

## アルミニウム/塩素酸カリウム混合物の水中爆発特性

青地忠浩\*, 三宅淳巳\*, 小川輝繁\*, 松永猛裕\*\*

中山良男\*\*, 飯田光明\*\*

アルミニウム/酸化剤系煙火組成物のアルミニウム粉末の形状とその含有率が爆発エネルギーに及ぼす影響を検討するために水中爆発試験を実施した。実験に用いたアルミニウムは、煙火組成物に一般に使用されている鱗片状のフレークアルミニウムと粒状のアトマイズドアルミニウムである。衝撃波エネルギーに関しては、いずれの種類のアルミニウムでもその含有量が25 wt.%付近で最大となり、同質量のTNTに対する比率(以下、TNT比と示す)はフレークアルミニウムの場合が約0.5、アトマイズドアルミニウムでは約0.25となった。一方、バブルエネルギーに関しては、フレークアルミニウムの場合はその含有率25 wt.%付近で、アトマイズドアルミニウムの場合は同約50 wt.%で最大となり、TNT比は前者が1.3、後者が1.8というようにバブルエネルギーとして放出される割合がCHNO系爆薬に比べて非常に大きいという特徴があることが分かった。また、衝撃波の形状及びアルミニウムの反応率について検討した結果、アルミニウムの形状の相違はアルミニウムの燃焼状態に大きく影響しており、アトマイズドアルミニウムの場合にはあと燃えを生ずることによってバブルエネルギーが増大することを見いだした。

## 1. 緒言

アルミニウム粉末と酸化剤からなる混合火薬類は、煙火の雷薬(発音剤)や滝剤(火花剤)等に用いられ、利用価値が高い混合物である<sup>1)</sup>。しかし、これらの混合物は鋭感でかつ威力が大きいため、発火・爆発事故を引き起こす危険性が高く、煙火製造工場において幾多の事故が生じている<sup>2)</sup>。安全な煙火組成物を開発するとともに、煙火製造工場において適切な安全対策を検討する上で、アルミニウム/酸化剤系混合物の感度や威力に関する定量的な評価とその爆発特性の把握は急務である。

一般に煙火組成物は多成分系の混合火薬類であり、原料物質の種類や含有率、粒度分布、粒子形状、混合物の量や装填密度といった多くの因子が爆発挙動に影響を及ぼすため、爆発特性の把握は容易ではない。実

際、これまで煙火組成物の感度や威力の定量的評価に関するいくつかの研究がなされてきたが<sup>3,4)</sup>、上述の影響因子を考慮した系統的な爆発特性に関する研究は少ない。アルミニウムを含有する混合火薬類に関して著者らは、形状の異なるアルミニウム粉末と、塩素酸カリウムおよび過塩素酸カリウムの混合比を変化させた2成分系混合物について24 cc密閉容器試験を実施し、アルミニウム/酸化剤系混合物の着火性や反応性が、酸化剤種よりもアルミニウムの粒子形状に影響されることを報告した<sup>5,6)</sup>。ここでは、アルミニウムと塩素酸カリウムの混合物(以下、Al/KClO<sub>3</sub>混合物と略記)について水中爆発試験を実施し、Al/KClO<sub>3</sub>混合物の爆発威力を定量的に評価するとともに、アルミニウムの粒子形状が水中爆発特性に及ぼす影響に関して検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

本研究で使用したアルミニウムは、鱗片状のフレークアルミニウム(中塚金属箔粉工業(株)製、平均粒径30 μm、比表面積3.55 m<sup>2</sup>/g、純度99.3%、以下Al(f)と略記)と、粒状のアトマイズドアルミニウム(中塚金属箔粉工業(株)製、平均粒径20 μm、比表面積0.71 m<sup>2</sup>/g、純度99.8%、以下、Al(a)と略記)の2種類で

1996年8月5日受理

\*横浜国立大学工学部物質工学科

〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

TEL 045-339-3993

FAX 045-339-4011

\*\*物質工学工業技術研究所極限反応部

〒305 茨城県つくば市東1-1

TEL 0298-54-4793

FAX 0298-54-4783

Table 1 Samples used in this study:

Oxidizer	Al	Al content (wt.%)
KClO <sub>3</sub>	Al(f)*	10, 20, 25, 30, 40, 50, 60
	Al(a)**	10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70

\*Al(f) : flake aluminum

\*\*Al(a) : atomized aluminum

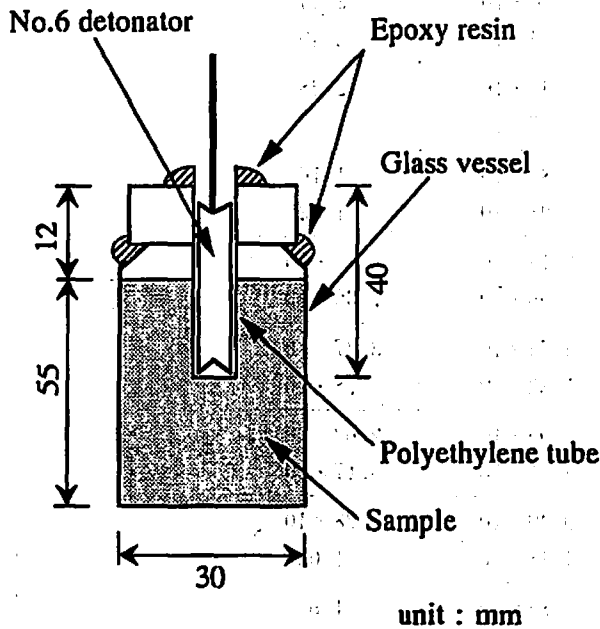


Fig. 1 Schematic drawing of glass vessel of underwater explosion test

ある。アルミニウムの表面状態に関して、Al(f)はAl(a)と比較して比表面積が約5倍大きく、また前報でSEM写真に示したように酸化剤粒子表面に付着しやすいのが特徴である<sup>6)</sup>。またAl(f)は、製造時に2 wt.%のステアリン酸が添加され、その表面が被覆されている。酸化剤である塩素酸カリウムには、Eka Nobel Elektrokemi社製工業製品(平均粒径70 $\mu$ m、比表面積0.27 m<sup>2</sup>/g、以下、KClO<sub>3</sub>と略記)を用いた。いずれも煙火組成物として一般に使用されているグレードの原料である。

Table 1に示す各組成の試料を、回転混合器を用いて合計55 gを10分以上回転混合することで調製した。各試料25 gを、Fig. 1に示すような内径30 mm、内容積30 cm<sup>3</sup>のガラス容器に装填し、エポキシ樹脂を用いて密封した。試料に十分なエネルギーを与えた場合の爆発威力を評価することを想定し、今回は6号電気雷管(日本油脂(株)製)1本を用いて起爆した。なお基準試料として、粉状2,4,6-トリニトロトルエン(以下、TNTと略記)24.4 gとペンタエリスリトールテトラナイトレート(以下、PETNと略記)14.0 gについて

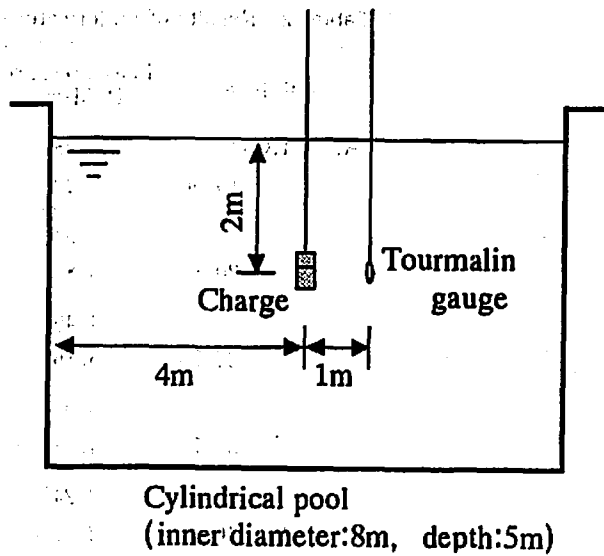


Fig. 2 Experimental set-up of underwater explosion test

も同様の実験を行った。

## 2.2 水中爆発試験

水中爆発試験は、元来高性能爆薬の性能評価手法であり、動的威力に相当する衝撃波エネルギーと、静的威力に相当するバブルエネルギーを測定する試験である<sup>7)</sup>。その特徴として、動的威力と静的威力を分けて評価することができること、飛散物が無く騒音が小さいこと、また比較的安全にかつ多くの実験回数をこなすことが可能で、爆風圧測定と比較してデータの再現性が良好なことが挙げられる。Fig. 2に今回行った水中爆発試験の実験装置配置図を示す。トルマリンゲージ(PCB piezotronics社製138 A 10)を水深2 m、爆源からの水平距離1 mに設置し、試料起爆後の水中圧力の時間変化を測定した。トルマリンゲージからの信号をチャージアンプ(PCB piezotronics社製480 D 06)およびバッファアンプ(YATORO電子(株)製YH-145)を介してAD変換器(AUTONICS社製S 210)に送り、デジタル量に変換してパーソナルコンピュータ(EPSON社製PC-286 LS)およびデジタルストレージスコープ(岩通電子(株)製DS 6612)に取り込んだ。なお、衝撃波波形は時間分解能1 $\mu$ sで衝撃波到達から2 ms後まで、バブルパルスは時間分解能100 $\mu$ sで衝撃波到達から200 ms後まで測定した。得られた衝撃波波形とバブルパルスから、従来よりCHNO系の爆薬の水中爆発試験に適用されているColeの理論式<sup>7,8)</sup>(式(1)および(2))に従って衝撃波エネルギー( $E_s$ )とバブルエネルギー( $E_b$ )を算出した。

$$E_s = \frac{4\pi R^2}{\rho_w C_w} \int_0^t \{P(t)\}^2 dt \quad (1)$$

Table 2 Results of underwater explosion test of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures

Samples	Peak pressure P (MPa)	Shock energy E <sub>s</sub> (kJ/g)	Bubble energy E <sub>b</sub> (kJ/g)
Al(f)/KClO <sub>3</sub> = 10/90	3.98	2.16 × 10 <sup>-1</sup>	1.37
	5.29	2.50 × 10 <sup>-1</sup>	1.36
20/80	4.54	3.89 × 10 <sup>-1</sup>	2.33
	5.83	4.05 × 10 <sup>-1</sup>	2.33
25/75	4.49	3.50 × 10 <sup>-1</sup>	2.44
	5.86	4.14 × 10 <sup>-1</sup>	2.49
30/70	3.03	2.45 × 10 <sup>-1</sup>	2.28
	4.53	2.77 × 10 <sup>-1</sup>	2.21
40/60	2.24	8.82 × 10 <sup>-2</sup>	1.16
	2.12	8.98 × 10 <sup>-2</sup>	1.22
50/50	1.50	2.18 × 10 <sup>-2</sup>	7.83 × 10 <sup>-1</sup>
	1.62	2.06 × 10 <sup>-2</sup>	7.36 × 10 <sup>-1</sup>
60/40	1.37	4.74 × 10 <sup>-4</sup>	3.37 × 10 <sup>-1</sup>
	1.23	1.33 × 10 <sup>-3</sup>	3.78 × 10 <sup>-1</sup>
Al(a)/KClO <sub>3</sub> = 10/90	1.91	1.95 × 10 <sup>-2</sup>	2.63 × 10 <sup>-1</sup>
	3.18	3.71 × 10 <sup>-2</sup>	3.17 × 10 <sup>-1</sup>
20/80	1.95	9.49 × 10 <sup>-2</sup>	9.28 × 10 <sup>-1</sup>
	2.36	1.18 × 10 <sup>-1</sup>	1.03
25/75	3.18	1.83 × 10 <sup>-1</sup>	1.61
	3.25	1.92 × 10 <sup>-1</sup>	1.65
30/70	2.91	2.22 × 10 <sup>-1</sup>	1.98
	2.86	1.56 × 10 <sup>-1</sup>	1.53
40/60	1.98	1.40 × 10 <sup>-1</sup>	2.60
	2.67	1.48 × 10 <sup>-1</sup>	2.34
50/50	2.17	1.19 × 10 <sup>-1</sup>	3.28
	1.84	1.22 × 10 <sup>-1</sup>	3.28
60/40	1.58	4.32 × 10 <sup>-2</sup>	2.37
	1.74	5.83 × 10 <sup>-2</sup>	2.74
70/30	—	—	4.61 × 10 <sup>-1</sup>
	1.25	0.00	—
PETN (14.0g)	9.57	1.23	3.20
PETN*	—	1.44	3.00
TNT (24.4g)	9.69	7.93 × 10 <sup>-1</sup>	1.85
TNT*	—	1.04	2.06

\*: Bjarnholt<sup>9)</sup>

$$E_b = \frac{4}{3} \pi \left( \sqrt{\frac{3P_0}{2\rho_w}} \frac{T_B}{\beta} \right)^3 P_0 \quad (2)$$

ここで、R: 爆源とセンサー間の距離 [m], ρ<sub>w</sub>: 水の密度 (約1000kg/m<sup>3</sup>), C<sub>w</sub>: 水中の音速 (約1500m/s),

P(t): 時間 t における衝撃波圧力, P<sub>0</sub>: 爆源における静水圧 [Pa], また β はガンマ関数で、ここでは β = (5/6, 1/2) = 2.2405 である。

### 3. 実験結果

同一試料に対して 2 回ずつ測定を行った実験結果を

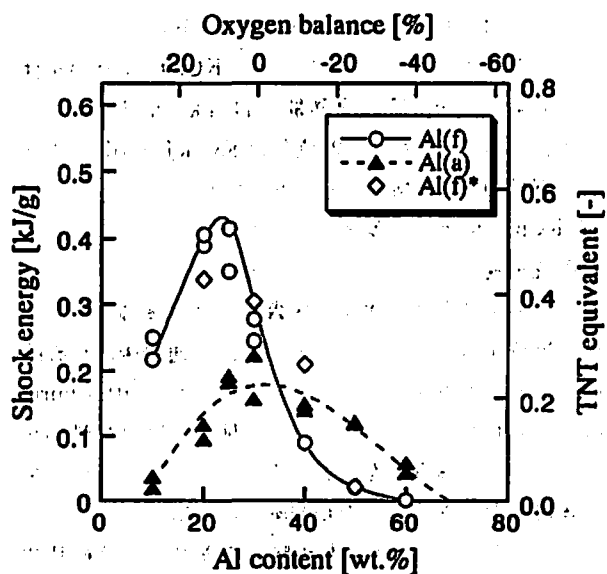


Fig. 3 Shock energies and its TNT equivalent of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures as a function of Al content (\*: S. Hatanaka et al.<sup>9)</sup>)

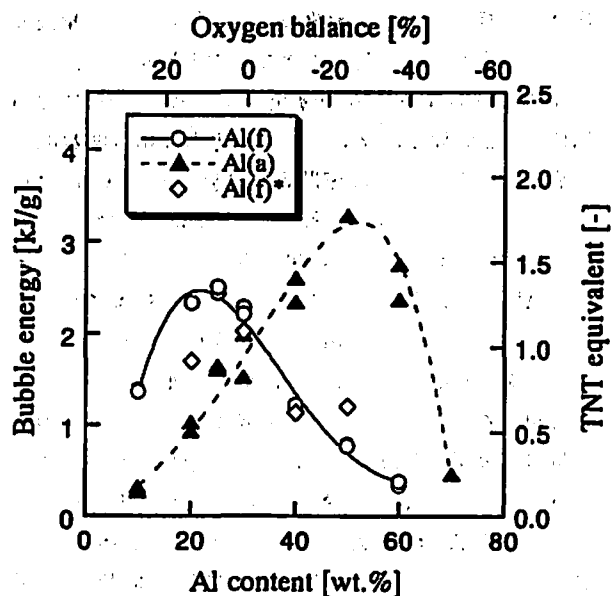


Fig. 4 Bubble energies and its TNT equivalent of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures as a function of Al content (\*: S. Hatanaka et al.<sup>9)</sup>)

Table 2 に示す。Al/KClO<sub>3</sub> 混合物の場合、同一の配合比であっても CHNO 系の化合爆薬と比較してピーク圧力のばらつきが大きく、最大で 1.5 MPa の差が見られた。これは試料が粉末の混合物であるために、その混合状態や装填比重が完全に均一ではないことに起因すると考えられる。

Fig. 3, Fig. 4 にアルミニウムの含有率および粒子形状に対する衝撃波エネルギー、バブルエネルギーの変化を示す。右側の軸には、同質量の TNT の衝撃波エネルギー、バブルエネルギーの値に対する

Al/KClO<sub>3</sub> 混合物の各エネルギーの比率 (TNT 比) を示した。ここで、TNT の  $E_s$ ,  $E_b$  はそれぞれ 0.79 kJ/g, 1.85 kJ/g である。以前に、本実験と同一の試料量、試料容器を用いた場合の爆風圧の TNT 換算率について報告したが、本実験で得られた Al/KClO<sub>3</sub> 混合物の衝撃波エネルギーの TNT 比はこれと良好な一致を示した<sup>10)</sup>。

Fig. 3 から衝撃波エネルギーは、Al(f) 系、Al(a) 系いずれも試料中の酸素原子が量論組成より豊富に存在するアルミニウム含有率 25 wt.% (O.B. = +7.2%) の配合で最大値を示した。Al(f) 系の場合、最大で TNT 比約 0.5 の衝撃波エネルギーを生じ、酸素バランスが負になるアルミニウム含有率 30 wt.% 以上で急激に減少した。畑中らは、本実験と同一の Al(f) と KClO<sub>3</sub> を使用して約 200 g の試料を鋼管に詰め、エマルジョン爆薬 50 g をブースターにして起爆した場合の水中爆発試験について報告している<sup>9)</sup>。本実験は試料量や容器、起爆方法が異なるものの、図中に示したように衝撃波エネルギーのアルミニウム含有率に対する傾向はこれと良好な一致を示した。一方、Al(a) 系の場合、最大で Al(f) 系の半分の TNT 比約 0.25 の衝撃波エネルギーを生じた。また、Al(a) 系の衝撃波エネルギーは、酸素バランスが負になるアルミニウム含有率 30 wt.% 以上の配合においても急激な減少を示さず、アルミニウム含有率 25~50 wt.% という広い範囲で TNT 比約 0.2 の衝撃波エネルギーを生ずることが分かった。

Fig. 4 からバブルエネルギーは、Al(f) 系の場合にアルミニウム含有率 25 wt.% の配合で最大となったが、これは衝撃波エネルギーが最大値を示した配合に等しい。また、Al(f) 系のバブルエネルギー値は畑中ら<sup>9)</sup> の実験結果と良好な一致を示した。一方、Al(a) 系ではアルミニウム含有率を増加させるとバブルエネルギーは単調に増大し、試料中の酸素原子が量論組成より不足しているアルミニウム含有率 50 wt.% (O.B. = -25%) で最大値を示した。黒川はアルミニウム含有エマルジョン爆薬の水中爆発試験において、アトマイズドアルミの含有率を増加させるとバブルエネルギーが増大することを報告しており<sup>11)</sup>、本実験の結果はこの傾向によく一致している。本実験の結果から、アルミニウムの粒子形状の相違が Al/KClO<sub>3</sub> 混合物の衝撃波エネルギーとバブルエネルギーの両方に対して大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

また Al/KClO<sub>3</sub> 混合物のバブルエネルギーの TNT 比は、Al(f) 系で最大 1.3, Al(a) 系では最大 1.8 という大きな値になり、Al(f) 系、Al(a) 系いずれの場合にも CHNO 系の化合爆薬と比較して大きなバブルエ

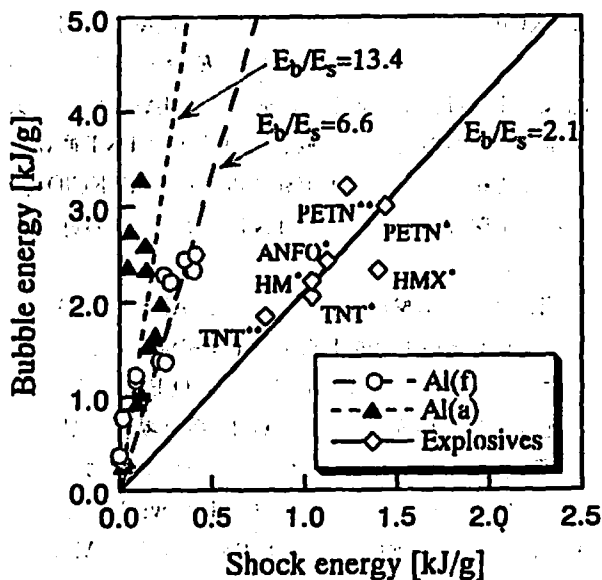


Fig. 5 Energy distributions of shock and bubble energies of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures and various explosives (\*: Bjarnholt<sup>8)</sup>, \*\*: This work)

エネルギーを生じるという特徴が見られた。

そこでFig. 5に、各試料の衝撃波エネルギー( $E_s$ )とバブルエネルギー( $E_b$ )への分配(エネルギーバランス)を示す。CHNO系の爆薬の場合、バブルエネルギーと衝撃波エネルギーの比( $E_b/E_s$ )は爆薬の種類によらずほぼ一定となり、バブルエネルギーは衝撃波エネルギーの約2倍程度になることが知られている<sup>12)</sup>。しかし、Al/KClO<sub>3</sub>混合物の場合、Al(f)系ではバブルエネルギーが衝撃波エネルギーの約6.6倍、Al(a)系では約13.4倍になり、水中爆発により生ずるエネルギーの大半がバブルエネルギーに由来していることが明らかとなった。今回の実験結果と同様に、アルミニウムを含有する火薬類の水中爆発試験において比較的大きなバブルエネルギーが測定されており<sup>13)</sup>、このことはアルミニウム/酸化剤系混合物に共通した特徴であると見なすことができる。

#### 4. 考察

##### 4.1 アルミニウムの粒子形状が衝撃波波形に及ぼす影響

本実験の結果から、アルミニウム/酸化剤系混合物の水中爆発においてアルミニウムの粒子形状が衝撃波エネルギー、バブルエネルギーの両方に大きな影響を与えること、また衝撃波エネルギーに対するバブルエネルギーの割合がCHNO系の爆薬と比較して大きいことが明らかとなった。ここでAl/KClO<sub>3</sub>混合物が理想的に反応した場合の総括反応式は次のようであると推定されている<sup>14)</sup>。



この反応は、酸化剤であるKClO<sub>3</sub>の分解とアルミニウムの燃焼から成り立っている。KClO<sub>3</sub>は発熱を伴って分解し、その際の発熱量は44.4 kJ/mol<sup>14)</sup>である。一方、アルミニウムの燃焼熱は835 kJ/mol<sup>14)</sup>であり、KClO<sub>3</sub>の分解熱の約20倍と大きい。従って、Al/KClO<sub>3</sub>混合物の爆発エネルギーは、アルミニウムの燃焼挙動に大きく依存しているといえる。アルミニウム粉末を含有する爆薬の爆轟時には、爆轟波面において燃焼するアルミニウムと、波面の通過後に比較的ゆっくりと燃焼する、いわゆる“あと燃え(after burning)”を生ずるアルミニウムの2種類の燃焼挙動が知られており、爆轟波面におけるアルミニウムの反応量が爆轟圧力や爆速などの動的威力に影響し、アルミニウムの“あと燃え”は水中衝撃波や爆風圧の持続時間などに影響すると考えられている<sup>15,16)</sup>。

本実験で得られた衝撃波波形例をFig. 6, Fig. 7に示す。Al(f)系の場合、酸素バランスが正であるアルミニウム含有率10~30 wt.%の配合ではCHNO系爆薬と同様の典型的な衝撃波波形が得られ、衝撃波波形の立ち上がりと同時に大きな圧力上昇を示し、ピーク圧力は6号雷管のみの爆発によるピーク圧力(2.4 MPa)の2倍程度に達し、その後圧力は指数関数的に減衰した。前報の24cc密閉容器試験より、Al(f)は点火玉の火炎により容易に着火し、Al(a)と比較して極めて着火性が高いという結果が得られている<sup>5,6)</sup>。また、Al(f)の表面はステアリン酸により被覆されているが、ステアリン酸は融点が70.5℃でありアルミニウムの融点660℃よりはるかに低く、またステアリン酸は可燃物であるので、この被覆がアルミニウムの燃焼抑制に効果を及ぼすことはないと思われる。従ってAl(f)は、Al(a)と比較して約5倍も比表面積が大きく、またAl(f)の個々の粒子は厚さが1 μm以下の鱗片状をしていることから、燃焼波面の通過時に容易に気化し、KClO<sub>3</sub>の分解によって生成したO<sub>2</sub>によって気相で酸化されて燃焼熱を供給し、KClO<sub>3</sub>との反応を急速に伝播させたものと考えられる<sup>17)</sup>。煙中では、本実験と同一のAl(f)とKClO<sub>3</sub>を使用して約200 gの試料を鋼管に詰め、エマルジョン爆薬50 gをプースターにして起爆した場合のAl/KClO<sub>3</sub>混合物の燃焼伝播速度は、アルミニウム含有率が20 wt.%の配合で最高値約2000 m/sを示し、アルミニウム含有率の増加とともに燃焼伝播速度が減少することを報告している<sup>18)</sup>。本実験におけるアルミニウム含有率に対する衝撃波波形および衝撃波エネルギーの変化の様相は、これと良く一致したものである。

一方、Al(a)系の場合、いずれのアルミニウム含有率においても衝撃波波形の立ち上がりで6号雷管と同

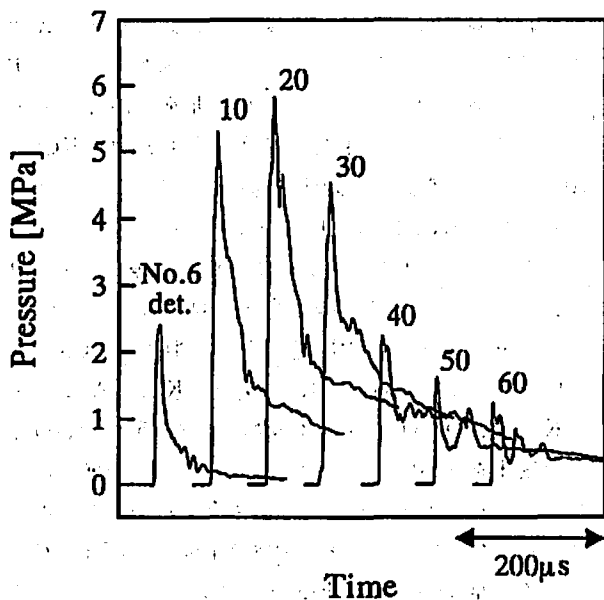


Fig. 6 Effect of Al content on the shock pressure profiles of Al(f)/KClO<sub>3</sub> mixtures (Numbers above pressure profiles indicate its Al content in wt.%)

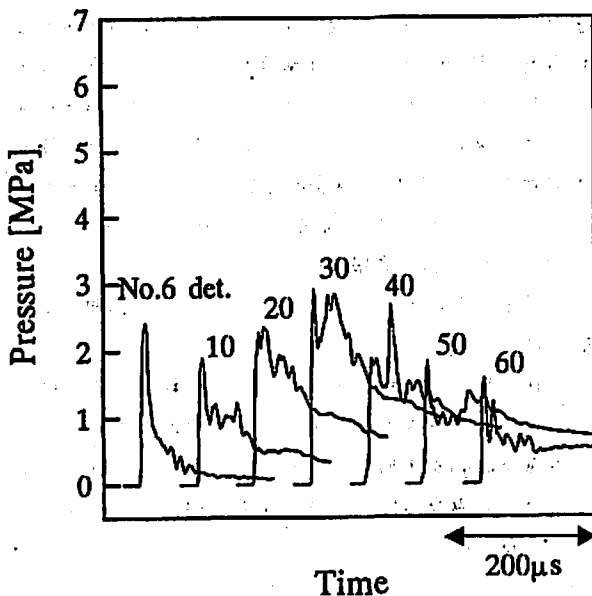


Fig. 7 Effect of Al content on the shock pressure profiles of Al(a)/KClO<sub>3</sub> mixtures (Numbers above pressure profiles indicate its Al content in wt.%)

程度の圧力上昇を示し、一旦圧力は減衰した後10~20 μs後に再び上昇している。また、ピーク以後は圧力の下降と上昇を繰り返しながら緩やかに減衰し、持続時間の長い波形になった。従って、衝撃波波形の立ち上がりのピークは6号雷管から生じたものと思われる。また、6号雷管からの衝撃波が入射しても衝撃波面においてAl(a)はほとんど燃焼せず<sup>17)</sup>、波面通過後数μs

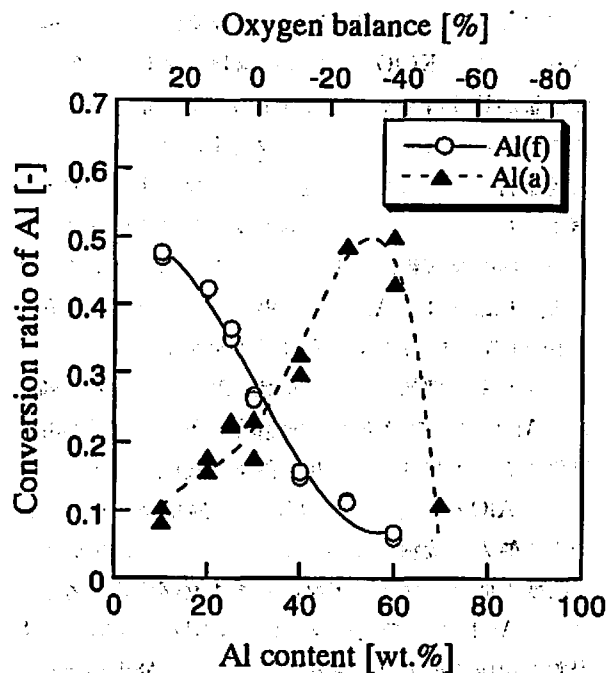


Fig. 8 Conversion ratio of Al estimated by  $(E_s + E_b) / E_{total}$  values as a function of Al content of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures  
 $E_{total}$ : Calculated value of the total heat of reaction

の時間遅れの後に着火して“あと燃え”を生じていると考えられる。

#### 4.2 粒子形状がアルミニウムの反応率に及ぼす影響

前述のように、得られた衝撃波波形の形状と衝撃波エネルギー値から判断してAl(a)系の試料は爆轟ではなく爆燃を生じていると推定される。しかし、そのバブルエネルギーは酸素バランスが負の配合でTNT比約1.8という大きな値を示しており、Al(a)とAl(f)は燃焼挙動が大きく異なると予想される。この点について、アルミニウムの見かけの反応率を算出することにより考察する。

本実験の試料では爆源近傍での衝撃波圧力は比較的小さいので、ここでは衝撃波エネルギーの熱損失が無いものとする。また、水中爆発生成ガス球の内部エネルギーは無視できるとする。そこで衝撃波エネルギー値とバブルエネルギー値の和( $E_s + E_b$ )は試料の爆発反応熱に相当すると仮定すれば<sup>9)</sup>、 $E_s + E_b$ の値を式(3)に基づくアルミニウムが100%反応した場合の理論最大発熱量 $E_{total}$ で除した値 $(E_s + E_b) / E_{total}$ は、総合的なアルミニウムの反応率を示すと考えられる。ただし、酸素バランスが負となる領域では、過剰なアルミニウムの量を考慮に入れないものとする。以上の仮定に基づき、Fig. 8にアルミニウムの粒子形状を変化させた場合のアルミニウム含有率とアルミニウムの反応率の関係をプロットした。ただし、式(3)に基づ

いてアルミニウムは $\text{KClO}_3$ との量論比に従って酸化され、一方の $\text{KClO}_3$ はこれを過剰に含有する配合では全量が熱分解するとして理論最大発熱量を算出した。ここで得られたアルミニウム反応率には上記の多くの仮定を含んでいるため、現時点では反応率の絶対的な値よりむしろアルミニウム含有率に対する傾向についての定性的な解釈にとどめておく方が適当であると考えられる。Fig. 8よりAl(f)系の場合、アルミニウム含有率10 wt.%の配合で反応率は最大値を示し、アルミニウム含有率の増加とともに単調に減少している。鱗片状のAl(f)は、燃焼波面の通過時に多くの粒子が融解、気化すると予想され、気相で酸素と接触したアルミニウムは $\text{AlO}$ を介して $\text{Al}_2\text{O}_3$ になる酸化反応を呈し、一方で酸素と接触しなかったアルミニウムは生成ガスの温度の低下に伴って未反応のまま凝縮すると考えられる。Al(f)がその高い反応性にも関わらず若干酸素過剰の領域で最大反応率を示したのは、酸素が過剰に存在するほどアルミニウム蒸気と $\text{KClO}_3$ の分解で生じる酸素との接触頻度が高くなるためと考えられる。一方、Al(a)系ではアルミニウム含有率が増加するとともに反応率はほぼ直線的に増加し、アルミニウム含有率50 wt.%で最大値を示した。Al(a)は球状あるいは回転楕円体をしており比表面積が小さく、燃焼する際は粒子全体が一度に気化するのではなく、その粒子表面から内部方向へと融解ないし気化して酸化反応が進行していくと考えられる。そのため、Al(a)はAl(f)と比較して着火性は低く<sup>6,19)</sup>、燃焼波面上でのアルミニウムの燃焼量が少ないために衝撃波エネルギーは比較的小さな値を示した。しかし、Al(a)は燃焼波面通過後に高温ガス中で酸化反応が粒子表面から内部方向に進行していく、いわゆる“あと燃え”を生じるため、バブルエネルギーが増大したと考えられる。Al(a)系の場合にアルミニウム含有率が増加すると、酸素バランスが負であるにも関わらずバブルエネルギーが増大するという結果が得られたのは、アルミニウム含有率の増加は試料中のアルミニウム粒子の個数の増加を意味しており、これによりアルミニウムの表面積の総和が増加し、融解してさらに気化して酸化されるアルミニウムの総反応量が増大するためと考えられる。また、アルミニウムの反応率の最大値は、Al(f)、Al(a)いずれも100%に達していないが、水中爆発では爆発生成ガスが膨張する際には急激な圧力、温度の上昇がなく、むしろ低下していくので、着火後にアルミニウム粉末表面から気化したアルミニウムの一部は、未反応のまま凝縮してしまうためと予想される。

先述したように、バブルエネルギーはTNT比で1.3以上という大きな値が観測された。化学平衡計算

や爆轟計算では、この系の爆発温度は5000 Kに達すると予想されている<sup>5,6,20)</sup>。これは計算値であり、実測による確認はされていないが、非常に高温であるといえる。この系の主たる最終反応生成物は $\text{KCl}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ という常温では固体の物質であるが、このような状態では $\text{KCl}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ は気化あるいは分解していると考えられ、本実験において試料の起爆直後から第1バブルパルス<sup>21)</sup>の間に強い発光が見られたこと<sup>21)</sup>を併せて考えると、水中爆発生成ガス中には $\text{KClO}_3$ の分解により生ずる $\text{O}_2$ の他に、蒸気の $\text{KCl}$ や $\text{Al}$ 、原子の $\text{K}$ や $\text{Cl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の中間生成物である $\text{AlO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}$ などの気体成分が生成し、バブルエネルギーの増大に寄与していると考えられる。この場合、相当量の内部エネルギーを保持したまま水中爆発生成ガス球は脈動していると推定される。Fig. 8におけるアルミニウムの反応率の算出の際には、混合物の反応が式(3)に従うものとし、さらに水中爆発生成ガスの内部エネルギーを無視している。実際のアルミニウムの反応率を正確に算出するには水中爆発生成ガス中に存在する気体の生成量と内部エネルギー値の把握が必要である。また、アルミニウムの反応率は、試料の装填比重や試料容器の密閉強度などの実験条件によっても変化すると予想される。従って、今後アルミニウム/酸化剤系混合物の爆発特性をより一般的に解釈するには、爆発生成物の回収・分析や爆発温度の測定などを実施し、アルミニウム粉末の燃焼波面での燃焼と“あと燃え”に関して定量的な情報を得ることによって、アルミニウム粉末の燃焼形態をモデル化することが必要である。

## 5. 結 論

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の配合比を変化させた2成分系混合物について水中爆発試験を実施し、アルミニウム粒子形状の相違が混合物の爆発特性に及ぼす影響を検討した結果、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と比較して反応性が高く、アルミニウム含有率25 wt.% (O.B. = +7.2%)の配合で、TNT比約50%の衝撃波エネルギーを生ずることが分かった。一方、アトマイズドアルミニウム系では、同様の配合比でTNT比約0.25の衝撃波エネルギーを生ずることが分かった。
- (2) バブルエネルギーに関してはフレークアルミニウム系25 wt.%の配合でTNT比約1.3、アトマイズドアルミニウム系ではアルミニウム含有率50 wt.% (O.B. = -25%)の配合でTNT比約1.8という値が得られ、アルミニウム/塩素酸カリウム混合物の爆発エネルギーに占めるバブルエネルギー

ギーの割合がCHNO系の爆薬と比較して大きいことが明らかとなった。

(3) 衝撃波の形状と総合的なアルミニウムの反応率に関する検討から、フレークアルミニウムは燃焼波面において酸化され衝撃波エネルギーとバブルエネルギーの増大に寄与したこと、アトマイズドアルミニウムは燃焼波面での反応量が少ないが、“あと燃え”を生ずることによってバブルエネルギーの増大に寄与したことが分かり、アルミニウム粒子形状の相違によりアルミニウム/塩素酸カリウム混合物の水中爆発においてそれぞれの燃焼形態が異なることを見いだした。

#### 謝 辞

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。(社)日本煙火協会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。また、本研究の一部は、(財)火薬工業技術奨励会の助成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。

#### 文 献

- 1) 細谷政夫, 「花火の科学」, 37-63(1980)東海大学出版
- 2) 村井一, 工業火薬, 50, 504-515(1989)
- 3) 畑中修二, 宮原章, 工業火薬, 50, 498-503(1989)
- 4) 飯田光明, 中山良男, 松永猛裕, 田中克己, 吉田正典, 角館洋三, 蒔葉州, 藤原修三, 工業火薬, 52, 370-375(1991)
- 5) A. Miyake, T. Aochi, T. Ogawa, S. Hatanaka and A. Miyahara, Proc. 20th Int'l Pyrotechnics Seminar, 719-728, Colorado Springs(1994)
- 6) 三宅淳巳, 背地忠浩, 白木広治, 小川輝繁, 火薬学会誌, 56, 216-223(1995)
- 7) C. H. Cole, "Underwater Explosions" 228-235, 270-285(1948) Princeton University Press
- 8) G. Bjarnholt, R. Holmberg, Proc. 6th Int'l Symposium on Detonation, 540-550, White Oak(1976)
- 9) 畑中修二, 宮原章, 早川隆, 広崎義一, 村田健司, 火薬学会1994年度秋季研究発表講演会要旨, 13-14(1994)
- 10) 背地忠浩, 白木広治, 三宅淳巳, 小川輝繁, 飯田光明, 松永猛裕, 岩倉正剛, 火薬学会1995年度年会講演要旨集, 155-156(1995)
- 11) 黒川孝一, 橋本賢二, 川村実, 加藤幸夫, 工業火薬, 52, 35-40(1991)
- 12) A. N. Hicks, Proc. 6th Int'l Symposium on Detonation, 551-560, White Oak(1976)
- 13) E. Strømsøe, S. W. Eriksen, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 15, 52-53(1990)
- 14) J. A. Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", 55-59(1985) Marcel Dekker
- 15) M. A. Cook, A. S. Filler, R. T. Keyes, W. S. Partridge, W. D. Uresenbach, J. Phys. Chem., 61, 189-196(1957)
- 16) A. Maranda, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 15, 161-165(1990)
- 17) 津金沢洋美, 伊東威, 工業火薬, 33, 207-213(1972)
- 18) 畑中修二, 宮原章, 早川隆, 広崎義一, 火薬学会1994年度年会講演要旨集, 159-160(1994)
- 19) J. S. Deiter, G. B. Wilmot, Proc. 10th Int'l Symposium on Detonation, 619-627, Boston(1993)
- 20) K. Tanaka, Decomposition, Combustion and Detonation Chemistry of Energetic Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings, 418, 427-431(1996)
- 21) T. Aochi, A. Miyake, T. Ogawa, T. Matsunaga, Y. Nakayama, M. Iida, Proc. 22th Int'l Pyrotechnics Seminar, 23-34, Fort Collins(1996)



## Underwater explosion characteristics of aluminum/potassium chlorate mixtures

by Tadahiro AOCHI\*, Atsumi MIYAKE\*, Terushige OGAWA\*  
Takehiro MATSUNAGA\*\*, Yoshio NAKAYAMA\*\*  
and Mitsuaki IIDA\*\*

In order to evaluate the explosion performance of aluminum/potassium chlorate (Al/KClO<sub>3</sub>) mixtures for fireworks, underwater explosion test was carried out and the influence of the particle shape of aluminum on the explosion properties was investigated.

It was found that shock and bubble energies of these mixtures were strongly influenced by the particle shape of aluminum and energy releases of Al/KClO<sub>3</sub> mixtures depended on bubble energy compared with shock energy. Both shock and bubble energies of flake aluminum and potassium chlorate mixtures (Al(f)/KClO<sub>3</sub>) showed a maximum value at 25wt.% of aluminum content and the shock energy was estimated as 50% of that of TNT and the bubble energy was 130% of that of TNT. On the other hand the bubble energy of atomized aluminum and potassium chlorate mixtures (Al(a)/KClO<sub>3</sub>) showed a maximum value at 50wt.% of aluminum content and it was estimated as 180% of that of TNT and it was found that the ratio of the bubble energy to the total energy release was much higher than those of common CHNO explosives.

Furthermore based on the discussion of the shock pressure profiles and the apparent conversion ratio of aluminum, it was found that the difference of the particle shape of aluminum had the influences on the combustion behaviour at the reaction zone and so-called after burning phenomena.

(\*Department of Safety Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, JAPAN

\*\*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba 305, JAPAN)