

塩素酸ソーダを含有したエマルジョン爆薬の研究

廣崎義一*, 石田俊男*, 深津嘉章*

森 伸生*, 服部勝英*, 酒井 洋*

硝安を主とした酸化剤水溶液相に塩素酸ソーダ (SC) を含有させたエマルジョン爆薬を開発した。SC を含有するエマルジョン爆薬は、SC の代わりに硝ソウを含有したものに比べ威力・感度が高く、限界薬径もより小さいことが実験により示された。また SC をより多く含有する爆薬は、より高比重側で最高爆速を与える傾向のあることが示された。

製品は経時安定性に非常に優れ、長期間の保存の後においても十分な爆薬性能が保障される。

1. 緒言

含水爆薬の一形態であるエマルジョン爆薬が上市され数年を経た現在、その性能をより一層向上させたものが望まれるようになってきている。エマルジョン爆薬は酸化剤の濃厚水溶液が過飽和の状態に保持されているがために、威力向上をはかる目的で単に酸化剤濃度を大きくすることは、エマルジョン自体の安定を損うことになる。したがって威力向上と経時安定性とを同時に満足する製品を作り出すためには一種の鋭感剤的作用を有する物質を含有させる方法がとられるわけだが、われわれは硝安を主酸化剤としたエマルジョン爆薬に対して数多くの物質を添加し、その効果を観察した。その結果、塩素酸塩、なかでも塩素酸ソーダの添加されたものが上記目的に対して極めて有効であることがわかり、その実用化が進められてきた。

一方、アンモニウム塩と塩素酸塩との組合わせは混触危険性が大きいために、従来から禁忌混合物とされている。それは両者の界面において塩素酸アンモニウムが生成し、この物質が熱的に不安定¹⁾なため分解を起こしやすいことによるものである。そのため従来のウォーターゲル系含水爆薬で塩素酸塩を含有させたものは実用化されていない。このような性質を有する塩素酸塩を含水爆薬に用いることができたのは、その含水爆薬の形態が油中水型エマルジョンであることに依っている。すなわち (i) ウォーターゲル系含水爆薬では硝安と塩素酸塩の接触による複分解で塩素酸アンモニウムの結晶が生成することは避け難く、従って分解を抑制することは不可能である (ii) 一方、エマル

ジョン爆薬では、油やパラフィン等で包み込まれた微小な酸化剤水溶液滴は結晶化をおこさず、かなりの低温まで過飽和の状態を保っている。したがって結晶状態では不安定で分解しやすい塩素酸アンモニウムも、エマルジョン中では溶液状のため安定に存在²⁾でき、塩素酸塩を含有したことによる反応性の増大から爆薬性能の向上が期待できる。

このようにエマルジョンという形態の特徴を利用し、性能向上をはかった塩素酸ソーダ (以後 SC と略す) 含有エマルジョン爆薬をわれわれは開発したわけであるが、本稿ではその諸性能、感度、安定性等につき種々行なった実験結果をもとに SC を含有しないエマルジョン爆薬と対比して報告する。

塩素酸アンモニウム自体の熱反応性については別に詳しく報告した³⁾ので参照されたい。

2. 実験方法

2.1 SC 含有酸化剤水溶液の安定性

Table 1 に示す酸化剤水溶液約 500g を 500ml ミツロフラスコに入れ 100°C に保持した。所定の時間経過後、試料をサンプリングし蒸留水で10倍に希釈したのち pH を測定し、 Cl^- 、 ClO_3^- を分析した。 Cl^- の分析は AgNO_3 と NH_4SCN による逆滴定法、 ClO_3^- は NaNO_2 で還元したのち Cl^- と同様の操作により行なった。分解抑制の検討には Table 1 に併記した各種リン酸塩を重量で 0.1% 添加し、その分解抑制効果を観察した。

2.2 性能試験

試験に用いた SC 含有爆薬のエマルジョン基本組成 (A) および比較として SC の代わりに硝ソウを含有したエマルジョン組成 (B) をそれぞれ Table 2 に示す。爆薬の比重調整は混和するガラスマイクロバルーン (GMB, 3M 社製 B15/250) の量の増減によった。

昭和59年2月24日受理

*日本油脂株式会社豊田工場化学研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82

TEL 05697-2-1221

Table 1 Composition of oxidizer solution

AN*	SC**	Water	Stabilizer***
85.8%	4.7%	9.5%	addition

* Ammonium nitrate

** Sodium chlorate

*** Sodium phosphate, Sodium pyrophosphate, Disodium hydrophosphate, and Sodium tripolyphosphate

Table 2 Formulation of emulsion

	Oxidizer	Water	Fuel
A	85.6%*	9.0%	5.4%***
B	83.3%**	11.4%	5.3%***

* Ammonium nitrate and Sodium chlorate

** Ammonium nitrate and Sodium nitrate

*** Emulsifier and paraffin

爆薬形状は25mm径、紙巻包装である。後ガス測定、弾道臼砲比試験、爆速測定、低温起爆試験等は前報⁴⁾と同様に行なった。限界薬径測定の概略図はFig. 1に示す。薄いプラスチック(0.1mm)コーンを作成し、このコーンに試料爆薬を充填し電気雷管により起爆させ、連続抵抗線法により爆轟中断点を求め、その位置での薬径を求めた。

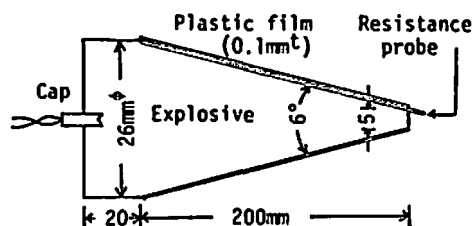


Fig. 1 Cone size in the critical diameter test

2. 3 感度試験

2. 3. 1 銃撃感度試験

直径15mm、長さ15mm(重量約20.6g)または直径20mm、長さ20mm(重量約49g)の軟鋼製平頭弾を、内径36mm、長さ50mm、厚さ3.5mmの鉄管に充填され、調温された爆薬に衝突させた。15mm径の弾丸については発射薬量と弾速の較正曲線から、20mmの弾丸についてはレーザー光線法⁵⁾により求めた。

2. 3. 2 弱雷管感度試験

内径30mm、長さ100mmの塩ビ管に試料を充填、調温し雷管を挿入して起爆した。弱雷管は日本化薬精製のものを使用した。

2. 3. 3 カードギャップ試験

内径30mm、長さ50mmの塩ビ管に試料を充填し調温した。励爆薬には直径30mm、長さ30mmのペントライト(中国化薬精製)を、緩衝剤にはPMMA板を用いた。

2. 3. 4 振子摩擦試験

防衛大学校中原研究室の装置を使用し、振子重量30kg、落高2m、シュー巾2cmで行なった。

2. 4 安定性試験

エマルジョンを破壊させた試料を必要とした場合には、試料エマルジョンをドライアイス-メタノール(約-70°C)で冷却し、酸化剤水溶液を結晶化させることにより破壊させた。

2. 4. 1 自然発火試験

島津製作所製SIT装置を用い、試料量1gで行なった。

2. 4. 2 圧力容器試験

試料5gを底面積約9cm²の円柱状に成形し、常法⁶⁾により行なった。

2. 4. 3 経時試験

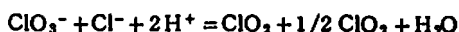
火薬庫に貯蔵された試料について、殉爆度、爆速、低温起爆性等の試験を行なった。

3. 結果および考察

3. 1 酸化剤水溶液の安定性

硝安を主成分とする酸化剤水溶液にSCを添加した場合の安定性を検討することは、製造上のみならずエマルジョンとしての安定性を評価する上でも極めて重要である。

SCを含有する高温の酸化剤水溶液は時間の経過とともにSCが分解し、それに対応してpHも低下する(Fig. 2(1))。この場合、分解の終了までに約80時間を要した。塩化物イオンとして食塩を13ppm~0.94%添加した系(2)~(5)では、その添加量に応じて分解が促進されることが明らかとなった。またSCの分解率とpHの低下とがよく対応している。Rapsonら⁷⁾により提案された酸性溶液中におけるClO₃⁻の分解式



ならびに反応速度式⁸⁾

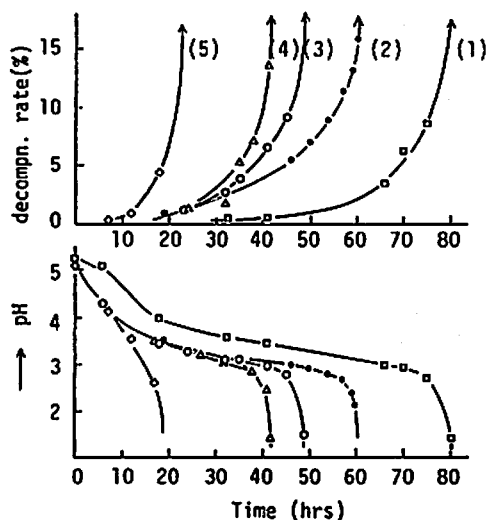


Fig. 2 Effect of NaCl on the decomposition of SC in the oxidizer solution at 100°C. NaCl concentration in the solution;
(1) 0 (2) 13 ppm (3) 19 ppm (4) 476 ppm
(5) 0.94 %

$$-d[\text{ClO}_3^-]/dt = k[\text{H}^+]^4[\text{Cl}^-]^3[\text{ClO}_3^-]^2$$

により、これらの観察結果が説明される。すなわち系中に微量の Cl^- イオンが含まれていることと、硝酸水溶液が弱酸性にあることから ClO_3^- の分解反応が開始する。また分解の進行とともに溶液の pH が低下し、かつ Cl^- が生成するために反応が自触媒的に進むものと考えられる。

ここで得られた知見をもとにすれば、SC を含有する酸化剤水溶液の分解防止には 2 つの方法があることがわかる。すなわち、(i) Cl^- イオンを完全に除去する、(ii) 溶液の pH をコントロールし、酸性域への移行を抑制することである。前者は現実的には不可能であり、後者の方法を検討した。pH の緩衝剤として数種のリン酸塩を微量 (0.1 重量%) 添加した場合の溶液の pH 変化が Fig. 3 に示されているが、長期間にわたってその効果が認められ、SC の分解も生じていないことが確認された。このように微量の pH 緩衝物質を添加することにより、酸化剤水溶液の高温下での貯蔵安定性ならびにエマルジョン内部の酸化剤水溶液相の安定性が大きく改善され SC を含有させることが可能となったのである。

3. 2 性能試験

Table 2 に示された組成を基本とする爆薬を用い、種々の性能試験を実施した。

3. 2. 1 酸素バランスの影響

製品設計を行なうことを目的として、酸素バランス

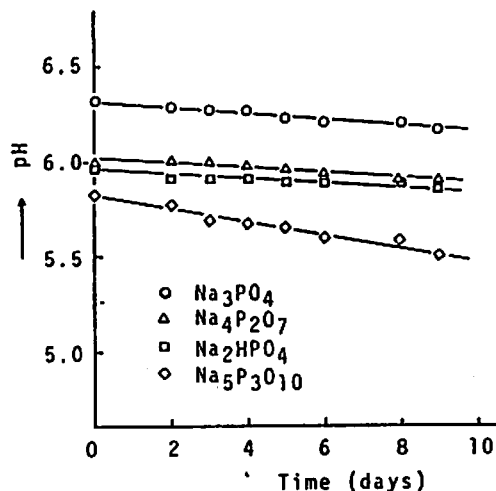


Fig. 3 Effect of phosphates on stability of the oxidizer solution containing SC.

(OB) を変えた場合の諸性能の変化を Table 3 に示す。弾道白砲比 (BM) は OB が若干プラス側で最高値を示し、低温起爆性は OB がマイナス側に移行するほど劣る。爆速の実測値は OB がややマイナス側で最高となるが、KH 法により求められた計算値とはその傾向が異なる (Fig. 4)。後ガスは OB がマイナスにな

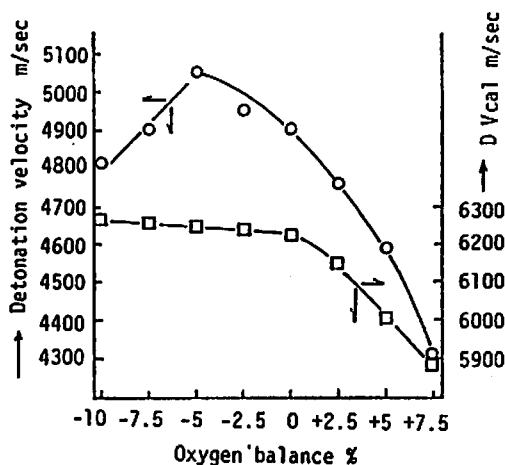


Fig. 4 Correlation between oxygen balance and detonation velocity observed and calculated.

るほど CO が多く、 NO_x はほぼゼロに近い。また OB がプラスになるほど NO_x が多くなり、CO は減少していく傾向となる。以上の結果から、OB をゼロ若しくは若干プラスにするのが最適であると考えられる。

3. 2. 2 比重による爆速変化

酸化剤水溶液に対する SC 含有率を外割りで 0%，

Table 3 Effect of oxygen balance on detonation properties

OB (%)	BM (%TNT)	DV at 20°C (m/sec)	MIT (°C)	After-deto. CO (1/kg)	fume NOx (1/kg)
-10.0	106	4810	-15	12.7	0.3
-7.5	107	4900	-25	13.4	0.2
-5.0	109	4050	-25	7.0	0.2
-2.5	113	4950	-30	8.4	0.3
0.0	113	4900	-30	6.9	0.8
+2.5	114	4760	-30	4.8	5.7
+5.0	112	4590	-30	3.1	6.1
+7.5	109	4310	-30	3.1	7.1

OB ; Oxygen Balance

BM ; Ballistic Mortar Value

MIT ; Minimum Initiation Temperature

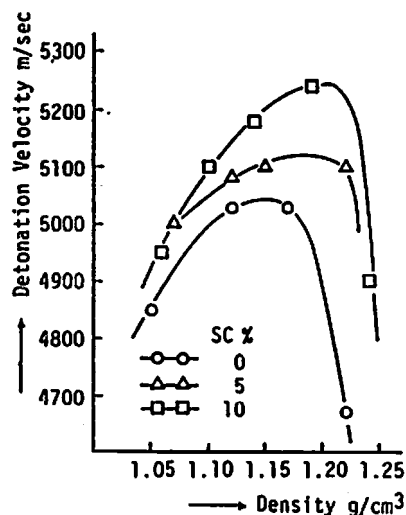


Fig. 5 Effect of Sodium chlorate content on detonation velocity

5%, 10%とし、さらにエマルジョンと混和するGM Bの量を変えることにより爆薬比重を変化させたものについて、それぞれ比重と爆速との関係を観察した (Fig. 5)。

SC含有量が増えるにつれ最高爆速を与える比重が高比重側にずれる傾向のあることがわかる。SC含有量が増えるにしたがって爆発熱量の増加、爆発温度の上昇により反応帯内での反応が速まり、そのため反応領域の巾が狭くなって希薄波の影響を受けにくくなったものと考えられる。

3. 2. 3 限界薬径

結果を Table 4 に示す。硝安系爆薬は爆薬比重が小さくなるほど限界薬径は小さくなる傾向があるが、

Table 4 Critical diameter

A	Density (g/cm³)	1.02	1.12	1.22
	Dc (mm)	5.0	5.7	8.8
B	Density (g/cm³)	1.00	1.10	1.19
	Dc (mm)	5.8	5.8	10.5

SCを含有した薬種 Aの方が、含有しない薬種 Bに比べ若干限界薬径が小さい。これは先に推察したようにSCを含有した薬種の方が反応帯長が短いことによるものと思われる。

3. 3. 1 銃撃感度試験

Table 5および Fig. 6に示された試験結果より以下のことが観察できた。(i) SCを含有することにより、同等若しくは若干感度が高くなる、(ii) 温度への依存性はないか若しくは小さい、(iii) 弾丸径が大きくなると爆薬比重が大きくなる (GMBの含有量が減る) につれ臨界薬速が小さくなる傾向がはっきりとしてくる (カードギャップ試験結果⁹⁾と同様の傾向である)。

3. 3. 2 弱雷管感度試験

結果を Table 6 に示す。Aは0°Cにおいても0号雷管で起爆するが、Bは同温度下では1号雷管でなければ起爆しない。SCを含有する薬種 Aの方が雷管起爆感度においても鋭感であることがわかる。

3. 3. 3 カードギャップ感度試験

Table 7に示された結果から、SCを含有した爆薬の方が衝撃波に対する感度が高いことがわかるが、Al系スラリー爆薬 (限界ギャップ長、70~80mm) と比べれば、はるかに鈍感である。

3. 3. 4 振子摩擦感度試験

含水爆薬は摩擦に対しては極めて鈍感であり、BA

Table 5 Results of the projectile impact test

	15mm ϕ			20mm ϕ		
	Density (g/cm ³)	Temp. (°C)	Vf/Ve (m/sec)	Density (g/cm ³)	Temp. (°C)	Vf*/Ve* (m/sec)
A	1.40*	80	300/400	1.40*	100	146/162
	1.14	20	250/350	1.19	100	209/246
		80	250/350			
		100	250/350			
	1.01	80	300/400	1.03	100	247/286
B	1.08	80	350/400	1.12	20	368/376

1.40*; GMB not contained

Ve ; The minimum velocity at which all the three trials result in explosion.

Vf ; The maximum velocity at which all the three trials result in failure.

Ve* ; The minimum velocity at which explosion is resulted.

Vf* ; The maximum velocity at which failure is resulted.

Table 6 Sensitivity to initiation with caps

	Density (g/cm ³)	Temp. (°C)	Cap number		Note		
			0	1	Cap No.	Primary charge (DDNP; g)	Base charge (PETN; g)
A	1.14	0	3/3	—			
		20	3/3	—			
B	1.05	0	0/3	3/3	0	0.2	—
		20	2/3	3/3	1	0.2	0.1

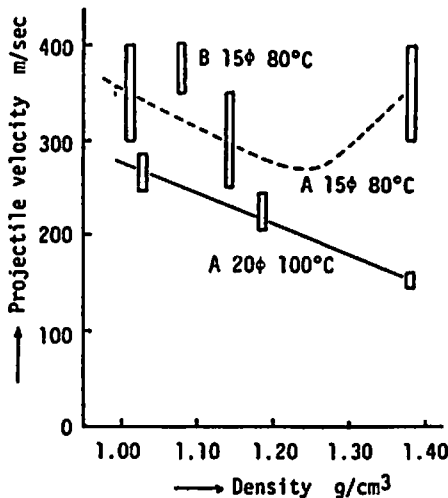


Fig. 6 Correlation between density and critical projectile velocity

M等の摩擦試験機では反応を示さない。振子摩擦試験の結果 (Table 8) においても反応を示したものは、SCを含有する爆薬を完全に乾燥させたものである。この場合にはSCと硝安との複分解により塩素酸アン

モニウムが生成し、その分解温度が約100℃³⁾と低いこと、かつ燃料と接触しているために打撃摩擦により反応を生じたものと考えられる。参考として2号履ダイナミットの結果も記した。

3.4 安定性試験

SCを含有したエマルジョン爆薬の安定性を検討する上では常温における経時安定性のみならず、SCを含有したことによる熱安定性への影響を詳細に検討する必要がある。SCを含有した場合、最も安定性に劣るのは外的な力によってエマルジョンが破壊され、それまで過飽和状態にあった酸化剤溶液が結晶化し、塩素酸アンモニウム結晶が生成する場合である。そこで安定性の評価においては、エマルジョンを強制的に破壊させ酸化剤溶液成分を結晶化させるという苛酷な条件においても種々の実験を行なった。

3.4.1 自然発火試験

エマルジョンが破壊された試料ではTable 9に示すように、128℃以上ではある時間の経過のうちに発火を生ずるが、それ以下の温度では発火までには至らずSADT (1週間で発火に至る温度) としては88℃～118℃であると判断される。これに対しエマルジョン

Table 7 Card gap test results

	Density (g/cm ³)	Temp. (°C)	Critical gap length (mm)	Critical shock pressure (kbar)
A	1.40*	100	30—40	16.3—12.8
	1.12	20	45—50	11.2—9.7
B	1.40*	100	30—40	16.3—12.8
	1.05	20	35—40	14.5—12.8

1.40*; GMB not contained

Table 8 Pendulum friction sensitivity

	Judgement				
	E	P	S	C	U
A				—	10
A*				—	10
A**			—	4	6
B				—	10
No. 2 ENOKI		—	4	6	—

A*; emulsion broken down

A**; emulsion broken down and dried up
(water content; 0%)

Judgement E; Explosion

P; Partial explosion

S; Snaps

C; Crackles

U; Unaffected

Weight; 30kg, Fall height; 2m,

Shoe plate; Stainless 2 cm,

が破壊されない正常な試料では同じような高温下でさえも何ら発熱反応を呈さず、熱安定性に優れていることがわかった。

3. 4. 2 圧力容器試験

加熱分解の激しさを比較評価する一手段である圧力

容器試験では、Table 10 に示したように SC を含有することによる分解の激化はほとんどない。

3. 4. 3 経時試験

経時による爆薬性能の変化は Table 11 に示されている。薬種 A については比重の異なる薬種について示した。これらの結果から経時による性能低下はわずかであり、特に低温起爆性は長期経過後においても優れていることがわかる。なお 2 年後においても貯蔵中の SC の分解等の異常は何ら見られていない。

4. 結 言

塩素酸ソーダを含有する高温の硝酸水溶液に pH 緩衝物質を微量添加することにより安定化し、分解を抑制することができた。この酸化剤水溶液を用いて作られたエマルジョン爆薬は、従来の硝ソウ系エマルジョン爆薬に比べて威力・感度が高く、限界薬径も小さいことが示された。製品としての経時安定性も優れ、1 年間の経時後においても -20°C で雷管起爆する。

本研究をすすめるにあたり、自然発火試験では東京大学反応化学科伊藤英氏、振子摩擦試験では防衛大学校中原正二教授ならびに蓮江和夫氏の御協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば F. Solymosi and Bansagi, Combust.

Table 9 Results of Spontaneous Ignition Test

Sample	Temp. (°C)	Observation
A	146	no exothermal reaction
	128	"
	116	"
A (emulsion broken down)	150	ignition after 2.2 hrs
	140	ignition after 4.5 hrs
	128	ignition after 11.3 hrs
	118	slight exotherm after 14 hrs
	88	no exothermal reaction for 3 days

Table 10 Result of pressure vessel test

	PVLD* (mm)
A	1.4
B	1.2

*; The minimum orifice diameter rupture plate doesn't burst with.

Flame, 13, 262 (1969)

- 2) Fred Fairbrother, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2419 (1922)
- 3) 原泰毅, 中村英嗣, 廣崎義一, 服部勝英, 長田英世, 工業火薬, 45, 87 (1984)
- 4) 服部勝英, 深津嘉章, 高橋正雄, 酒井洋, 工業火薬, 42, 200 (1981)

Table 11 Storage test results

	Initial				after 6 mon.		after 12 mon.	
	Density (g/cm ³)	B M (%TNT)	S D (mm)	M I T (°C)	S D (mm)	M I T (°C)	S D (mm)	M I T (°C)
A	1.12	110	88	-35	75	-35	50	-30
	1.17	112	75	-30	75	-30	38	-20
B	1.09	105	50	-30	50	-30	38	-20

- 5) 廣崎義一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井洋, 工業火薬協会昭和58年度年会講演要旨集, p97
- 6) 工業火薬協会規格, p 8, (1982)
- 7) L. C. Hong, F. Lenzi, W. H. Rapson, Can. J.

Chem. Eng., 45, 349 (1967)

- 8) John O. Edwards, Chem. Rev., 50, 455 (1952)
- 9) 廣崎義一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井洋, 工業火薬, 43, 323 (1982)

Emulsion Explosive Containing Sodium Chlorate

by Yoshikazu HIROSAKI*, Toshio ISHIDA*, Yoshiaki FUKATSU*,
Nobuo MORI*, Katsuhide HATTORI*, and Hiroshi SAKAI*

We have been developing a new type of emulsion explosive containing sodium chlorate (SC) in ammonium nitrate-water dispersion phase. This paper describes the results of performance, sensitivity, and storage tests for the explosive.

It was found that the explosive is more sensitive and powerful than the conventional emulsion explosive which contains sodium nitrate instead of SC. Furthermore, it is noted that the explosive developed can be initiated with caps under lower temperature in comparison with conventional one even after long-time storage.

(*Taketoyo plant, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nishimon
Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)