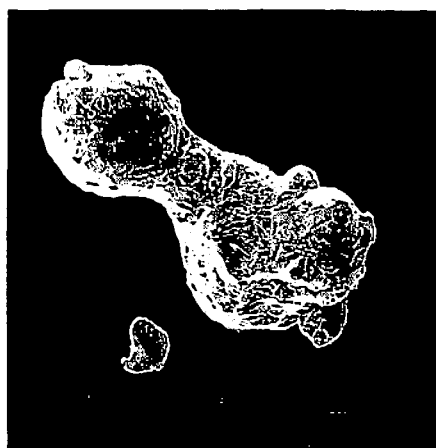






(I) Flake aluminum (Al(f))



(II) Atomized aluminum (Al(a))

Photo 1 SEM photographs of two kinds of aluminum used in this study

Table 1 Firework mixtures used in this study

Al	Oxidizer	Al content [wt. %]
Al(f)	KClO <sub>3</sub>	5, 10, 20, 30, 40, 50, 70
Al(f)	KClO <sub>4</sub>	5*, 10*, 20, 30, 35, 40, 50, 70
Al(a)	KClO <sub>3</sub>	10, 20, 30, 40, 50

\* : not be ignited by fusehead ignitor

のうち、アルミニウム含有率が5, 10wt. %のものとAl(a)/KClO<sub>4</sub>混合物は点火玉では着火できなかった。

一方、塩素酸カリウムに関しては、その粒子径が燃焼爆発挙動に及ぼす影響について検討するため、関東化学(株)製の特級試薬(純度99wt. %以上)をメノウ乳鉢を用いて粉碎した後、粒子径をTable 2のように篩い分けをした上で、酸素バランスがゼロとなるような配合比としてAl(f):KClO<sub>3</sub>=30:70を選び、各混合物を試験に用いた。表中に示してある平均粒子径は分級した後に画像処理により求めたフェレ径の平均値であり、以後この値を用いてデータ整理を行った<sup>6)</sup>。なお、Al(f)は篩い分けせず、上記のものをそのまま使用した。

## 2.2 24cc密閉容器試験<sup>7) 8)</sup>

密閉容器試験は密閉容器中におかれた反応性物質または混合物を着火、爆発し、発生する圧力の時間変化を測定することにより、燃焼、爆発の激しさを評価する試験である。密閉容器試験は火工品用の点火薬や推進薬等の性能評価に用いられているが、統一された規格はなく、使用目的により装置の形状や試験方法に相

Table 2 Classification of particle size of KClO<sub>3</sub>

particle size [μm]				
sieve	<45	55-90	100-150	150-200
average Feret diameter	28	99	160	250

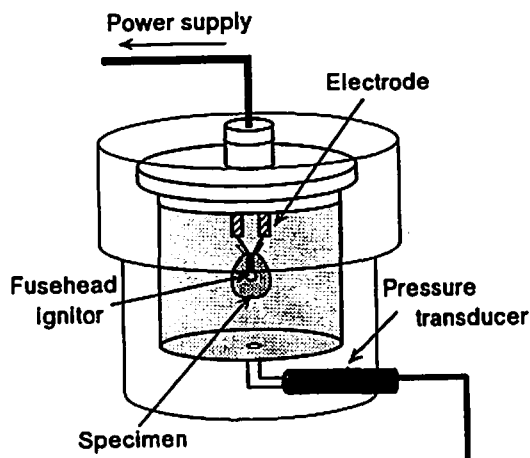


Fig. 1 Schematic drawing of 24cc closed vessel test

違がある。本研究で用いた装置をFig. 1に示す。点火玉と共に網袋に包み込んだ試料を内径32mm、高さ29mm、内容積約24ccのステンレス製容器中央に設置し、定電流発生装置により点火玉に通電して試料を着火、爆発させる。発生圧力をひずみゲージ式圧力センサー(ミネベア(株)製MP-100K-18)により測定し、シ

グナルコンディショナー ((株)共和電業製 CDU-230 C)を通してデータレコーダ (TEAC(株)製XR-5300 W)に記録し、アナライジングレコーダ (横河電機(株)製 AR1100A)により、最大到達圧力 ( $P_{max}$ )および平均昇圧速度 ( $dP/dt$ )<sub>ave.</sub>、着火遅れ時間 ( $t(P_0)$ )を求めた。点火には6号雷管用ロダン鉛/塩素酸カリウム混合物8mgからなる点火玉を用い、これに直流電流2Aを5ms通電した。試料にはTable 1に示す各組成の混合物を0.5g用いた。なお、ここで着火遅れ時間は通電開始から圧力発生までの時間とし、平均昇圧速度は圧力波形の解析により以下の式に従って求めた。

$$(dP/dt)_{ave.} = \{P_{max}(90) - P_{max}(10)\} / \{t(P_{max}(90)) - t(P_{max}(10))\} \quad (1)$$

ここで、 $P_{max}(90)$ 、 $P_{max}(10)$  はそれぞれ  $P_{max}$  の90%、10%の値、 $t(P_{max}(90))$ 、 $t(P_{max}(10))$  は通電開始後、それぞれ  $P_{max}(90)$ 、 $P_{max}(10)$  に達するまでの時間である。

さらに、試験終了後の容器内の燃焼残留物を回収し、粉末X線回折装置 (理学電機(株)製RAD-1R)により定性を行った。

### 2.3 化学平衡計算による燃焼特性値

化学平衡計算は反応後の系で化学平衡が成り立つと仮定し、その際の化学ポテンシャルが最小となる条件を計算することによりその時の温度、圧力、エンタルピー等の反応パラメータおよび燃焼生成物を求めるものである。実験の場合には反応条件や、粒子形状、表面状態等の物理的因子が試験結果に大きく依存するためその評価が容易でないが、平衡計算の場合には生成物の仮定が妥当であれば常に一定の結果が得られるため、多くの影響因子を有する系の反応性を定量的に評価する手法として有効である。

ここでは、化学平衡計算プログラム“STANJAN”を用い、各組成の燃焼パラメータおよび反応生成物の予測を行った。STANJANはスタンフォード大学のReynolds教授のグループで開発されたプログラムで、JANAFの熱化学データを基に各元素の化学ポテンシャルとギブス関数を算出し、反応前後の元素数を拘束した上で、仮定した系におけるギブス関数を最小にする組成を求め、これにより気・液・固の各相を含む系の化学平衡計算をパソコン上で短時間に行うプログラムで、FORTRANによって記述されている<sup>9) 10)</sup>。

ここでは、24cc密閉容器試験の結果と比較検討するため、以下の条件により計算を行った。

- (1) 初期条件：温度：300K、圧力： $1.013 \times 10^5$  Pa
- (2) 反応物質：Al/KClO<sub>3</sub>またはAl/KClO<sub>4</sub> 0.5g
- (3) 雰囲気：酸素：20.95vol. %、窒素：78.10

vol. %、アルゴン：0.95vol. %

(4) 容 積：定容燃焼 (24cc)

(5) 仮定する反応生成物：

気相：Al, AlCl, AlClO, AlCl<sub>2</sub>, AlO, AlO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl, ClO, Cl<sub>2</sub>, K, KCl, O, O<sub>2</sub>, N, NO, NO<sub>2</sub>, Ar

液相：Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, KCl

固相：Al, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KCl

なお、KClO<sub>3</sub>の熱力学データはJANAFの表にないため、他の文献<sup>11)</sup>より引用して手入力し、計算を実行した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 アルミニウム形状の影響

24cc密閉容器試験で得られた圧力波形はいずれも他の火薬類が密閉容器中で燃焼爆発した際に見られるものと同様な一般的なものである。

Fig. 2に、2種類のアルミニウムとKClO<sub>3</sub>混合物爆発時のアルミニウム含有率に対する最大到達圧力の関係を平衡計算結果とともに示す。図より明らかなように、Al(a)混合試料の場合、アルミニウム含有率5~30wt. %における発生圧力がきわめて小さい。粉末X線回折による残留物の定性により未反応のアルミニウムが検出されたことと併せ、Al(a)はAl(f)に比べ反応性が低く、酸素過剰の雰囲気であっても酸化反応

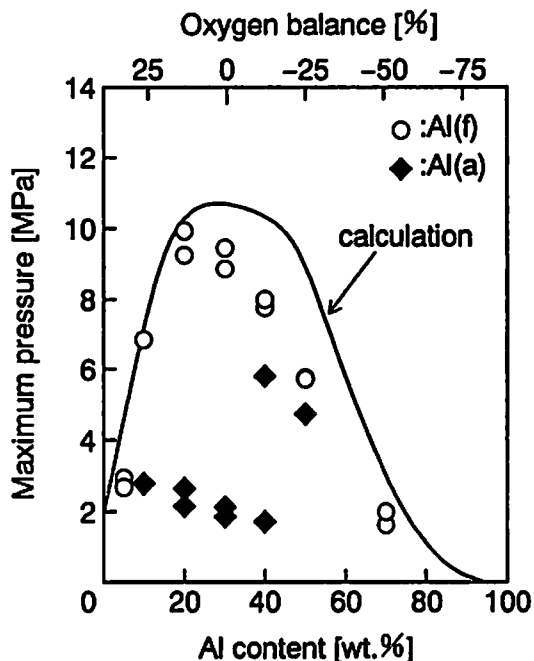
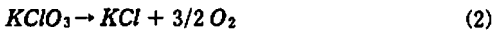


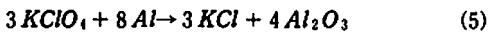
Fig. 2 Influence of the shape of Al on the maximum pressures of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures

が充分に進行しないことがわかった。また、Al(f)含有試料の場合、アルミニウム含有率20~30wt.%において最大値となり、発生圧力の計算値は酸素バランスが正の領域で実験値と良好な一致を示した。なお、この領域では燃焼残留物からアルミニウムは検出されず、試料中のアルミニウムはほぼ完全に酸化したものと推測された。アルミニウムが完全に酸化して大きな発熱を生ずるには、アルミニウムの表面から内部まで酸化反応が急速に進行する必要があるが、Al(f)はAl(a)に比べ比表面積が大きく、鱗片状であるために酸化反応が内部に進行しやすく、さらに酸化剤に付着しやすいため、酸化剤の分解によって生ずる酸素との接触が容易に起こり、着火性、反応性が高くなると考えられる<sup>3) 4)</sup>。

KClO<sub>3</sub>、KClO<sub>4</sub>の熱分解機構についてはこれまでに多くの報告があり、総括反応式として以下の式が考えられている。



また、アルミニウムとの反応については、



が考えられるが、それぞれの反応熱は混合物1gあたり、9.7kJ/g、10.6kJ/gと同程度である<sup>3) 12) 13)</sup>。

一方、酸素バランスが負の領域、特にアルミニウム含有率40~50wt.%では実験値が計算値より小さくなる傾向がある。また、この領域では酸素不足のため、燃焼後の残留物から未反応アルミニウムが検出されている。この領域では混合物中のアルミニウムが多く、伝熱がよいため着火性は高いものの、酸化剤との接触が少ないため反応進行が遅く、試料全体が反応するのに要する時間がより長く、ゆえに発生圧力測定値は、反応速度因子を考慮していない計算値に比べ小さくなると考えられた。

### 3.2 着火性および着火遅れ時間

Fig. 3に、フレークアルミニウムと酸化剤を混合した場合の、各組成のアルミニウム含有率と着火遅れ時間の関係を示す。着火遅れ時間は試料の着火性を表すパラメータの一つである。試験結果には多少のばらつきはあるものの、アルミニウム含有率20wt.%以下ではいずれの試料も10ms以上となり、着火性が極端に悪くなっている。一方、アルミニウム含有率が30wt.%以上では5~8ms程度ではほぼ一定値を示しており、着火性には大きな変化がないことがわかる。アルミニウムと酸化剤よりなる混合物の反応では、点火玉の爆

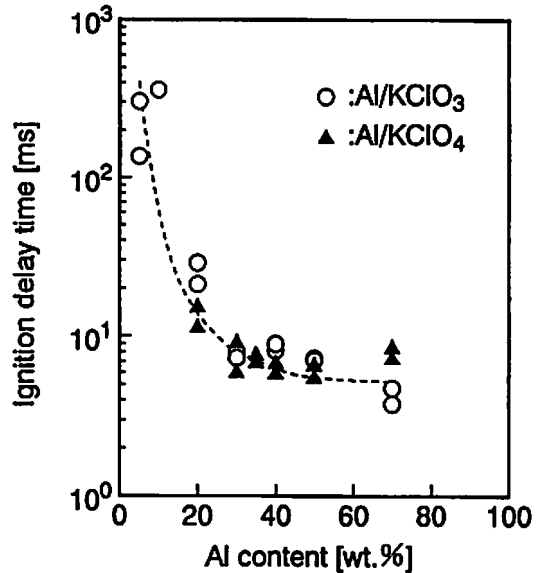


Fig. 3 Influence of Al content on the ignition delay time of Al(f)/oxidizer mixtures

発熱によりまず点火玉近傍の試料が加熱され、アルミニウムと酸化剤の固相-固相反応が生じ、反応熱による局所的な高温部から周辺試料への伝熱により、温度上昇や反応開始または促進に寄与する。反応が進行する過程で試料の温度がアルミニウムの融点(650℃)以上になるとアルミニウムが融解を始め、その表面を覆っていた酸化被膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)がはがれ、熔融したアルミニウムが急激に酸化され、大きな発熱を伴って燃焼し、爆発的な反応となる。以上のような反応が進行すると仮定すると、各組成の着火遅れ時間の相違は混合物中の金属と酸化剤の熱伝導率の相違に大きく影響をうけると考えられる。すなわち、酸化剤に比べて熱伝導率の大きいアルミニウムの含有率が小さい場合には、反応による熱が周辺の試料に伝わりにくいため、酸化剤の分解が容易に進行せず、着火性が悪くなる<sup>14)</sup>。一方、アルミニウム含有率が一定値を越えると、アルミニウム粉末が酸化剤の周囲を被覆し得るほど充分に存在するため熱伝導が良好となり、酸化剤の分解が促進されてアルミニウムの酸化反応が進行し、着火性が向上すると考えられる。しかし、熱伝導が充分であったとしても反応の開始までには有限の時間を要するため、ある値、この場合は当量比である30wt.%を越えると着火遅れ時間もある一定値を示すようになると考えられる。また、着火の成否を支配するのがアルミニウムと酸化剤の伝熱であるとすれば、KClO<sub>3</sub>とKClO<sub>4</sub>では伝熱特性には大差ないと考えられるから同様の傾向を示したものと考えられる。なお、Al(a)は比表面

積が小さいため着火性が悪く、不着火の試料もあった。また、着火燃焼し、圧力上昇が測定された試料でも粉末X線回折の結果から未反応のアルミニウムが検出されたため、十分な酸化反応は進行していないと考え、発生圧力に関する考察はしていない。ただし、同試料の時間-圧力試験の結果ではいずれの組成でも着火しており<sup>7)</sup>、爆発特性が点火エネルギーに影響を受けることを考え併せると、この組成では点火玉では着火に必要なエネルギーは与えられなかったと考えられる<sup>15)</sup>。

### 3.3 酸化剤種の影響

Al(f)とKClO<sub>3</sub>、KClO<sub>4</sub>の混合物について、試料0.5gを用いた場合の、アルミニウム含有率と最大到達圧力の関係を実験値と共に化学平衡計算結果および断然火炎温度計算結果と併せてFig. 4に、アルミニウム含有率と平均昇圧速度の関係を図5に示す。化学平衡計算では粒子形状等の物理的因子を考慮していないので、ここではより反応性の高いAl(f)の実験値について検討する。

各組成における最大到達圧力はAl(f)/KClO<sub>3</sub>系よりもAl(f)/KClO<sub>4</sub>系の方が大きく、概ね計算結果と同様な傾向を示しているが、酸素バランスの値によってその傾向は若干異なっている。酸素バランスが正、すなわちアルミニウムに対して酸化剤が十分に存在する場合には、Al(f)/KClO<sub>3</sub>系における計算値と実測値が良好な一致を示している。この領域ではX線回折による残留物の定性の結果、アルミニウムは検出されなかったことから、アルミニウムはすべて反応したと考えられる。また、断然火炎温度の計算結果は酸化剤

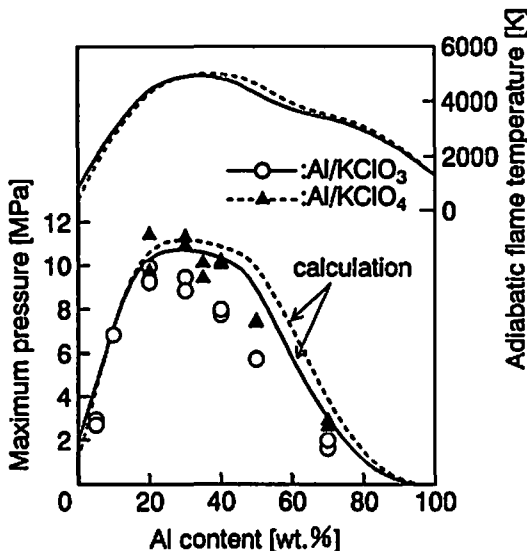


Fig. 4 Influence of oxidizer on the combustion parameters of Al(f)/oxidizer mixtures

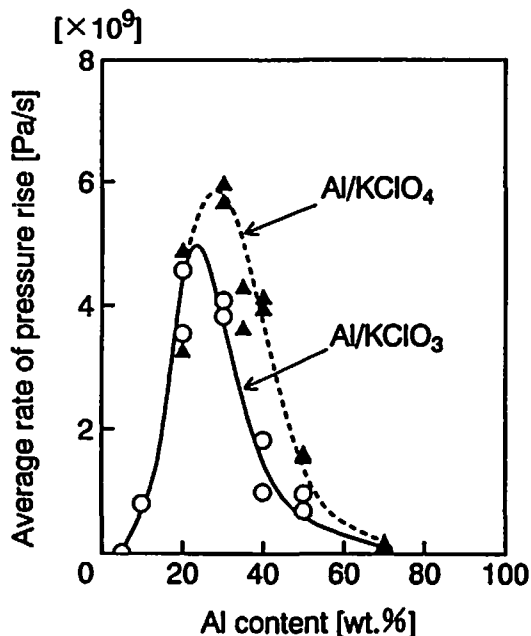


Fig. 5 Influence of oxidizer on the average rate of pressure rise of Al(f)/oxidizer mixtures

種による大きな相違はなく、酸素バランスがゼロとなるアルミニウム30wt.%のときに、約5000Kを示した。これはアルミニウムの沸点である約2800Kをはるかに越えており、このような高温域ではアルミニウムは気相で酸化反応が進むと考えられる。さらに、Fig. 6に平衡計算による反応生成物の結果を示すが、酸素過剰の領域ではO<sub>2</sub>やOの生成割合が多く、アルミニウムの酸化反応が進行しやすいと予想される。なお、平衡計算の結果から、燃焼時の平衡組成中にはカリウムや塩素といった元素、ならびにAlO、Al<sub>2</sub>O等のアルミニウムの酸化物が気相に生成すると予測されるが、反応後の残留物の粉末X線回折結果から、これらの物質はKClおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中間生成物であると考えられる。

一方、Al(f)/KClO<sub>4</sub>系では、アルミニウム含有率10wt.%以下では不着火であるものの、20~30wt.%では計算値と良好な一致を示しており、KClO<sub>3</sub>の場合と同様、計算の仮定と同様な反応をしていると考えられる。なお、Al/KClO<sub>4</sub>系の平衡計算結果は、KClO<sub>3</sub>の場合とはほぼ同様の組成の生成物を生ずると予想された。

酸素バランスが負の領域では、いずれの場合も実測値は計算値を下回っており、また粉末X線回折結果より、酸素不足のために酸化されなかったアルミニウムが未反応のまま残留物として検出されたことが確認された。Al(f)/KClO<sub>3</sub>系では、アルミニウム含有率

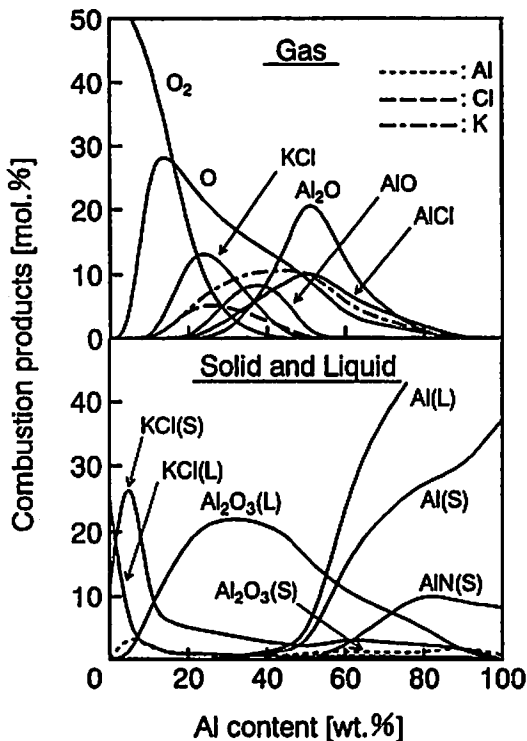


Fig. 6 Combustion products of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures predicted with the equilibrium calculation

50wt.%以上においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が検出されているが、この領域では断熱火炎温度計算値がアルミニウムの沸点に達せず、液相または固相のアルミニウム粉末が酸化されAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化被膜を形成するため、計算で予測するような酸化反応が進行しないものと考えられる。

平均昇圧速度はいずれの系も酸素バランスがゼロ付近で最大値をとる (Fig. 5)。これは、最大到達圧力と酸素バランスの関係と同様の傾向である。また、KClO<sub>3</sub>に比べKClO<sub>4</sub>の方が平均昇圧速度自体は大きな値をとるが、アルミニウム含有率が20wt.%未満では着火性が悪いため不爆となる。ゆえに着火性、反応性はKClO<sub>3</sub>の方が優れているが、ひとたび反応が開始すれば、KClO<sub>4</sub>もKClO<sub>3</sub>と同等の燃焼爆発挙動を示すことが明らかとなった。

### 3.4 Al(f)/KClO<sub>3</sub>系におけるKClO<sub>3</sub>粒子径の影響

分級されたKClO<sub>3</sub>とAl(f)の混合物についてのKClO<sub>3</sub>の粒子径と最大到達圧力および着火遅れ時間の関係をFig. 7に示す。KClO<sub>3</sub>の平均フェレ径が28μmから250μmへと増加すると、最大到達圧力は9.5MPaから5.3MPaへとおよそ1/2に、着火遅れ時間は逆に2倍になっている。また、同様に平均昇圧速度は1/10に変化しており、粒子径の増加に伴い着火爆発性

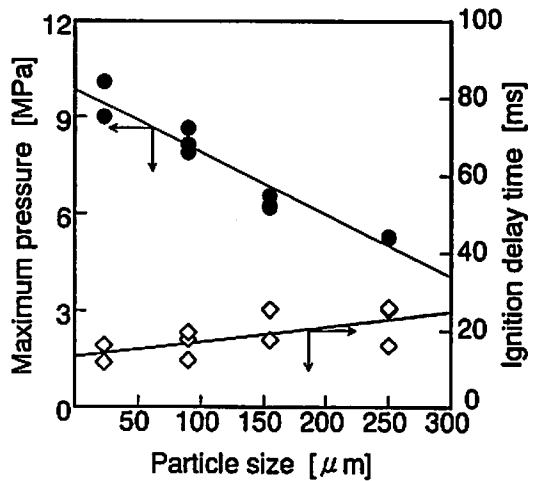


Fig. 7 Influence of the particle size of KClO<sub>3</sub> on the maximum pressure and the ignition delay time of Al(f)/KClO<sub>3</sub> mixtures

能は低下することが明らかになった<sup>16)</sup>。これは、KClO<sub>3</sub>粒子径の増加により、アルミニウムとの接触面積が減少し、KClO<sub>3</sub>分解時に生成する酸素の供給およびアルミニウムの燃焼熱によるKClO<sub>3</sub>の分解が起りにくくなること、さらに試料間の空隙の増加による熱伝達の低下に基づく反応性の低下によるものと考えられる<sup>17)</sup>。可燃剤であるアルミニウムと酸化剤との反応に関しては、化学的には(4)、(5)式等で考えられるが、これのみならず着火、起爆時におけるホットスポットの存在に関する検討が必要である。なお、本反応については現象論的には理解が得られるが、今後より定量的に議論を進め、反応機構に関する情報を得ることが望まれる。

## 4. 結 言

形状の異なる2種類のアルミニウム粉末と塩素酸カリウム、過塩素酸カリウムの2種類の酸化剤を混合した煙火組成物について密閉容器試験を行い、形状や組成比が燃焼爆発挙動に及ぼす影響について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) フレークアルミニウムはアトマイズドアルミニウムに比べ反応性が高く、これを含有した混合物は酸素が十分に供給される場合には平衡計算で仮定する反応と同様な反応が進行していると考えられ、反応パラメータも計算値と良好な一致を示す。
- (2) フレークアルミニウムと酸化剤の混合物の着火遅れ時間は酸化剤種による影響よりもアルミニウム含有率による影響の方が支配的であり、酸素バランスがゼロあるいはそれ以下の場合には

ほぼ一定値の5～8 msを示す。

- (3) アルミニウム/酸化剤混合物は酸素過剰の場合には着火性は悪いが、酸化反応が十分に進行した場合には爆発時の性能は計算予測と一致する。
- (4) 化学平衡計算による燃焼パラメータや生成物組成の予測は実験結果の傾向をよく説明できるが、計算に用いる仮定が実際の反応機構と異なると考えられる場合には実測値と一致しない。また、本実験の系では酸化剤種による燃焼パラメータ、生成物組成計算値に大きな相違はみられなかった。
- (5) 粒子径の異なる塩素酸カリウムとフレークアルミニウムの混合物は、粒子径の増加により着火爆発特性が低下することが確認された。

#### 謝 辞

本研究の一部は、(財)火薬工業技術奨励会研究助成金により行うことができました。ここに記して謝意を表します。また、本研究を行うにあたり、試料の一部の提供と有意義な助言を賜りました。日本煙火協会玩具煙火検査所宮原章所長、畑中修二主任研究員に厚く御礼申し上げます。さらに密閉容器試験の実施にあたりご協力をいただいた、日油技研工業(株)辻進三部長、渡辺将史氏、風間直氏、田島なお子氏に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 細谷政夫, 「花火の科学」, p42 (1980), 東海大学出版会
- 2) 村井一, 工業火薬, 50, 504-515 (1989)
- 3) J. A. Conkling, "Chemistry of pyrotechnics", p55 (1985), Merceel Dekker
- 4) 清水武夫, 工業火薬, 47, 334-341 (1986)
- 5) 日本火薬工業会資料編集部, 「一般火薬学」, p 111 (1991), 日本火薬工業会
- 6) 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋浩, 早川宗八郎, 「粉体 一理論と応用一」, p54 (1979), 丸善
- 7) 青地忠浩, 三宅淳巳, 小川輝繁, 畑中修二, 宮原章, 工業火薬協会秋季研究発表会講演要旨集, 83-84 (1993)
- 8) A. Miyake, T. Aochi, T. Ogawa, S. Hatanaka and A. Miyahara, Proc. 20th Int'l Pyrotechnics Seminar, 719-728, Colorado Springs (1994)
- 9) W. C. Reynolds, "STANJAN (Ver.3) Manual" (1986), Stanford University
- 10) D. R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical tables (2nd ed.) (1975), 堀越研究所
- 11) ヴェ・ア・リャービン, エム・ア・オストロウモフ, テ・エフ・スヴィット (遠藤敬一訳), 「便覧物質の熱力学的性質」, p46 (1977), 日・ソ通信社
- 12) 中村英朗, 原泰毅, 長田英世: 工業火薬, 44, 15-20 (1983)
- 13) 永石俊幸, 松本勝, 吉永俊一, 松浦義久, 宮原章, 畑中修二, *ibid.*, 47, 356-365 (1986)
- 14) 畑中修二, 宮原章, *ibid.*, 50, 498-503 (1989)
- 15) 田中一三, 清水武夫, 田中克己, 疋田強, *ibid.*, 36, 76-86 (1975)
- 16) 白木広治, 青地忠浩, 三宅淳巳, 小川輝繁, 火薬学会1995年度年会講演要旨集, 117-118 (1995)
- 17) F. P. Bowden & A. D. Yoffe, "Initiation and growth of explosion in liquids and solids", p 64 (1952), University of Cambridge Press

## Explosion properties of aluminum/oxidizer mixtures in a closed vessel

by Atsumi MIYAKE\*, Tadahiro AOCHI\*, Koji SHIRAKI\*  
and Terushige OGAWA\*

In order to understand explosion properties of aluminum/oxidizer mixtures for firework a closed vessel test was carried out, and pressure profile and ignition delay time were measured.

It was found that flake aluminum (Al(f))/oxidizer mixtures were more reactive and showed higher pressure values than those of atomized aluminum (Al(a))/oxidizer mixtures. At a positive oxygen balance region Al(f)/oxidizer mixtures showed a good agreement with the theoretically predicted values of combustion pressure at a constant volume. The combustion parameters with equilibrium calculation of aluminum/potassium chlorate showed almost the same ones of aluminum/potassium perchlorate.

Furthermore, to investigate the influence of particle diameter of potassium chlorate on the explosion properties of Al(f)/potassium chlorate mixtures, the same kind of closed vessel test was performed and it was found that the mixtures became less sensitive and reactive with the increase of particle diameter.

(\*Department of Safety Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, JAPAN)

---