

# 黒色火薬の燃焼特性(第1報)

## — 着火特性 —

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

E-mail: tkuwahara@aero.cst.nihon-u.ac.jp

2007年4月9日 受付 2007年8月20日 受理

### 要旨

黒色火薬は結晶状の硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) と木炭 (C) とイオウ (S) を混合したものである。パイロラントの一種であり衝撃、摩擦等により着火しやすい。水を混合して用いることが多い。黒色火薬に含まれるイオウと水分に着目して着火特性に及ぼす効果を求めた。着火遅れ時間は火薬を昇温する物理的遅れ時間と化学反応に基づく化学的遅れ時間に大きく分けられる。黒色火薬にSを12 wt%以上混合すると化学的遅れ時間は物理的遅れ時間より大きくなり、着火遅れ時間はSを15 wt%混合したとき最小値を取る。水を混合したとき、黒色火薬の着火遅れ時間は主に物理的遅れ時間が支配し、安全性を図るには黒色火薬を集中的に加熱せず放熱させることが必要である。

### 1. 緒言

黒色火薬は実用化されて永い年月を経ている。ガス発生量が多いことから、ガスの力を利用して、種々の小型機械のエネルギー源として広く使われてきている。黒色火薬は硝石、イオウ、木炭が主成分であり、木炭は酸素と結合することで多量のガスを発生する。黒色火薬の反応特性、着火特性、燃焼特性の研究は広く行われてきた<sup>1)-7)</sup>。また、黒色火薬は少量扱限りでは爆轟しにくい。このことから煙火の原料としても一般に用いられてきている。身近なところでは小さな線香花火から、大きな打ち上げ花火などに使用されている。黒色火薬は固体混合物のパイロラントの一種である。混合時固体同士が接触するため慎重に製造しないと事故につながることから、当該物質の取り扱いの安全性に関連する黒色火薬の着火特性について検討した。

### 2. 物理的遅れ時間と化学的遅れ時間

黒色火薬は空気中において発火しやすいことは知られている。空気中の酸素と反応することで着火を促進している。また、真空雰囲気では着火しないことが明らかになっている。このように着火は雰囲気ガスの状態に影響をうける。黒色火薬の着火は粉体を加熱することで黒色火薬の温度を反応温度まで昇温させ ( $\tau_p$ )、表面より発生した反応性の高いガスにより着火にいたる ( $\tau_c$ )。着火時は急激な分解を伴い輝炎が発生する。よって着火遅れ時間  $\tau_{ig}$  は次の式で与えられる。

$$\tau_{ig} = \tau_p + \tau_c \quad (1)$$

ここで  $\tau_p$ : 物理的遅れ時間,  $\tau_c$ : 化学的遅れ時間である。黒色火薬は加熱時ガスが発生しても加熱源を取り去ると着火しない。そこで物理的遅れ時間に着火に至るガスの発生時間を加算する必要がある。

#### 2.1 物理的着火遅れ時間

物理的遅れ時間  $\tau_p$  は着火に到る反応性ガスを発生するまで表面温度を増加する黒色火薬の昇温時間である。Sは約415 Kで融解し沸点は718 Kである。熱分析結果からSの融解とともにSの重量は徐々に減少しており<sup>8)</sup>、一部蒸発していることが考えられる。このまま気相に蒸発してしまうと着火には寄与しないことになる。しかし、Sの存在で着火遅れ時間を短くすることが知られている<sup>8)</sup>。これらのことから、物理的な遅れ時間は

$$\tau_p = \sum_{i=1}^n \tau_i \quad (2)$$

ここで、 $n = 3$ であり、 $\tau_1$ は $\text{KNO}_3$ とCとが反応温度まで昇温する時間、 $\tau_2$ はSの融解および蒸発に要する時間を意味し、 $\tau_3$ は $\text{KNO}_3$ が融解し分解に要する時間である。

黒色火薬の着火温度までの昇温時間  $\tau_1$  は次の式で与えられる。各成分の粒子径を球体と仮定した。球体の自然対流中における熱伝達の式を当てはめて算出可能である。ここで球体としての平均粒径  $\bar{D}$  は体積を表面積で除して求める<sup>9)</sup>。

$$\bar{D} = \frac{V}{A} = \frac{\frac{\pi}{6} D^3}{\pi D^2} = \frac{D}{6} \quad (3)$$

$$T = T_a - (T_a - T_0) \exp\left(-\frac{hA}{\rho c_p V} t\right) \quad (4)$$

ここで  $T$  は黒色火薬の表面温度,  $T_a$  は炉内温度,  $T_0$  は初期温度である。  $\rho$ : 黒色火薬の密度,  $c_p$ : 黒色火薬の比熱,  $h$ : 気相からの熱伝達率でこのときの  $Nu$  (ヌセルト数) は 2 に等しい, ゆえに  $h = 2 \times \lambda / D$  ここで  $\lambda$ : 空気熱伝導率である。  $V$ : 黒色火薬の体積,  $A$ : 表面積,  $t$ : 時間である。ここで表面温度  $T$  が周囲温度  $T_a$  の 90 % 以上に達する  $(T_a - T) / (T_a - T_0) < 0.1$  に相当する無次元時間  $3 = (hA / \rho c_p V) t$  を用いると,

$$\tau_1 = 3 \times \frac{\rho c_p V}{hA} = \frac{1}{4\lambda} \times \rho c_p D^2 \quad (5)$$

として表される。

S の融解温度が低いことから S がすべて融解し, 蒸発するものと考えることができる。S の融解潜熱は  $53.6 \text{ J g}^{-1}$ , 蒸発潜熱は  $300 \text{ J g}^{-1}$  である。いま黒色火薬の平均比熱を  $c_p = 1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とすると,

$$\Delta T \times c_p = (53.6 + 300) \eta_s \quad (6)$$

ここで,  $\eta_s$  は黒色火薬中の S の割合で 0.1 であり,  $\Delta T = 353.6 / c_p \times \eta_s = 35.4$  となる。この温度  $\Delta T$  を (4) 式に代入することで  $\tau_2$  が得られる。

$$\tau_2 = \frac{\Delta T}{(T_a - T_0)} \exp\left(\frac{-hA}{\rho c_p V}\right) \quad (7)$$

$\text{KNO}_3$  の融解, および分解に要する時間が  $\tau_3$  であるが, 熱分解特性より求められた融解潜熱は  $61.2 \text{ J g}^{-1}$  である<sup>8)</sup>。S の昇華に要する時間  $\tau_2$  と大差ない。すなわち

$$\tau_2 \approx \tau_3 \quad (8)$$

である。  $\tau_1 \sim \tau_3$  を求めて, Table 1 に示す。ここで  $T_a$  は 1000 K である。

表面温度が分解温度に達すると分解し表面は後退する。それとともに表面温度は増加して発生ガスの反応速度が大きく着火にいたる。すなわちこの反応性の高いガスを発生するまでの時間  $\tau_4$  を加えたものを, 補正物理的な遅れ時間と称する ( $\tau_{pp}$ )。

$$\tau_{pp} = \tau_p + \tau_4$$

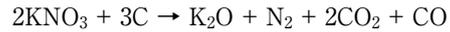
この時間内では着火が起こらない。ゆえに補正された物理的遅れ時間  $\tau_{pp}$  は最小着火遅れ時間に等しい。

Table 1 Physical ignition delay time.

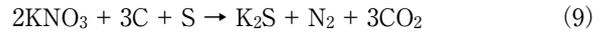
Physical ignition delay time	Time (ms)
$\tau_1$	4.5
$\tau_2$	0.45
$\tau_3$	0.45

## 2.2 化学的遅れ時間

化学反応は<sup>3)</sup>



となり, S が反応に加わると,



となる。イオウ (S) はカリウム (K) と反応することで酸化剤として作用する。S が多量に捕獲されている場合には余分な S は燃料として反応に加わるか, S のまま気相に放出される。化学反応に基づく着火遅れ時間がおおきく分散するのはこの反応が一定の時間で行われないためと考えられる。分解温度に達すると反応性ガスは発生している。化学的遅れ時間は着火にいたる温度のガスが発生して輝炎が発生するまでの時間である<sup>10), 11)</sup>。(1) 式より化学的遅れ時間は着火遅れ時間より, 物理的な遅れ時間を差し引いて求める。(1) 式は次のように補正される。

$$\tau_c = \tau_{ig} - \tau_{pp} \quad (10)$$

補正された  $\tau_c$  が求められる。ここで  $\tau_c$  は化学反応に基づくものであり

$$\tau_c = Zg \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right) \quad (11)$$

で与えられる。ここで  $Zg$ : 衝突頻度因子,  $E$ : 活性化エネルギー,  $T_g$ : ガス温度である。発生したガス温度  $T_g$  が大きいほど  $\tau_c$  は小さくなる。

## 3. 実験方法

黒色火薬に含まれているイオウが反応に寄与し反応を促進していることが得られている<sup>8), 12)</sup>。成分中の木炭が蒸発するイオウ分子を捕獲して  $\text{KNO}_3$  が分解反応に C とともに参加していることが考えられる。この一つの理由として S の融点が 415 K と着火温度に比較して低温であること, また分子量が  $32 \text{ kg kmol}^{-1}$  と比較的大きく蒸発した時反応していない木炭に吸収されやすい。S と同じように  $\text{H}_2\text{O}$  の融点はイオウに比較して低く, 分子量も  $18 \text{ kg kmol}^{-1}$  と小さい。

### 3.1 分解特性

黒色火薬の分解特性を DTA, TG を用いて測定した。昇温速度  $0.17 \text{ K s}^{-1}$ , 窒素雰囲気, 圧力 0.1 MPa で行った。試料は 1~数 mg であった。試料を入れた容器はステンレス製である。黒色火薬は  $\text{KNO}_3 / \text{C} / \text{S}$  で C / S の混合比を 3/2 と一定にして  $\text{KNO}_3$  の割合を変えた。水分を添加する黒色火薬の基本組成は  $\text{KNO}_3 / \text{C} / \text{S} = 75 / 15 / 10 \text{ wt}\%$  であった。水分量は 0, 0.5, 1, 2, 5 部外割で混合して求めた。

### 3.2 着火遅れ時間の測定

着火実験に用いた炉は内径 100 mm, 深さ 120 mm の大きさで温度は 1023 K まであげることが可能である。数 mg の試料を温度一定の炉内に落下させ, 落下してから火炎の発生する時間を求めた。試料は  $\text{S} / \text{C} = 10 / 15$  と一定にして  $\text{KNO}_3$  の混合量を変えた。試料はあらかじめ数 g を容器内で十分混合し実験に用いた。実験は各 10 回行い平均時間を着火遅れ時間 ( $\tau_{ig}$ ) として求めた。落下してから着火するまで

の時間を高速度カメラ (600コマ/s) で測定した。水分を混合する時にはあらかじめ混合する原料を用意して十分混合してから他の原料を混合した。水分が空气中に逃げないように製造するとともに着火遅れ時間を測定した。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 黒色火薬の分解特性

$\text{KNO}_3 / \text{C}$  の混合物では 610 K 近傍で  $\text{KNO}_3$  の吸熱ピークは現れ 700 K で発熱し、717 K で吸熱し 733 K に発熱ピークが発生している。S の含有量が  $\xi_s = 10 \text{ wt}\%$  のとき黒色火薬の熱分析を TG (熱天秤) / DTA (示差熱分析計) を用いて求め Fig. 1.1 に示した。低温の 415 K で S が融解し、蒸発をはじめさらに温度が増加して 610 K に達すると  $\text{KNO}_3$  の融解に基づく吸熱ピークが現れ 733 K に発熱ピークが現れている。さらにイオウを 25 wt% 混合すると  $\text{KNO}_3$  の明確な吸熱ピークは消え 705 K に発熱ピークが発生している。705 K に現れている発熱ピークは  $\text{KNO}_3$  と C の反応に基づくものである。 $\text{KNO}_3 / \text{C} = 75 / 15$  (混合比) と一定にして S の混合量を増加していくと、発熱ピーク温度は幾分低下している。S が反応すること及び  $\text{KNO}_3 / \text{C}$  の絶対量が少なくなることで混合火薬の発熱量が減少したものと考えられる。

熱天秤 (TG) で重量減少を求めた。 $\text{KNO}_3 / \text{C}$  の混合物の重量減少は 1 段でおこなわれ 700 K を超えていた。S を添加したものの重量減少は 2 段に分かれており、1 段目は S の蒸発に基づくもので 450 K から減少し、2 段目は 650 K から始まり黒色火薬の反応に基づくものと考えられる。S が 10 wt% の時にはほぼ 9.8 wt% の重量減少が観察され、ほとんどの S が蒸気として気相に拡散している。一方、S を 25 wt% 混合すると、重量の減少量は 20.8 wt% と S の一部は反応して残渣として残っていることが得られた。融解した S は蒸発するのみでなく  $\text{KNO}_3$  と反応して  $\text{O}_2$  を発生し C が反応しやすい状態を構成している。

水分を添加したときの DSC の結果を Fig. 1.2 に示す。このとき組成は  $\text{KNO}_3 / \text{C} / \text{S} = 75 / 15 / 10 \text{ wt}\%$  である。373 K で水分が蒸発することによる吸熱が発生している。450 K 近傍の S の融解に基づく吸熱および 610 K 近傍の  $\text{KNO}_3$  の融解に基づく吸熱は明確に現れていない。630 K に  $\text{KNO}_3 / \text{S}$  の反応に基づく発熱ピークが現れ、さらに温度の上昇とともに 690 K 近傍に木炭の発熱反応が起こっている。木炭に含まれている水分の量を TG より測定したところ約 5 wt% 混合されていることが得られた。このことから  $\text{H}_2\text{O}$  を添加していない黒色火薬も  $\text{H}_2\text{O}$  の吸熱が現れていた。木炭は購入したものをそのまま用いており乾燥等の処理はしていない。低温での S、 $\text{H}_2\text{O}$  の融解蒸発が起こってから高温で  $\text{KNO}_3$  と S、木炭の反応が発生している。

##### 4.2 着火特性

###### (1) イオウの効果

着火遅れ時間と炉内温度の関係を Fig. 2 に示した。炉内の雰囲気は空気であり、試料周辺に酸化剤が存在する。S の混合量は 8, 12, 16, 20 wt% と変化した。炉の設定温度を高くすることによって着火遅れ時間は減少する傾向にある。炉の温度が 700 K を超えると着火遅れ時間は 1 s 以下に

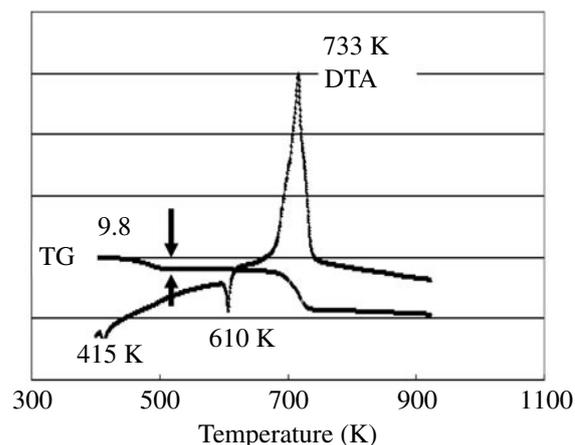


Fig. 1.1 Thermal decomposition characteristics with S.

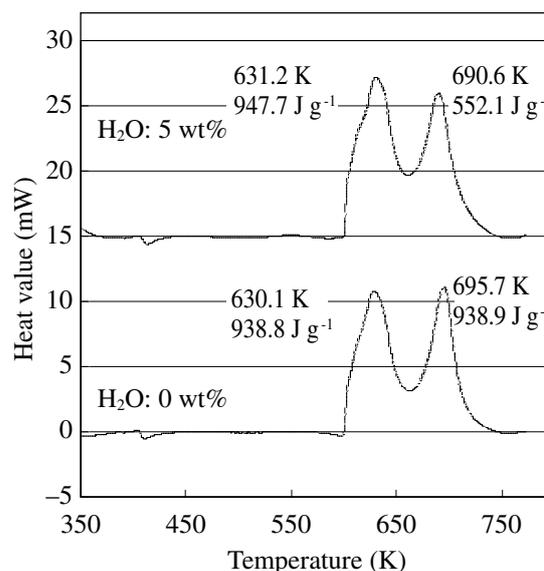


Fig. 1.2 Thermal decomposition characteristics with  $\text{H}_2\text{O}$ .

なり 750 K を超えると減少量は小さくなっている。S の混合量を増加すると着火遅れ時間は減少しているが大きな変化はない。

イオウの混合量が着火遅れ時間に及ぼす効果を求めるため横軸に S の混合量を縦軸に着火遅れ時間を Fig. 3 に示した。炉内温度は 773 K と一定にした。S の混合量を増加することで着火遅れ時間は短くなっている。S の混合量が 12 wt% のときに着火遅れ時間は最小になっている。これは熱分解特性で考察したように S がすべて木炭に捕獲されているのではないこと、さらに S は触媒としての作用ではなく反応に寄与しているためと考えられる。断熱火炎温度が最大のときの S の混合量は 2 wt% で、このとき着火遅れ時間が最小値となっていない。このことから、 $\text{KNO}_3 / \text{C}$  の反応に S が大きく関与しているものと考えられる。

###### (2) 水分の効果

黒色火薬に水分を混合した時の着火遅れ時間と炉内温度の関連を Fig. 4 に示した。このときの組成は  $\text{KNO}_3 / \text{C} / \text{S} = 75 / 15 / 10 \text{ wt}\%$  である。炉内温度の増加とともに着火遅れ時間は短くなっている。水分を 0.5~5 部添加しても同様の関係を示している。これは黒色火薬の表面温度の増加に炉内温度の効果が大きく作用しているためと考えられる。

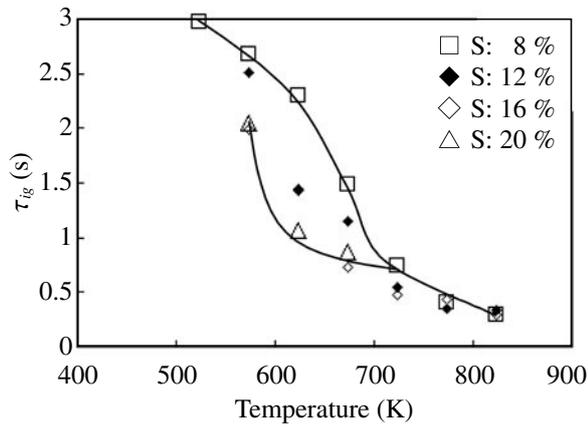


Fig. 2 Relationship between ignition characteristics and temperature.

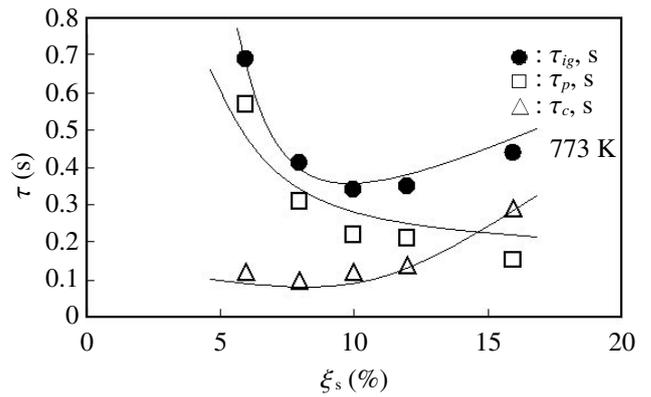


Fig. 3 Relationship between ignition characteristics and  $\xi_s$ .

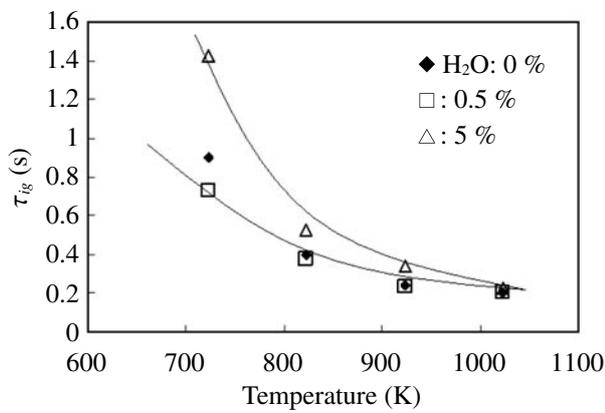


Fig. 4 Relationship between  $\tau_{ig}$  and  $T$ .

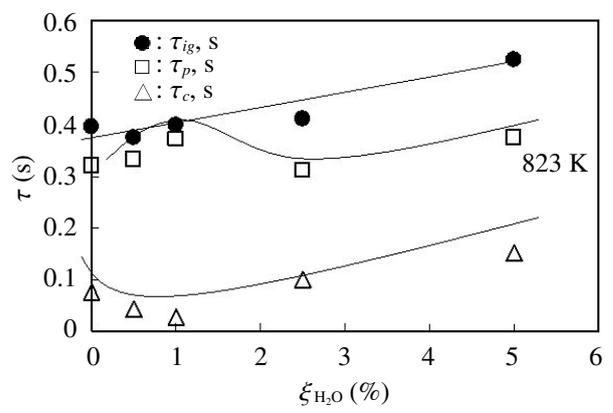


Fig. 5 Relationship between  $\tau$  and  $\xi_{H_2O}$ .

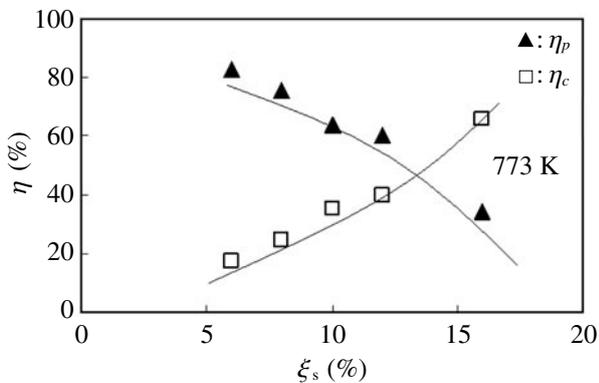


Fig. 6 Relationship between  $\eta$  and  $\xi_s$ .

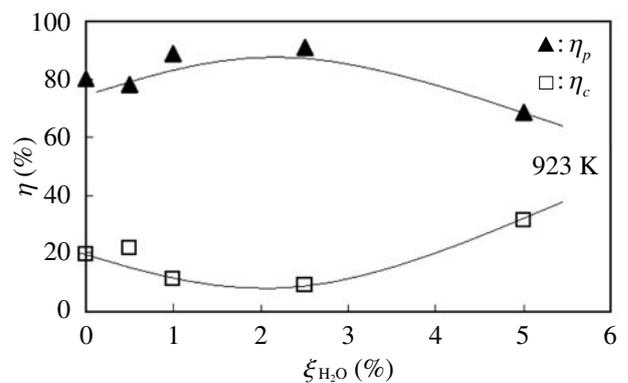


Fig. 7 Relationship between  $\eta$  and  $\xi_{H_2O}$ .

水分の量と着火遅れ時間の関連を Fig. 5 に示した。炉の温度は 823 K と一定にした。水分を 0.5 部混合した時に最も着火遅れ時間は短くなる。さらに水分を 0.5 部以上混合すると着火遅れ時間は大きくなる傾向を示している。水分を少量混合することで着火遅れ時間は大きく影響を受けることが得られた。H<sub>2</sub>O は S と同様木炭に吸着されて作用していることが考えられる。

#### 4.3 物理的遅れ時間と化学的遅れ時間

着火遅れ時間を物理的遅れ時間と、化学的遅れ時間に分類して、着火遅れ時間が S および H<sub>2</sub>O を混合することで変化する原因を検討した。ここで物理的遅れ時間は最小着火

遅れ時間  $\tau_{pp}$  である。炉内温度 773 K のときの物理的遅れ時間と S の混合量の関係を Fig. 3 に示した。S を混合すると物理的遅れ時間は急激に減少し S が 12 wt% になると物理的遅れ時間と、化学的遅れ時間はほぼ等しくなっている。さらに S を増加すると化学的遅れ時間は物理的遅れ時間より大きくなっている。

同じく H<sub>2</sub>O の効果を求めるため H<sub>2</sub>O と物理的着火遅れ時間の関係を Fig. 5 に示した。このときの炉内温度は 823 K である。H<sub>2</sub>O の混合により物理的遅れ時間は変化していない。H<sub>2</sub>O は物理的遅れ時間に影響を及ぼしていないことが得られた。このことから、H<sub>2</sub>O は着火遅れ時間の化学的遅れ時間に影響していることが考えられる。

#### 4.4 着火遅れ時間の律速段階

物理的および化学的遅れ時間が全着火遅れ時間に占める割合を明確にする。化学的遅れ時間の割合 $\eta_c$ と物理的遅れ時間の割合 $\eta_p$ を次のように定義する。

$$\left. \begin{aligned} \eta_c &= \frac{\tau_c}{\tau_{ig}} \times 100 \quad (\%) \\ \eta_p &= \frac{\tau_{pp}}{\tau_{ig}} \times 100 \quad (\%) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

これらの値を求めて着火遅れ時間を律速している条件を明らかにする。 $\eta_c$ と $\eta_p$ とSの混合量の関係をFig. 6に示した。Sの混合量が少ないときには物理的遅れ時間 $\eta_p$ は50%以上を占めており、着火にいたる物理的遅れ時間が着火を支配していることが得られた。さらに $\xi_s$ が13 wt%をこえると化学的遅れ時間は物理的遅れ時間より大きく化学反応に影響を与えていることが得られた。

同様にH<sub>2</sub>Oを横軸に $\eta_c$ と $\eta_p$ を縦軸にFig. 7に示した。水分を混合することで着火遅れ時間は変化しているが、物理的遅れ時間が70%を占めている。物理的な遅れ時間が大勢を占めているが、H<sub>2</sub>Oを0.5~1部混合した時には化学的遅れ時間の占める割合が低下する傾向を示している。このように黒色火薬の着火遅れ時間は物理的遅れ時間が支配していることが得られた。安全性を図るためには黒色火薬の温度を上げない、すなわち着火に到るように加熱(摩擦・静電気・衝撃等)しないことが必要である。

#### 5. 結論

- (1) 黒色火薬にSを12 wt%以上混合すると化学的遅れ時間に影響し着火遅れ時間は短くなり、着火遅れ時間はSが15 wt%以上で最小値を取る。
- (2) 黒色火薬にH<sub>2</sub>Oを混合すると、着火遅れ時間は低下し、H<sub>2</sub>Oを0.5部添加したとき最小値を示した。
- (3) 黒色火薬の着火遅れ時間は主に物理的遅れ時間が支配し、安全性を図るには黒色火薬を集中的に加熱せず放熱することが必要である。

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。また、熱分析装置は日油技研工業(株)のものを借用したものです。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) T. Shimizu, Pyrotechnica XII, pp. 7-18 (1988).
- 2) T. Shimizu, "Pyrotechnic Chemistry", 38, 2.1 (2004), J. of Pyrotechnics, INC.
- 3) T. Hikita, J. the Industrial Explosives Society (Sci. Tech. Energetic Materials) 10, 10 (1949).
- 4) S. Hatanaka, EXPLOSION, 11, 2 (2001).
- 5) F. A. Williams, AIAA J. 14, 643 (1976).
- 6) G. Hussain and G. J. Rees, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 15, 43 (1990).
- 7) G. Hussain and G. J. Rees, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 16, 6 (1991).
- 8) H. Abe, M. Tanabe, and T. Kuwahara, AIAA Paper 2004-3725.
- 9) M. Shoji, "Heat transfer engineering", pp. 64-66 (2001), Tokyo University Press.
- 10) N. Kubota, "Rocket Combustion", 216 (1995), Nikkan Kogyo Press.
- 11) N. Kubota, "Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion", 370 (2007), Wiley-VCH.
- 12) T. Takeuchi, M. Tanabe, and T. Kuwahara, 33th IPS, pp. 363-378 (2006), International Pyrotechnics Society, Fort Collins.

---



---

## Combustion characteristics of black powder (I) – Ignition characteristics –

Takuo Kuwahara

Black powder contained potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>), carbon (C), and sulfur (S). This kind of powder is one of the pyrolants, and it is easy to ignite by shock and friction. Usually we add water (H<sub>2</sub>O) to decrease this high sensitivity. In this study we obtained to affect S and H<sub>2</sub>O to ignition characteristics of black powder. Ignition delay time divided into two terms, one is physical ignition delay time and second is chemical one. Ignition delay time decreased with increasing S at ratio of C/S = 15/10. Chemical delay time became larger than physical one over S = 12 wt% and reached minimum ignition delay time at S = 15 wt%. At H<sub>2</sub>O added physical ignition delay time was larger than chemical one, so it is important not to heat black powder partially and not accumulate energy in it.

**Keywords:** Black powder, Ignition, Chemical delay, Physical delay.

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