

黒色火薬の燃焼特性(第2報)

— 燃焼速度特性 —

桑原卓雄

日本大学理工学部 〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1

Corresponding address: tkuwahara@aero.cst.nihon-u.ac.jp

2007年4月26日 受付 2008年1月15日 受理

要旨

黒色火薬は粒子の混合であり固体推進薬のように燃料が酸化剤表面を覆うことがなく粒子間に空隙が生じる。粒子間の空隙が燃焼速度に影響を及ぼしていることが考えられる。空隙率を大きくすると燃焼速度は増加する。黒色火薬の燃焼機構を明らかにしたところ、黒色火薬に含まれるSは主に反応に寄与して燃焼表面近傍気相からの熱量が増加し燃焼速度を増加している。黒色火薬に少量の水を混合することで燃焼速度が増加する。H₂Oは燃焼表面近傍気相の反応速度を増加している。

1. 緒言

黒色火薬は主に硝酸カリウム(KNO₃)、イオウ(S)、木炭(C)の粒子の混合であり粉薬として用いる。粉薬に点火して全面に燃え広がる時間は燃焼速度に反比例している。高温ガスの発生量は燃焼速度に比例し、燃焼速度の大きいものほど噴射ガスの速度が大きく周囲の広い空間に影響を及ぼす。黒色火薬の製造時に火薬に着火すると燃焼速度の大小により燃え広がり量、すなわち周辺の高温度部の領域が異なる。黒色火薬は主に三種の成分から成り立ち、これらの成分および組成比が燃焼速度に及ぼす効果は研究されてきている。木炭の種類や混合する添加物によって燃焼速度は変化する。黒色火薬の燃焼機構について明らかになっていない。本研究では粉薬内に微細熱電対を埋め込み燃焼表面近傍の温度分布を測定することで、燃焼表面における熱平衡により燃焼速度に影響する要因を明らかにすることを目的にする。

2. 燃焼速度の解析

黒色火薬の燃焼速度特性は研究されてきている¹⁾⁻⁵⁾。黒色火薬は金属と酸化剤の結晶の混合物でありパイロラントに属している。結晶状の酸化剤(KNO₃)に燃料の固体成分S(イオウ)とC(木炭)を混合した粒子の混合物である。黒色火薬の燃焼速度は推進薬の空隙率によって大きく変化してくる。黒色火薬は固体粒子の混合物であることから、粒子間に存在する空隙が燃焼速度に影響を及ぼしているものと考えられる。

燃焼表面における熱平衡は次の(1)式で表される。

$$r[\rho_p c_p (T_s - T_0) - \rho_p Q_s] = \lambda_g \phi_{s+} \quad (1)$$

ここで r :燃焼速度, ρ_p :推進薬密度, c_p :推進薬の比熱, T_s :表面温度, T_0 :初期温度(本研究では298 Kを用いる), λ_g :気相の熱伝導率, ϕ_{s+} :気相の温度傾斜である。固相に流入する熱量は気相から表面に流入する熱量と表面での発熱量によって決定する。この中で気相からの流入熱量は(1)式右辺の値で決定する。これらの熱量で固相の温度を初期温度 T_0 から分解温度 T_s に昇温する。この気相からの熱流の割合を η_g 、固相表面における熱の供給量の割合を η_s で表すと次のように求められる⁶⁾。

$$\eta_g = \frac{\lambda_g \phi_{s+}}{r \rho_p c_p (T_s - T_0)} \times 100 (\%) \quad (2)$$

$$\eta_s = \frac{r \rho_p Q_s}{r \rho_p c_p (T_s - T_0)} = \frac{Q_s}{c_p (T_s - T_0)} \times 100 (\%)$$

(2)式の η_g は燃焼速度に大きく影響を受ける。一方、 η_s は燃焼速度に無関係となり、 Q_s と T_s のみの関数となる。これらの関係式で表される黒色火薬の特性を解析する。

気相における反応は、燃焼表面近傍の次の反応モデルを用いて評価する^{7),8)}。

$$\begin{aligned} \omega_g Q_g &= 0 & 0 < x < x_i \\ \omega_g Q_g &= \varpi_g Q_g & x_i < x < x_f \\ \omega_g Q_g &= 0 & x_f < x \end{aligned} \quad (3)$$

ここで x は燃焼表面から気相への距離、 ω_g は気相の反応速度、 Q_g は気相における発熱量になる。反応が燃焼表面から x_f の位置から x_i の範囲で発生しているものとする。ここで

Table 1 Composition of black powder.

Propellant	(wt%)				
	KNO ₃	C	S	KNO ₃ / C	C / S
A	83	17	0	75 / 15	—
	75	15	10		
	66.4	13.6	20		
	62.3	12.7	25		
	54	11	35		
B	85	9	6	—	15 / 10
	80	12	8		
	75	15	10		
	70	18	12		
	60	24	16		
C	85	5	10	—	15 / 30
	80	6.67	13		
	70	10	20		
	60	13.3	26.7		
	55	15	30		
	50	16.7	33.3		

反応領域における平均反応速度は ω_g であらわした。(1)式の右辺は次のように表される。

$$\begin{aligned}\lambda_g \phi_{s+} &= \frac{\lambda_g}{\rho_g u_g c_g} \omega_g Q_g \\ &= \frac{\lambda_g}{\rho_p r c_g} \omega_g Q_g\end{aligned}\quad (4)$$

ここで ρ_g :ガスの密度, u_g :ガス速度, c_g :ガスの比熱である。また、質量保存則 $\rho_g u_g = \rho_p r$ を用いている。 ω_g はアレニウスの式を用いて次のように表現される。

$$\omega_g = z_g \exp(-E/RT) \quad (5)$$

ここで z_g :定数, E :活性化エネルギー, R :ガス定数, T :気相内の平均温度であり

$$T = \frac{T_g - T_s}{2} \quad (6)$$

で表される。また、 Q_g は

$$Q_g = c_g \rho_g (T_g - T_s) \quad (7)$$

となる。(7)式で温度以外に密度とガスの比熱が関連してくる。燃焼表面気相における反応速度への効果及び燃焼熱量の増加は(4)~(7)式を用いて評価できる。すなわち、(4)(5)式より表面近傍での反応速度の増加を判定できる。一方、燃焼熱の増加は(4)式及び(7)式より評価可能である。ここで反応に基づく燃焼熱の増加 η_q は理論計算で T_g を求め(8)式で算出する。

$$\eta_q = \frac{Q_g}{Q_{g0}} = \frac{c_g \rho_g (T_g - T_s)}{c_{g0} \rho_{g0} (T_{g0} - T_{s0})} \times 100 (\%) \quad (8)$$

さらに(4)(8)式を用いて反応速度の効果を求める。

$$\eta_r = \frac{\omega_g}{\omega_{g0}} = \frac{r \rho_g c_g \phi_{s+}}{(r \rho_g c_g \phi_{s+})_0 \eta_q} \times 100 (\%) \quad (9)$$

ここで添え字:0は基準値をあらわす。

3. 理論計算及び燃焼実験

SとH₂Oを混合したときの燃焼反応及び発熱量の効果について求めていく。(8)(9)式を用いて評価するため理論計算による断熱火炎温度を算出し、実験的に燃焼表面近傍での熱平衡(1)式の燃焼表面温度等のパラメータを求めた。実験に用いた組成をTable 1に示した。組成AはKNO₃/C = 75/15と一定にしてSの混合量を変え、組成B, CはC/S=15/10, 15/30と一定にしてKNO₃の混合量を変えた。

3.1 理論計算

黒色火薬にSとH₂Oを加えたときの断熱火炎温度及び組成を求めた。計算はNASA-CEA⁹⁾を用いて行った。ここで燃焼圧力は0.1 MP_aであり初期温度は298 Kとした。KNO₃/C = 75/15の割合で一定にしてSの混合量を変えたときの断熱火炎温度をFig. 1に示した。Sの混合量が3 wt%のときに断熱火炎温度は極大値をとる。また、酸化剤と燃料の比を変えるためにC/S = 15/10, 15/30と一定にしてKNO₃の混合量を変えたときの断熱火炎温度の計算結果をFig. 2に示した。C/S = 15/10のときには $\xi_S = 2$ wt%のときに極大値を取り、C/S = 15/30のときには $\xi_S = 11$ wt%のときに極大値をとることが得られた。

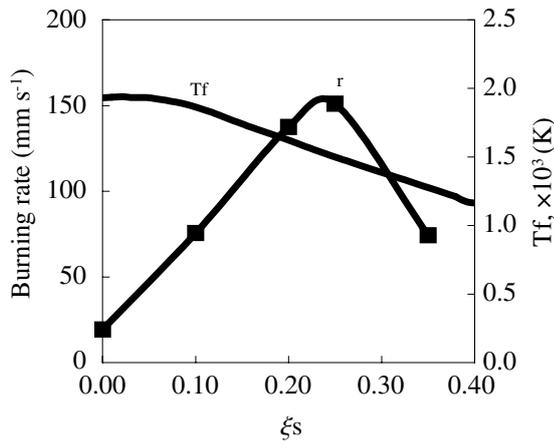


Fig. 1 Relationship between ξ_s and burning rate, temperature.

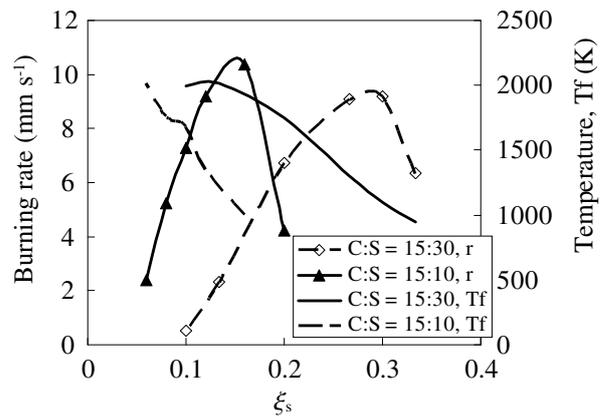


Fig. 2 Relationship between ξ_s and burning rate, temperature.

C/S = 15/30とSの混合量が多いところで断熱火炎温度が極大値を示すことは、理論計算の組成及びF. A. Williams⁵⁾らが示しているように、SがK₂Sとなることで一部酸化剤としての役割を果たしていることが考えられる。

3.2 燃焼速度

3.2.1 イオウの効果

イオウの混合量の燃焼速度に及ぼす効果を求めた。基準組成 (KNO₃/C/S = 75/15/10 wt%) のサンプルにKNO₃/Cの割合を一定にしてSの混合量をパラメータとした。次にC/Sの割合を一定にKNO₃の混合量をパラメータとした。サンプルは直径10 mmのステンレス製容器に入れて約1 MP_aで加圧して製造した。燃焼実験は大気圧下 (0.1 MP_a) で行った。このときの推進薬の長さは約10 mmとした。

3.2.2 H₂Oの効果

基準組成 (KNO₃/C/S = 75/15/10 wt%) のサンプルにH₂Oを添加した。黒色火薬の主要3成分にH₂Oがどのように作用するかを求めるために、KNO₃, C, Sに単独にH₂Oを添加して燃焼速度の変化を求めた。水分を加えた粉薬は加圧せずガラス容器に10 mmまで入れて測定した。

3.2.3 空隙の効果及びKNO₃粒子径の効果

黒色火薬の空隙と燃焼速度の相関を求めるため空隙率を変えて燃焼速度を測定した。推進薬は基準組成のKNO₃/C/S = 75/15/10 wt%であった。押し圧をパラメータに空隙率を調整した。空隙率Voidは試料の密度 ρ_e を測定し、理論密度 ρ との比の式(10)より求めた。

$$Void = \frac{\rho - \rho_e}{\rho} \times 100 \quad (10)$$

さらに空隙内のガスの効果を求めるために、Ar (アルゴン) 雰囲気中で加圧して試料を作成した。

KNO₃の粒子径の効果を求めるため粒子径を30 μ mのものと15 μ mのものを用いて燃焼速度を測定した。

3.3 燃焼表面近傍の温度分布

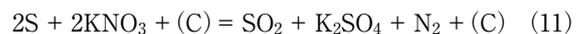
燃焼速度の支配因子を明らかにするために燃焼表面近傍の温度分布を測定した。熱電対は線径125 μ mのPt-Pt10%Rhを用いた。空気雰囲気、減圧下で測定した。 ξ_s の混合量を変えたとき大気圧における燃焼速度の変動が大きく温度傾斜を推定することが困難であった。減圧下で数点温度分布を測定して大気圧力の値を外挿した。表面における発熱量は大気圧力におけるDSCの値をもちいて評価した。DSCは昇温速度0.33 Ks⁻¹であり窒素雰囲気中で測定した¹⁰⁾⁻¹²⁾。

4. 実験結果および考察

4.1 燃焼速度

4.1.1 イオウの効果

イオウの混合量と燃焼速度との関係をFig. 1に示した。燃焼速度はSの混合量に比例し、Sの混合量 (ξ_s) が25 wt%の時に最大の150 mm s⁻¹を示した。さらにSの混合を増加すると燃焼速度は低下し、37 wt%で70 mm s⁻¹になった。分解反応する700 K近傍の低温でのSとKNO₃の反応は次の(11)式に基づき量論比は0.21である。すなわちSが21 wt%混合されるときに量論比となる。実験値のSが25 wt%と理論値の量論比に比較して4 wt%多いのは、Sが融解はじめる415 Kの低温で蒸発し反応せずに気相に放出されるものがあるためと考えられる。



このことからSの700 K近傍の低温における反応が燃焼速度を支配しているものと考えられる。C/Sの混合量を一定にし、Sの割合をパラメータに燃焼速度を測定し結果をFig. 2に示した。C/S = 15/10のときSの混合量が15 wt%のとき極大値10.7 mm s⁻¹を示す。このときには断熱火炎温度は1180 Kで極大値2020 Kを示していない。C/S = 15/30のときSが30 wt%で燃焼速度は極大値を示す。これはSが酸化剤として反応に参加しているためと考えられる。また、Fig. 1と比較して燃焼速度が小さいのは原材料の製造時期、保管期間が異なり含有される水分等が変化していることが一つの要因と考えられる。

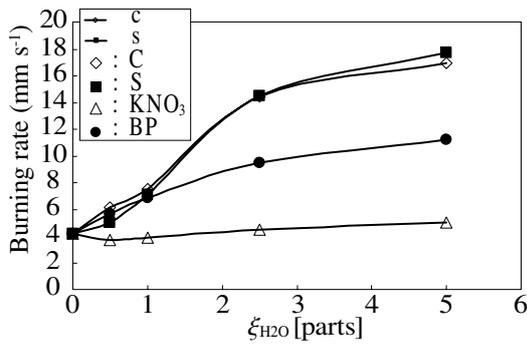


Fig. 3 Relationship between burning rate and ξ_{H_2O} .

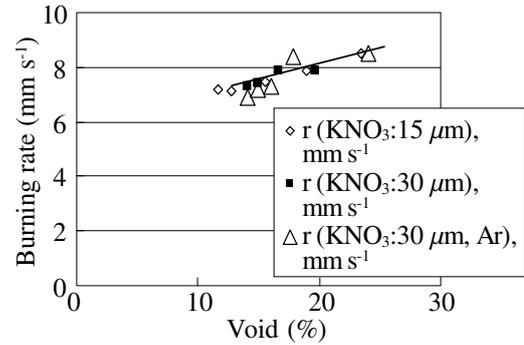


Fig. 4 Relationship between burning rate and void.

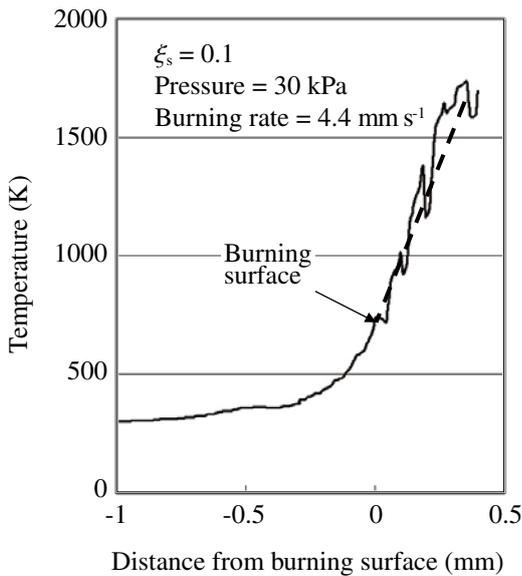


Fig. 5 Temperature history near burning surface.

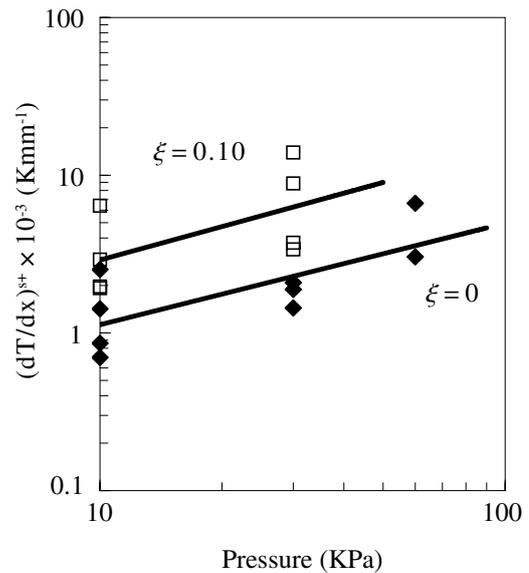


Fig. 6 Temperature gradient near burning surface.

Sの混合量によって T_g の変化が小さく、 T_s は一定であることから $(T_g - T_s)$ は一定で(7)式の Q_g は一定である。

4.1.2 H₂Oの効果

黒色火薬に水分を添加したときの燃焼速度とH₂Oの混合量の関係をFig. 3に示した。黒色火薬に水分を混合すると燃焼速度は増加する傾向にある。水分を5部(4.7 wt%)添加しても燃焼速度は増加している。KNO₃単独にH₂Oを加えると燃焼速度はほとんど変化していない。

4.1.3 空隙の効果及びKNO₃粒子径の効果

空隙率(Void)と空隙内のガスを空気からArに変えたときの燃焼速度との関係をFig. 4に示した。燃焼速度は空隙率の増加とともに増加し、雰囲気ガスを空気からArに変えても燃焼速度はほとんど変化しなかった。

KNO₃の粒子径を変えても燃焼速度は変化していない¹⁰⁾。KNO₃が燃焼表面で融解して液状となるため粒子の形状を維持できない。粒子の大きさに基づく拡散火炎が形成されないため、燃焼速度が粒子径の影響を受けないものと考えられる。

4.2 燃焼速度の支配因子

燃焼速度は燃焼表面における熱平衡の(1)式で決定する。イオウの含有率 $\xi_s = 0.10$ (10 wt%)の燃焼表面近傍の温度履歴をFig. 5に示した。燃焼圧力は30 kPaであり、燃焼速度は4.40 mm s⁻¹である。温度履歴測定における温度変動は燃焼状況そのものを表しており測定誤差ではない。温度上昇が不均一になる点を燃焼表面とし、その時の温度を燃焼表面温度 T_s と定義した。燃焼表面近傍の温度傾斜は、気相の温度上昇が緩やかになり温度が一定になる点と燃焼表面との傾きとした。過塩素酸アンモニウム系コンポジット推進薬と同様気相内において大きな温度変動が得られた。

(1)式における律速因子は T_s 、 Q_s 、 ϕ_{s+} である。表面温度 T_s はSを含有していないとき 800 ± 100 K、Sを10 wt%混合したとき 800 ± 200 Kと平均値は等しかった。燃焼表面の発熱量はDSCを用いて測定した。燃焼表面の発熱量はSを混合しないとき2160 kJ/kg、Sを10 wt%混合したとき2180 kJ/kgとほとんど変化しなかった。燃焼表面近傍の温度傾斜はFig. 6に示すようにSを混合することで急激に増加している。このことから表面気相における反応にSは作用していることが得られた。

同様にH₂Oを混合したときの燃焼速度の支配因子をTable 2に示した(大気圧力に外挿して求めた)。H₂Oを

Table 2 Parameter of Heat balance (contained H₂O).

Parameter	$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$	$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ parts
$\lambda_g \phi_{s+}$, Wm ⁻²	456.6	1173
T_s , K	662	761
Q_s , kJkg ⁻¹	339	465
ρ , kgm ⁻³	1000	1000
C_p , kJkg ⁻¹ K ⁻¹	1.23	1.23
Burning rate, mm s ⁻¹	4.2	11.2
η_g	24.3	18.4
η_s	75.7	81.6
$\eta_{g\text{H}_2\text{O}}$	1	0.8

5 wt%混合することで T_s , Q_s は増加する傾向にある。このとき T_s は約100 K増加し, Q_s は37%増加している。また, 燃焼表面気相の温度傾斜は2.6倍になっている。このように H₂O を添加すると燃焼速度は増加し気相の反応に大きく影響を及ぼしていることが得られた。

4.3 熱流入量

気相からの熱流入量の割合 η_g と η_s を求めて Table 2 に示した。ここで熱流入量は (2) 式を用いて算出した。H₂O の混合量を増加することで気相における温度傾斜は急激に増加していることが得られた。H₂O の混合量を増加することによって気相からの熱移動量 η_g は減少する傾向にあり約18~24%であった。燃焼表面における熱移動は主に表面における発熱が支配していることが得られた。表面における発熱量は燃焼速度に比例して大きくなっておりこの燃焼表面における発熱量が大きく影響しているものと考えられる。

(3) 式を用いた気相の役割を求めると, H₂O を混合したときは $\eta_{g\text{H}_2\text{O}}$ が1より小さい。このことから気相からの流入熱量の割合には影響を及ぼしていない。

4.4 反応速度, 燃焼熱量の効果

燃焼速度および燃焼表面における各物性値から (8), (9) 式を用いて H₂O の発熱量の効果および反応速度への効果について検討する。計算結果を Table 3 に示した。

気相における燃焼熱量 η_q は H₂O を混合すると減少している。このことより H₂O は反応に参加せずヒートシンクとして熱を奪っているものと考えられる。一方反応速度への効果を評価する η_r は H₂O を添加することで増加している。このことより H₂O は気相で反応速度を増加し燃焼速度を増加しているものと考えられる。

5. 結論

黒色火薬に含まれる S は主に反応に寄与して燃焼表面近傍気相からの熱の移動量を増加させている。H₂O は燃焼表面近傍気相の反応速度を増加させている。

尚本研究は日本大学理工学部修士阿部博輝, 竹内司君と行ったものである。火薬の原料は細谷火工(株)より提供を受けたものです。ここに感謝いたします。

Table 3 Catalytic or reactive effects (contained H₂O).

Parameter	$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$	$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ parts
r , mm s ⁻¹ (0.1 MPa)	4.2	11.2
C_g , kJkg ⁻¹ K ⁻¹	5.5	4.1
ρ_p , kgm ⁻³	1000	1000
ρ_g , kgm ⁻³	0.42	0.43
T_s , K	662	761
T_g , K	1682	1537
Q_g , kJm ⁻³	2356	2193
Φ_{s+} , Km ⁻¹	3.97×10^5	1.02×10^6
η_q	1	0.90
η_r	1	5.5

References

- 1) T. Shimizu, "Studies on Firefly Combustions (Aluminum Charcoal Type)," Pyrotechnica XII June 1988, pp. 7-18.
- 2) T. Shimizu, Pyrotechnic Chemistry, J. of Pyrotechnics, INC. 2004, pp. 2. 1-2. 38.
- 3) T. Hikita, "Combustion Characteristics and Theoretical Calculation of Black Powder," J. of the Industrial Explosives Society, Japan Vol. 10, No. 1, 1949, pp. 10-16.
- 4) S. Hatanaka, "Black Powder for Fireworks," Japan Explosives Society, Vo. 11, No. 1, 2001, pp. 2-9.
- 5) F. A. Williams, "Observations on Burning and Flame-Spread of Black Powder," AIAA J. Vol. 14, No. 5, 1976, pp. 643-673.
- 6) H. Habu and K. Hori, "The burning rate characteristics of magnalium (Mg / Al) -AP based solid propellant," Japan Explosive Society Sci. Tech. Energetic Materials Vol. 67, No. 6, pp. 187-192, 2006.
- 7) N. Kubota, "Rocket combustion," Nikkan Kogyo Press, 1995.
- 8) N. Kubota, "Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion," Wiley-VCH, 2002.
- 9) S. Gordon and J. B. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA RP-1311, 1994.
- 10) T. Kuwahara, "Combustion characteristics of black powder I," Japan Explosive Society Sci. Tech. Energetic Materials.
- 11) H. Abe, M. Tanabe, and T. Kuwahara, "Behavior of Sulfur in Pyrolant for Micro Rocket Motor," AIAA Paper 2004-3725.
- 12) T. Takeuchi, M. Tanabe, and T. Kuwahara, "The Combustion Characteristics of Black Powder," 33th IPS pp. 363-378, 2006.

Combustion characteristics of black powder (II)

– Burning rate characteristics –

Takuo Kuwahara

Black powder composed of particles of potassium nitrate, carbon, and sulfur. There is no binder to cover particles like composite propellants. There are some gaps and these gaps may be to affect the burning rate. The burning rate increased with increasing volume of gap in black powder. The object of this study was obtained the burning mechanism of black powder. Sulfur in the black powder increased the reaction rate and increased the temperature gradient near the burning surface. Adding H₂O to black powder, the burning rate increased. The reaction rate in gas phase with H₂O increases.

Keywords: Black powder, Burning rate, Sulfur, Reaction.

Nihon University CST, 7-24-1 Narashinodai, Funabashi, Chiba 274-8501, JAPAN
Corresponding address: tkuwahara@aero.cst.nihon-u.ac.jp