

臭素酸カリウム-アルミニウム-ジニトロトルエンの反応

吉永俊一*・松本 勝*・永石俊幸*

コンクリート破砕薬の一連の研究として、種々の混合系について反応機構、化学反応と破砕効果との関連性等について報告してきた。今回はすでに報告したクロム酸鉛、アルミニウム、ジニトロトルエン混合系の酸化剤、クロム酸鉛を臭素酸カリウムにおきかえ、臭素酸カリウム、アルミニウム、ジニトロトルエン混合系について、同目的で検討し、つぎのような結論をえた。

開放系において、臭素酸カリウム：アルミニウム：ジニトロトルエン=3：2：5（重量比）の混合比の場合は、290℃付近の1段の反応で進行する。すなわち

- 1) ジニトロトルエンが分解燃焼反応し多量のガス発生
- 2) 臭素酸カリウムが分解しジニトロトルエン、アルミニウムに酸化剤として反応
- 3) アルミニウムは、それ自身の反応で温度上昇

以上3つの反応が1段でおこなわれる。

他の混合系では2段で反応が進行する。すなわち1段目の290℃付近でジニトロトルエンの一部が分解し、2段目の360～370℃付近で未分解のジニトロトルエンの分解と上述の2)、3)の反応がおこなわれる。しかし密閉系では260～280℃付近で、いずれの混合系も1段で、上述の3つの反応が急激に進行する。化学反応と破砕効果の関連は特にクロム酸鉛添加の場合と変りがなく、まずジニトロトルエンが臭素酸カリの存在下で分解燃焼し、多量のガスを発生するとともに、系の温度が上昇し、添加したアルミニウムの酸化反応がおこる。この反応により系がさらに温度上昇をきたし、密閉されたガスは膨張して、破砕効果を示すものと考えられる。

1. 緒言

コンクリート破砕薬の一連の研究として^{1)~3)}、種々の混合系について検討してきたが、今回は臭素酸カリウム（以下 KBrO_3 ）、アルミニウム（以下 Al ）、ジニトロトルエン（以下 DNT ）の3成分混合系を選び、混合系の化学反応と破砕効果の関連性について検討した。

特に酸化剤、 KBrO_3 の反応性について、すでに報告した¹⁾クロム酸鉛（以下 PbCrO_4 ）との差異に注目して検討した。

2. 実験

実験は前報と同一の方法でおこなった。試料 Al と DNT については同一のもの、すなわち、 Al は X 線回折の結果、酸化アルミニウム（以下 Al_2O_3 ）等の不純物の検出されないもの、 DNT については、2,4-DNT を用いた。

KBrO_3 については JIS K 8530 のチオ硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶液滴定法により純度を求め、

純度 98.67 wt% のものを使用した。

3. 結果および考察

3.1 KBrO_3 , Al , DNT 単体の熱変化

Fig.1 に KBrO_3 , Al , DNT の空気中における昇温速度 10℃/min の DTA, TG を示す。

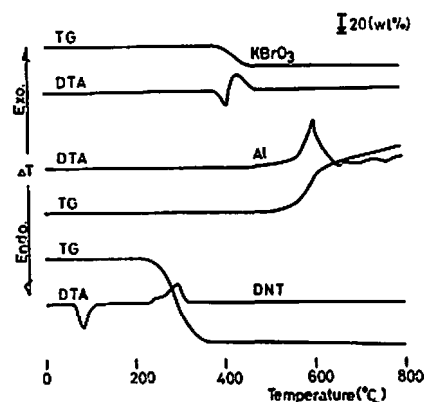


Fig. 1 DTA and TG curves of KBrO_3 , Al and DNT in the air.

昭和53年11月30日 受理

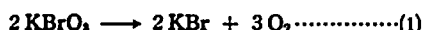
*九州産業大学・工学部・工業化学教室 福岡市東区松香台2-327

Al, DNT 単体の熱変化については、すでに前報¹⁾で詳述しているのでここでは簡単に述べる。

3.1.1 KBrO₃

KBrO₃ の DTA は 410°C 付近の吸熱ピークとその後の 420°C 付近に発熱ピークが認められる。

一方 TG では 400°C 付近から重量減少が認められ、480°C で 26.8wt% の重量減少を示す。文献と照合し、DTA の 410°C 付近の吸熱ピークは KBrO₃ の融点、420°C 付近の発熱ピークは KBrO₃ の分解と考えられる。TG の重量減少がつぎに示す(1)式に従うものとして計算すると 27wt% で実験値とほぼ一致する。よって反応式は(1)式で示されるものと考えられる。



さらに DTA の 420°C 付近の発熱ピークを明確にする目的で X 線分析と O₂ ガスの発生温度および発生量を測定した。

X 線分析は DTA の 420°C 付近の発熱ピークの前後、350°C と 500°C で行ない、350°C で KBrO₃²⁾、500°C で KBr のピークが認められた。O₂ ガスの発生温度、発生量はガスビュレット法によって測定した。その結果、発生温度は 400°C、発生量は(1)式から O₂ ガス発生量を計算によって求めた量に対して、600°C で 98vol% が測定された。

以上の結果から、KBrO₃ は(1)式に従って DTA の 420°C 付近の発熱ピークで KBr に分解し、O₂ ガスを発生することが判明した。

3.1.2 Al

Al の DTA は 500°C 付近から徐々に発熱ピークが認められ 600°C でピークの頂点を示し、また 650°C 付近に吸熱ピークが認められる。一方 TG は 500°C 付近から徐々に重量増加が認められ、750°C で 65wt% の重量増加を示す。DTA の発熱ピークの完了後、X 線分析で Al₂O₃ が認められるところから、この発熱ピークは Al の酸化反応で(2)式の反応で示される。



しかし上述の反応が完全に生起していると考えると、計算では 89wt% の重量増加になるが、実験では 65wt% で、その差 24wt% は Al の表面のみが酸化されて Al₂O₃ の酸化被膜をつくり、酸化反応が Al の内部までおこなわれていないことによる。すなわち未反応の Al の重量であると考えられる。また 650°C 付近の吸熱ピークは文献と照合の結果、未酸化の融点と考えられる。

3.1.3 DNT

DNT の DTA では 90°C 付近の吸熱ピークと 250°C 付近から始まる発熱ピークが認められる。

一方 TG では 250°C 付近から重量減少が認められ

350°C で約 98wt% の重量減少が示される。文献と照合の結果、DTA の 90°C 付近の吸熱ピークは DNT の融点であり、250°C 付近からの発熱ピークは DNT の分解で、TG の 350°C の重量減少から考えて、分解生成物がほぼ完全に空气中に蒸発するものと考えられる。

3.2 2成分混合系の熱変化

KBrO₃-Al, KBrO₃-DNT の 2 成分混合系の反応を解明して、KBrO₃ が Al および DNT との反応におよぼす影響を検討した。

3.2.1 KBrO₃-Al

Fig. 2 に KBrO₃:Al=7:1, 5:1, 3:1, 1:1 (重量比、以下混合系については重量比で示す) の混合系の試料の空气中における昇温速度 10°C/min の DTA, TG を示す。

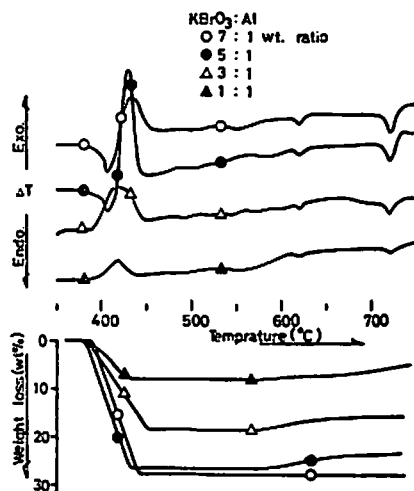


Fig. 2 DTA and TG curves of various mixtures of KBrO₃ and Al in the air.

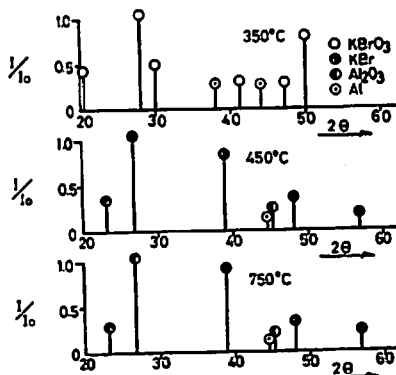


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of mixtures of KBrO₃ and Al at various temperatures in the air. (KBrO₃:Al=5:1 wt. ratio)

7:1, 5:1 の混合系の DTA は 410°C 付近に吸熱ピークが認められる。ついで上述のすべての混合系について 430°C 付近に発熱ピークが認められ、さらに 620°C と 720°C 付近に吸熱ピークが認められる。

3.1 の単体の熱変化から検討して、410°C 付近の吸熱ピークは KBrO_3 の融点、620°C 付近の吸熱ピークは Al の融点、720°C 付近の吸熱ピークは文献と照合し、 KBrO_3 が分解して生成した KBr の融点¹⁰⁾であると考えられる。

DTA の 430°C 付近の発熱ピークの反応を解明する目的で、一例として 5:1 の混合系について、このピークの前後の 350°C, 450°C, 750°C で X 線分析をおこなった。その結果について Fig. 3 に示す。

350°C では KBrO_3 と Al のピーク¹¹⁾が認められ、450°C では KBrO_3 の分解した KBr , Al および Al の酸化した Al_2O_3 のピークが認められた。750°C では 450°C の時のピークと特に変化は認められなかった。

よって $2\text{KBrO}_3 \rightarrow 2\text{KBr} + 3\text{O}_2$ の分解反応と $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の Al の酸化反応が生起しているものと考えられる。

つぎに TG の重量減少について検討した。当然のことであるが KBrO_3 の添加量が Al に対して多量の試料ほど重量減少は多くなる。

ここで 1:1 の混合系の場合、 KBrO_3 が(1)式に従って KBr と O_2 に分解したとすると計算では、この試料の全量の 13.5wt% が重量減少したことになる。この O_2 により Al が酸化されたとすると添加した Al の 4.7wt% が Al_2O_3 に酸化されたことになる。

以上のことから KBrO_3 の添加量が多い程、430°C 付近の DTA の発熱ピークは大きく鋭くならねばなら

ないと考えられるが、混合系 5:1 と 7:1 を比較すると、5:1 の発熱ピークの方が大きく鋭い。このことは空気中の O_2 もこの混合系の反応に関与しているものと推察することができる。

以上の理由から、さらに DTA の 430°C 付近の発熱ピークを明確にする目的で、昇温速度 10°C/min の窒素雰囲気中の DTA, TG を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。この場合は空気中の O_2 は反応に関与せず、 KBrO_3 が分解して生成した O_2 のみが反応に関与することになる。そのため KBrO_3 の添加量が多い程、発熱ピークは大きく鋭くなっている。また当然のことであるが TG における重量減少量も KBrO_3 の添加量に比例して多くなっている。窒素雰囲気中における DTA の他のピークについては空気中の場合と比較して、特に変化は認められなかった。

3.2.2 KBrO_3 -DNT

Fig. 5 に KBrO_3 :DNT=1:10, 1:3, 1:1, 3:1, 10:1 の混合系の試料の空気中における昇温速度 10°C/min の DTA, TG を示す。

DTA では、90°C 付近に小さな吸熱ピーク、275°C 付近に大きな発熱ピーク、390°C 付近に小さな発熱ピークが認められる。単体の熱変化から検討して 90°C 付近の吸熱ピークは DNT の融点である。また 275°C 付近の発熱ピークは DNT の分解と KBrO_3 の分解反応が併発しているものと考えられる。この発熱ピークは 3:1 の混合系の場合が一番大きく、混合比が変化すればピークは小さくなる傾向を示す。

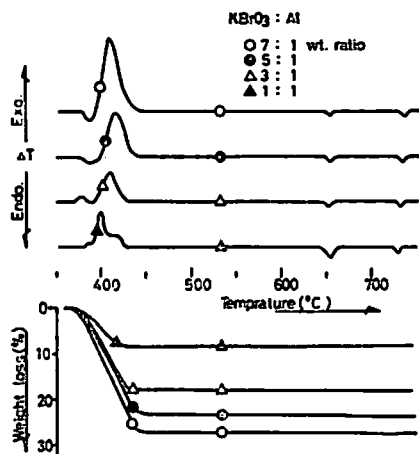


Fig. 4 DTA and TG curves of various mixtures of KBrO_3 and Al in N_2 gas.

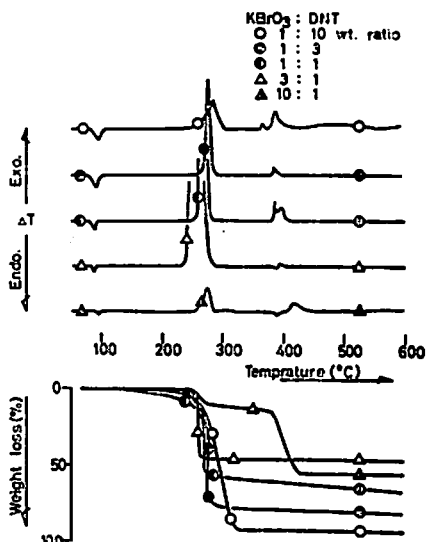


Fig. 5 DTA and TG curves of various mixtures of KBrO_3 and DNT in the air.

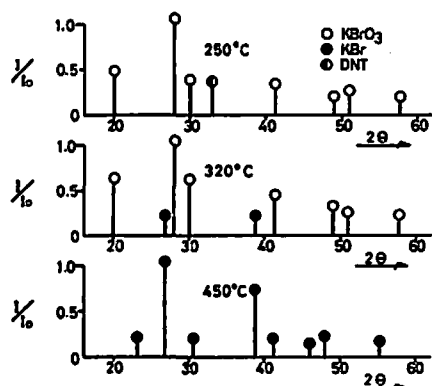


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of mixtures of KBrO_3 and DNT at various temperatures in the air (KBrO_3 : DNT = 10 : 1 wt. ratio)

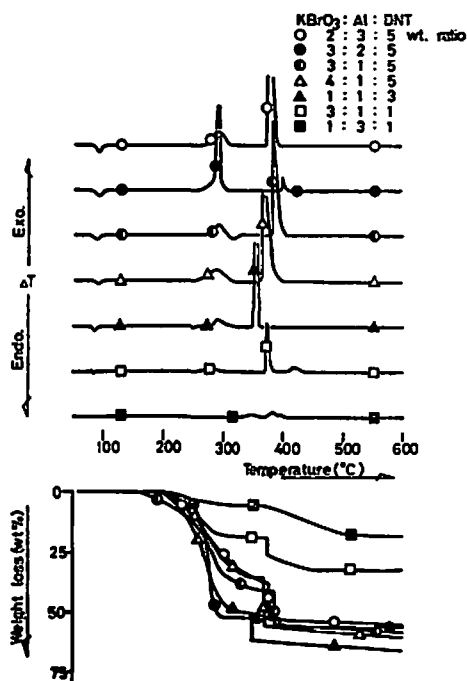


Fig. 7 DTA and TG curves of various mixtures of KBrO_3 , Al and DNT in the air.

一方 TG では 275°C 付近の DTA の発熱ピーク付近から急激な 1 段の重量減少を示しているが、10 : 1 の混合系の場合は 2 段の重量減少を示している。この重量減少について、1 : 10 の混合系を検討してみると、添加した DNT が完全に分解すると全試料の 91wt% の重量減少になる。また添加した KBrO_3 が完全に分解すると全試料の 2.5wt% の重量減少になる。すなわち DNT と KBrO_3 が完全に分解すると 93.5wt% の重量減少で、KBr が全試料の 6.5wt% 生成された

ことになる（実際には空気中の O_2 の影響もあるが）。Fig. 5 の実験結果からは 400°C で 91.5wt% の重量減少をしているので、このことから DNT が完全に分解したとすると、KBr の全重量の 20wt% が KBr と O_2 に分解したことになる。

DTA の 275°C 付近の発熱反応を明確にする目的で、一例として 10 : 1 の混合系について、275°C の DTA のピークの前後、すなわち 250°C、320°C、450°C で X 線分析した。その結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 から、250°C では DNT¹³⁾ と KBrO_3 のピークが認められるが、320°C では DNT のピークは消え、 KBrO_3 と KBrO_3 の分解した KBr のピークが認められる。450°C では KBr のピークのみとなる。

以上の結果から、DNT の分解による発熱反応で KBrO_3 の分解が促進され、また 3 : 1 混合系の場合は DNT 単体の分解温度より低温の 225°C 付近から、急激な発熱反応が開始されることから、逆に KBrO_3 の分解によって生成した活性な O_2 により DNT の分解が促進され、酸化されて、両反応が併発し、爆発的に反応が進行するものと考えられる。

3.3 3 成分混合系の熱変化

Fig. 7 に KBrO_3 : Al : DNT = 2 : 3 : 5, 3 : 2 : 5, 3 : 1 : 5, 4 : 1 : 5, 1 : 1 : 3, 3 : 1 : 1, 1 : 3 : 1 の混合系の試料の空気中における昇温速度 10°C/min の DTA, TG を示す。

これらの DTA, TG は、すでに示した KBrO_3 -Al, KBrO_3 -DNT の 2 成分混合系の DTA のピークの発生温度と多少の差異が認められるが、両混合系を組合せたような結果が得られた。

しかし 2 成分混合系 KBrO_3 : DNT = 3 : 1 の混合比の場合、DTA の 275°C 付近の発熱ピークは一番大きかったが、3 成分混合系 KBrO_3 : Al : DNT = 3 : 1 : 1 の場合のように 275°C 付近の発熱ピークは、ほとんど認められず、Al の添加が 2 成分混合系の反応に与える影響は大きいものと考えられる。

まず 2 : 3 : 5, 3 : 2 : 5, 3 : 1 : 5, 4 : 1 : 5, 1 : 1 : 3 混合系の DTA は、各混合系とも 90°C 付近に吸熱ピークが認められる。つぎに 290°C 付近に 2 成分混合系 KBrO_3 -DNT の反応における 275°C 付近の発熱ピークに相当すると考えられる発熱ピークが認められる。さらに 360~370°C 付近に 2 成分混合系 KBrO_3 -Al の反応における 420~430°C 付近の発熱ピークに相当すると考えられる発熱ピークが認められる。90°C 付近の吸熱ピークは単体の熱変化から検討して DNT の融点である。

つぎに 290°C と 360~370°C 付近の発熱ピークを検討してみる。3 : 2 : 5 の混合系では 400°C 付近の発熱

ピーク（他の混合系の 360~370°C 付近のピークに相当する）が小さいことから、290°C 付近の発熱ピークで、DNT の分解、 KBrO_3 の分解、Al の酸化反応の 3 つの反応が同時に併発しているものと推察される。しかし、他の混合系、例えば 2:3:5, 3:1:5, 4:1:5 の混合系における、DTA の 290°C 付近の発熱ピークは、DNT を各混合系に一定の割合で添加しているのに 3:2:5 の混合系と比較して、ピークの大きさに差があることと、またこの発熱ピークの終了後の 340°C の X 線分析で DNT のピークが認められることから DNT の一部が分解したものと考えられる。ついで 360~370°C の発熱ピークで、この未分解の DNT の分解と他の 2 つの反応、すなわち KBrO_3 の分解、Al の酸化反応が生起しているものと推察される。

つぎに TG について検討してみると、例えば 3:1:5 の混合系では、290°C 付近の DTA の発熱ピークで DNT が完全に分解したとすると、計算では 55wt% 重量減少しなければならないが、実験では 40wt% の重量減少で、15wt% が未分解のままである。その未分解の DNT が、DTA の 360~370°C 付近の発熱ピークで分解しているものと TG の重量減少から考えることができる。このとき 62wt% の重量減少があれば、添加した Al のすべてが Al_2O_3 に酸化されたと計算から考えられる。しかし実験では 57wt% の重量減少を示すので、添加した Al の 5wt% が Al_2O_3 として生成されたと考えられる（実際には空気中の O_2 による酸化も考慮する必要があるが）。

つぎに 1:1:3 混合系のように、 KBrO_3 と Al に対して DNT の添加量が多い場合には、360°C 付近に大きな発熱ピークを示すが、3:1:1 混合系のように、DNT と Al に対して KBrO_3 の添加量が多いか、1:

3:1 混合系のように、 KBrO_3 と DNT に対して Al の添加量が多い場合には、360~370°C 付近の発熱ピークは小さいか、ほとんど認められない。また TG の重量減少も少ない。

以上の反応機構を明確にする目的で、3:2:5 混合系について X 線分析をおこなった。その結果を Fig. 8 に示す。

240°C では、 KBrO_3 、Al、DNT のピークが常温の場合と同様に認められる。300°C では DNT のピークは消失し、 KBrO_3 の分解した KBr および未分解の KBrO_3 のピーク、また Al のピークが認められる。しかし、この場合ピークが乱立して、Al の酸化した Al_2O_3 の生成が不明であったので、 KBrO_3 、 KBr の可溶性分を除く目的で、この 300°C まで加熱した試料を水洗して X 線分析した。その結果、図に示すように Al_2O_3 のピークが認められた。

つぎに Fig. 9 に 3:2:5, 3:1:5 の混合系の試料の窒素雰囲気中における昇温速度 10°C/min の DTA、TG を示す。

DTA では 3:2:5 混合系の場合は、290°C 付近に発熱ピークが認められ、3:1:5 混合系の場合は、290°C と 380°C 付近に発熱ピークが認められ、空気中の DTA と比較して特に変化は認められなかった。一方 TG の重量減少も、両混合系とも空気中の TG と比較して特に差異は認められなかった。

以上の結果を総合して、3 成分混合系 KBrO_3 -Al-DNT の反応は混合比により、1 段または 2 段の反応を示すことがわかった。前報の酸化剤 PbCrO_4 を添加した場合と比較してみると、 PbCrO_4 -Al-DNT の混合系では、280°C 付近で PbCrO_4 と DNT の反応が

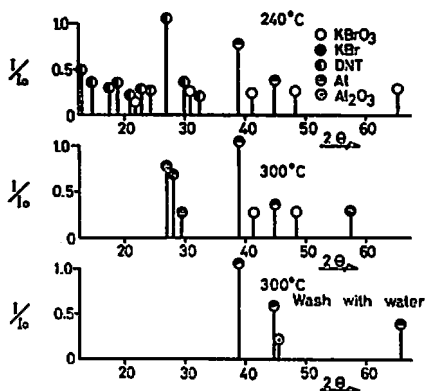


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of mixtures of KBrO_3 , Al and DNT at various temperatures in the air. (KBrO_3 : Al: DNT=3:2:5 wt. ratio)

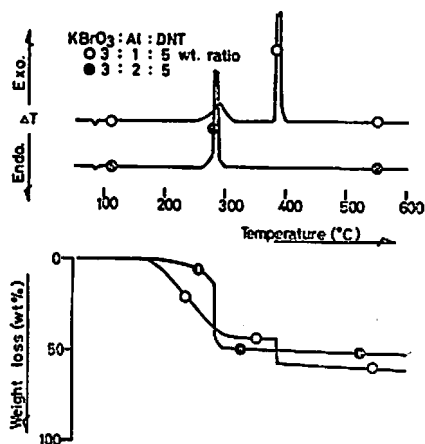


Fig. 9 DTA and TG curves of various mixtures of KBrO_3 , Al and DNT in N_2 gas.

おこり、ついで 530°C 付近から Al の酸化反応とアルミノテルミー反応¹⁹⁾が起っている。すなわち、いずれの混合比においても 2 段に分かれて反応が生起している。この点が異なるところである。

3.4 密閉系における混合系の熱変化

Fig. 10 に 2 成分混合系、3 成分混合系の密閉系における昇温速度 10°C/min の DTA を示す。

まず 2 成分 KBrO_3 : Al=1:1, 3:1, 5:1 の混合系については、390~410°C 付近に発熱ピークが認められる。この発熱ピークは、 KBrO_3 に対して Al の添加量が多い程、大きく鋭くなり、高温側にやや移動する傾向を示す。開放系の場合に比較して、混合比による DTA のピークの大きさは逆である。このことは密閉系では、 KBrO_3 の存在による Al の酸化発熱反応が、密閉系のため熱が系外に逸散されず加熱が続けられるため、 KBrO_3 に対して Al の添加量が多いもの程、DTA のピークは大きくなるものと考えられる。 KBrO_3 : DNT=3:1, 1:1, 1:3 の混合系では 260~270°C 付近で急激な発熱ピークが認められた。この場合、3 種の混合系ともガラス容器は破裂した。このことは、開放系では DNT および KBrO_3 の分解生成ガスは系外に逸散するが、密閉系では DNT の分解生成物の蒸発が抑えられ、また生成ガスが逸散しないために、ガラス容器内の分解生成ガスは加熱により圧力が高くなり、ガラス容器は破裂するものと考えられる。

3 成分 KBrO_3 : Al: DNT=2:3:5, 4:1:5, 3:2:5 の混合系については、260~270°C 付近で急激な発熱反応が認められた。ガラス容器は 4 混合系とも破裂した。

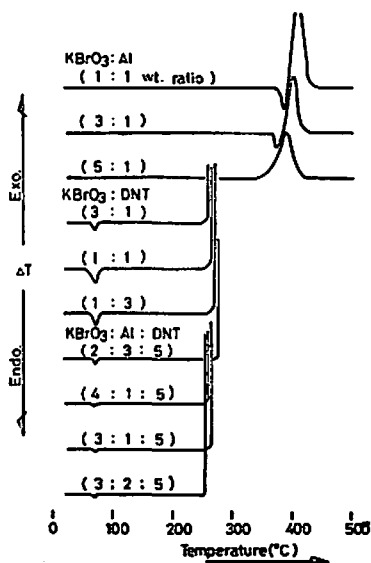


Fig. 10 DTA curves of various mixtures in a closed vessel.

このことは上述の 2 つの 2 成分混合系の密閉系の反応が重なり、反応も激しく、高温になり、発生ガス圧も高くなり、ガラス容器が破裂するものと考えられる。

3.5 混合系のガス発生

2 成分混合系、3 成分混合系の総ガスおよび CO_2 ガス発生量を測定した。その結果は 2 成分混合系については Fig. 11 に、3 成分混合系については Fig. 12 に示す。また Fig. 11 には DNT 単体についても付記した。まず 2 成分 KBrO_3 : DNT=3:1, 1:1, 1:3 (各混合とも DNT 10mg 一定) の混合系については、総ガスの発生は DTA の発熱ピークの 275°C 付近よりやや低温の 250~260°C 付近から急激におこっている。

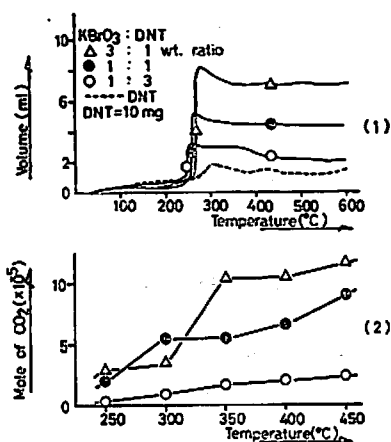


Fig. 11 Gas evolution curves of DNT alone and various mixtures of KBrO_3 and DNT

(1) Total gas (2) CO_2 gas

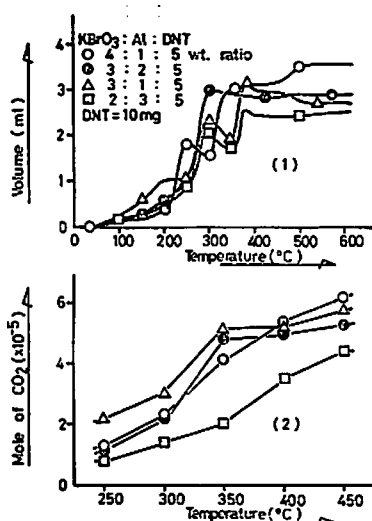


Fig. 12 Gas evolution curves of various mixtures of KBrO_3 , Al and DNT
(1) Total gas (2) CO_2 gas

またこの発生量は、同混合系の DTA の 275°C 付近のピークの大きさに比例して発生量も多くなる傾向を示す。

一方 DNT 単体の場合は、 KBrO_3 -DNT 混合系に比較して、発生も緩やかで発生速度遅く、 KBrO_3 の分解による O_2 ガスが寄与しないため発生量も少ない。同混合系の CO_2 ガス発生は、総ガスの場合と異なり、260°C 付近で急激な発生は認められないが、450°C における発生量は総ガスの発生量の多い混合系ほど CO_2 ガスの発生量も多いことがわかる。前報でも PbCrO_4 -DNT の混合系について報告したが、DNT 単体、 KBrO_3 -DNT の混合系についてアルゴンガス雰囲気中で CO_2 ガスの発生を測定した。その結果、DNT の分解は酸素がなくてもおこることがわかった。これは DNT 分子内のニトロ基による酸化に KBrO_3 による酸化が関与しているためと考えられる。

3 成分 KBrO_3 : Al: DNT=4:1:5, 3:2:5, 3:1:5 (各混合系とも DNT 10mg 一定) 混合系についての総ガス発生は、3:2:5 混合系は 1 段で発生しているが、他の混合系では 2 段で発生しており、3 成分混合系の DTA の結果とよく一致する。また発生量も DNT 単体より多くなっており、 KBrO_3 の分解による O_2 ガスが、発生ガス量に寄与していることがわかる。同混合系の CO_2 ガスの 450°C における発生量は、総ガスの発生量と大体比例して多くなる傾向を示している (3:2:5 と 3:1:5 は逆になっている)。

3.6 混合系の発熱量

2 成分、3 成分混合系について、佐竹化学機械製の熱研式断熱熱量計 B 型を用い、試料 1g につき発熱量の測定をおこなった。

2 成分混合系 KBrO_3 : DNT=1:3 は 602cal/g, 3:1, 1:1 は着火せず測定不可能であった。

3 成分混合系 KBrO_3 : Al: DNT=4:1:5 は 862cal/g で 5:3:2 は 1765cal/g であった。また 3:1:5 は着火せず測定不可能であった。

以上の結果から、DNT および Al の添加は発熱量をたかめる役割をすることがわかるが、特に Al の効果は大きいことがわかる。

3.7 破砕効果と混合系の化学反応との関連

破砕効果の原因となるものは、DNT の分解によって生じたガスが、燃焼反応により KBrO_3 の分解を促進し、また KBrO_3 の分解発熱反応と酸化作用により DNT の分解を促進し、さらに添加した Al の酸化反応で温度が上昇し、生成ガスが膨張することに起因するものと考えられる。すなわち、DNT はガスを発生させる目的で使用し、 KBrO_3 は酸化剤として DNT および Al に作用する。すなわち、 KBrO_3 の分解か

らの O_2 が、DNT の酸化分解、DNT 分解生成物の酸化分解と Al の酸化の目的で存在する。Al は酸化反応により高温を生じ、DNT および KBrO_3 の分解ガスを膨張させる目的で存在するものと考えられる。

密閉系においては、 KBrO_3 -Al-DNT 混合系は密閉系のため、DNT の分解生成ガスは系外に逸散せず、 KBrO_3 による Al の酸化反応が進行し、より加熱されて、発熱量も大きくなり生成ガスも膨張して破砕効果をもたらすものと考えられる。また破砕効果は混合比 3:2:5 の場合がもっとも大きいものと考えられる。

6. 結 語

以上の結果を総合して KBrO_3 -Al-DNT の混合系の反応は、つぎのように結論づけられる。

3 成分混合系の反応は、開放系では混合比により反応の機構が異なる。 KBrO_3 : Al: DNT=3:2:5 の混合系では 1 段で反応がおこる。

3:2:5 混合系では、290°C 付近で DNT の分解燃焼ガスが生成されて KBrO_3 の分解を促進する。また Al は酸化され、この発熱により分解ガスは加熱される。これらの反応が 1 段で急激に進行する。すなわち 3 成分の役割については DNT は分解ガスを生成し、 KBrO_3 は DNT と Al に対して酸化剤として働き、Al は高温をもたらす作用がある。

他の混合系では、2 段で反応がおこる。すなわち、290°C 付近で X 線分析の結果からわかるように、DNT の一部が分解する。そして 360~370°C 付近で未分解の DNT の分解と他の 2 つの反応がおこる。

密閉系では、DNT の分解燃焼ガスが系外に逸散しないため加熱され、さらに Al の酸化反応で急激に加熱されて、分解ガス圧も高くなる。この分解ガス圧により破砕効果を示すものと考えられる。

(昭和53月5月 工業火薬協会年会にて講演)

文 献

- 1) 永石俊幸・松本 勝・吉永俊一：工業火薬協会誌 35 (1), 12 (1974)
- 2) 永石俊幸・松本 勝・吉永俊一：工業火薬協会誌 36 (1), 20 (1975)
- 3) 永石俊幸・松本 勝・吉永俊一：工業火薬協会誌 37 (1), 16 (1976)
- 4) 日本化学会編：「化学便覧 I」p.94 (1975) 丸善
- 5) A. S. T. M. Card : 7-242 X-Ray Powder Data File (1972)
- 6) ibid 4-587
- 7) ibid 4-877
- 4-878

- | | |
|---|---------------------------------|
| 8) 日本化学会編:「化学便覧Ⅰ」p.56 (1975) 丸善 | File (1972) |
| 9) ibid p.210 | 12) この場合は DNT 単体の X 線パターンをとり、こ |
| 10) ibid p.70 | れと照合した。 |
| 11) A. S. T. M. Card : 11-787 X-Ray Powder Data | 13) 千谷利之「無機化学」p.385 (1967) 産業図書 |

Reaction among potassium bromate, aluminium and dinitrotoluene

by S. Yoshinaga*, M. Matsumoto* and T. Nagaishi*

A mixture of three ingredients, potassium bromate (KBrO_3), aluminium (Al) and dinitrotoluene (DNT) was chosen as a concrete cracker reagent.

The reaction mechanism of the mixture, and a relation between cracking effect and the chemical reaction have been studied.

The role of each ingredient on cracking effect has been also discussed.

The following results have been obtained,

- 1) DNT is exothermically decomposed to produce enormous volume of gases.
- 2) Al reacts with KBrO_3 or O_2 in air to have a rise in temperature of the mixture.
- 3) KBrO_3 is an oxidizer which promotes the decomposition of DNT and reacts with Al.
- 4) The relation between the chemical reactions of the mixture and cracking effect may be considered as follows;

At first, the decomposition of DNT promoted by KBrO_3 occurs, which follows evolution of enormous volume of gases.

Then, the oxidation reaction of Al and/or the reaction between Al and KBrO_3 are initiated by the exothermic decomposition of DNT.

The further rise in temperature due to those reactions causes the second strong expansion of the gases, which produce cracking effect.

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University : Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi 813 Japan)