

# エマルション爆薬の貯蔵安定性について

田村 明\*, 松平重勝\*, 安部陸幸\*

近年新しい含水爆薬として注目されているエマルション爆薬の貯蔵安定性について調べた。エマルション爆薬を種々の貯蔵条件下(高温、高~低温サイクル、及び低温)において、その爆発性能の変化を観察した結果、エマルション爆薬は、長時間、高温や温度サイクル等の条件下に置かれた場合、性能が著しく低下することがわかった。このような条件下では、エマルション粒子が次第に粗大化しており、この粒子径変化と性能(爆速)との間には相関関係があることがわかった。また、エマルション中に析出した結晶は、性能や安定性に影響を及ぼし、特に、低温時においてその影響が大きいことがわかった。

## 1. 緒言

エマルション爆薬は、従来のスラリー爆薬と比べて、高爆速、高威力であり、耐圧性や安全性等の点においても優れているため、近年、注目されて各所で盛んに研究が行われてきた。その特徴的な構造から、薬質はダイナマイトに近く、均一系爆薬に近い爆発性を示すとされている<sup>1)</sup>。エマルション爆薬はこのような爆発性を持ち、さらに高性能、高威力が期待されているが、その反面、エマルション自体が熱力学的には不安定状態にある系であり、経時変化を起し易いという欠点を有している。安定したエマルション爆薬は、機械的な変化や外力等を与えなければ、長期間その高い爆発性能を維持することができるが、不安定なエマルション爆薬は、わずかに1ヶ月程度でその性能が低下することがある。このような性能低下原因や、エマルション

状態の変化には、様々な因子が関与しており、その劣化機構は複雑であると考えられる。

エマルション爆薬は、往々にして1年間又はそれ以上貯蔵されることがあるので、貯蔵安定性は爆薬の特性として非常に重要であり、貯蔵中の変化や、影響を及ぼす因子について調べる必要がある。

そこで、我々はエマルション爆薬に様々な温度変化を与えて各条件下における安定性を調べると共に、そこで生じるエマルション状態の変化についても観察した。エマルション状態の変化については、エマルションの安定性に関与する諸因子のうち、その粒子径変化に注目し性能への影響を調べた。また、エマルションの劣化や破壊によって、エマルション中に析出する結晶の影響について調べた。

## 2. 実験方法

Table 1 Properties of Samples

Sample No.	Particle size (µm)	Density (g/cc)	Formulation (wt%)				
			Oxidizer <sup>**</sup>	Water	Oil	Emulsifier	G. M. B
1	0.3~1.5 (0.57*)	1.13	79.3	11.2	3.7	2.9	2.9
2	0.5~2.5 (1.06)	1.17	79.8	11.2	4.1	2.5	2.4
3	0.3~1.0 (0.60)	1.13	79.3	11.2	3.7	2.9	2.9
4	0.5~1.5 (1.00)	1.15	79.3	11.2	3.7	2.9	2.9
5	0.5~2.5 (1.23)	1.14	79.3	11.2	3.7	2.9	2.9

\* Average particle size

\*\* Ammonium Nitrate and Sodium Nitrate

昭和59年4月11日受理

\*日本カーリット株式会社工場

〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町 1625

TEL 045-331-3041

実験は、以下のように、各種貯蔵条件下における安定性を調べた実験(1)と、結晶の影響を調べた実験(2)を行なった。

### 2. 1 実験(1) 各種条件下における安定性

#### 2. 1. 1 試料及び貯蔵試験方法

試料は Table 1 に示した No. 1 と 2 を用いた。試料は平均粒子径が  $0.57\mu\text{m}$  と微細であり粒度分布幅も狭く均質であるが、試料 2 は平均粒子径  $1.06\mu\text{m}$  で広い分布幅を持っている。貯蔵試験は、熱風循環式恒温槽と冷凍庫を用いて、連続加熱による加熱貯蔵試験と高温 (8hr) と低温 ( $-20^{\circ}\text{C}$ , 16hr) の温度サイクル貯蔵試験を行なった。貯蔵温度は 80, 60 及び  $40^{\circ}\text{C}$  の 3 点を設定した。さらに、火薬庫内での貯蔵試験及び冷凍庫内での連続低温貯蔵試験を行ない、各種貯蔵条件下におけるエマルジョン爆薬の性能変化を調べた。

### 2. 1. 2 爆速測定方法

エマルジョン爆薬の安定性、すなわち、性能変化は爆速測定が最も簡便であり、実際的な方法である。そこで、薬径  $30\text{mm}\phi$  (紙筒入り) 試料を 6 号電気雷管で起爆し、イオンギャップ法により測定した。測定に際しては、各貯蔵時間経過後、一旦室温で放置し、測定前に  $20^{\circ}\text{C}$  と  $-10^{\circ}\text{C}$  に調温して行なった。

### 2. 1. 3 粒子径の測定方法

各貯蔵時間経過後のエマルジョン分散剤 (n-ヘキサン+乳化剤) を用いて分布して、カメラ付き微分干涉顕微鏡 (OLINPUS 製 BNS-II 型) により 400~1000 倍でエマルジョン粒子群を撮影した。これより平均粒子径及び粒度分布を測定した。

## 2. 2 実験-2 結晶の性能に及ぼす影響

### 2. 2. 1 試料及び冷却方法

試料は、Table 1 に示した試料 No. 3~5 を用いた。これらの試料は、いずれも通常の実験条件下では結晶が析出しないので、極低温下 (見かけ上の結晶化点以下) まで冷却して強制的に結晶化させた。冷却浴槽は、ドライアイス+アルコールで約  $-70^{\circ}\text{C}$  にした。この中に試料を浸漬させ、試料の冷却温度は温度計及び熱電対を用いて測定した。

### 2. 2. 2 結晶量の測定方法

試料中に析出した結晶量は、試料の 3~5 点を採取し、分散剤を用いて粘度を下げた後、遠心分離 (5000 rpm) し、沈澱した結晶量を単位エマルジョン体積当たり析出した結晶体積の比率で表わした。

### 2. 2. 3 爆速測定方法

試料を  $30\text{mm}\phi$  ポリチューブ及び  $28\text{mm}\phi$  鉄管中に装填した。次に冷却処理し、結晶化させた後、イオンギャップ法により爆速を測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 実験-1 各貯蔵条件下における安定性

#### 3. 1. 1 加熱貯蔵における安定性

加熱貯蔵試験中の爆速の経時変化を Fig. 1 に示した。貯蔵時間が経過していくに従って、各試料の爆速値は次第に低下していった。最終的には 6 号雷管で起爆不

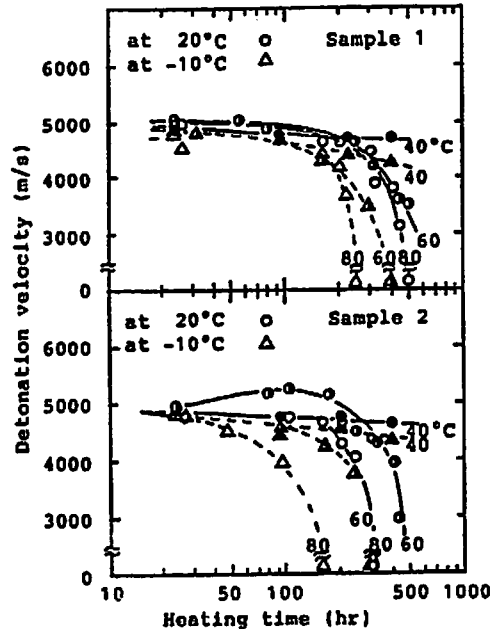


Fig. 1 Variation of detonation velocity with heating time in hot storage tests

能に至る場合もあった。経過時間をみると、試料 1 に比べて試料 2 の方が短時間で性能が低下していることがわかった。また、貯蔵温度を  $40^{\circ}\text{C}$  で連続的に加熱した場合、今回行なった 400hr 程度の加熱時間ではさほど変化しなかった。しかし、60,  $80^{\circ}\text{C}$  といったさらに高い温度にすると、爆速値は著しく低下しており、高温の場合ほど、その変化が大きいことがわかった。

一般的に、エマルジョンは高温下にあると、連続相粘度の低下や、粒子運動の活性化により、劣化又は破壊が生じ易いとされているが<sup>2)</sup>、エマルジョン爆薬の場合にも、高温下では経時と共に性能が低下し、不安定化していくことがわかった。また、このような場合、均質で粒子径の小さいエマルジョン爆薬の方が安定で、性能変化しにくいことがわかった。

#### 3. 1. 2 温度サイクル貯蔵試験における安定性

結果を Fig. 2 に示した。前述の結果と全く同様な傾向が得られた。連続的な加熱貯蔵と比べて、温度サイクル試験は、温度の上下変化が著しいので、短時間 (回数) のサイクルの繰り返えしによって、性能は著しく低下した。試料 1 と 2 の安定性の違いも顕著に変わってくるのがわかった。このような著しい温度変化が与えられる条件では、エマルジョン爆薬はさらに不安定となり、エマルジョンの劣化が促進されたと考えられる。

#### 3. 1. 3 貯蔵中の粒子径変化

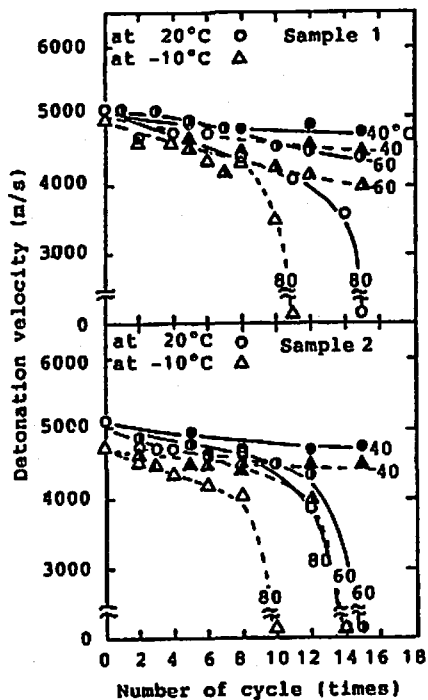


Fig. 2 Variation of detonation velocity with the number of cycle in cycling storage tests

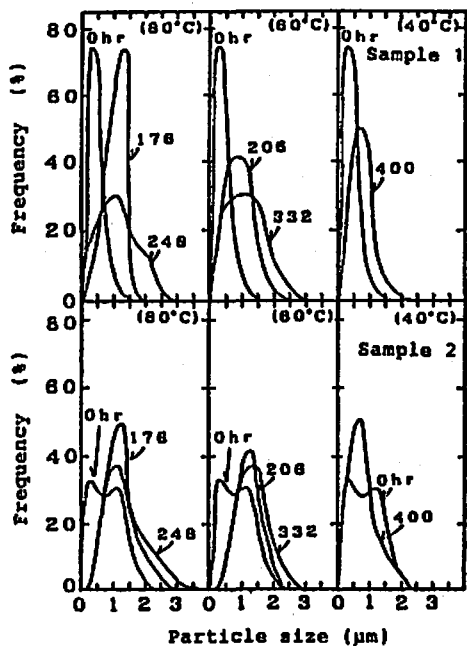


Fig. 3 Variation of particle size distribution with different storage temperature in hot storage tests

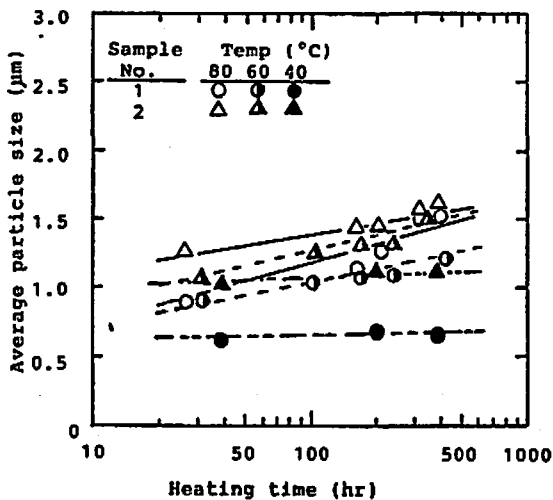


Fig. 4 Variation of average particle size with heating time in hot storage tests

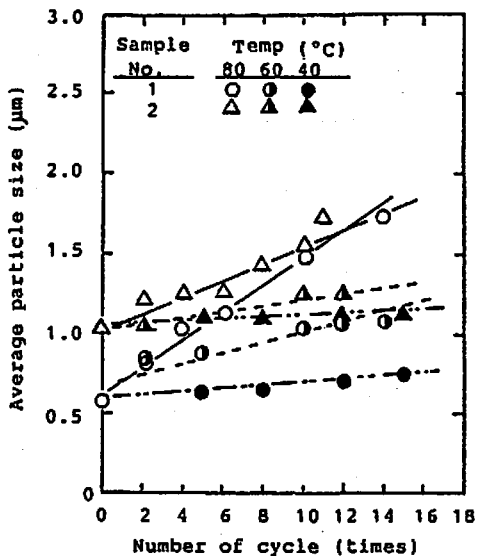


Fig. 5 Variation of average particle size with the number of cycle in cycling storage tests

Fig. 3に加熱貯蔵中の試料1及び2の粒度分布の経時変化を示した。貯蔵時間が経過するに従って、エマルジョン粒子は粗大化し、その分布幅も広がっていった。この粒度分布図より平均粒子径を算出して、Fig. 4及び5の結果を得た。貯蔵時間及びサイクルの繰り返えし回数が経過するに伴ない、平均粒子径は直線的に変化し、エマルジョン粒子が次第に粗大化していった。又、貯蔵温度が高温であるほど、その変化が著しいことがわかった。

このような貯蔵中の平均粒子径の変化は、他の一般的なエマルジョン（例えば、化粧品や食品等）でも多く報告され<sup>3) 4) 5)</sup> その機構について説明されているが、エマルジョン爆薬のこのような変化も、同様に、エマルジョン連続相の粘度低下や不安定化により、エマルジョン粒子が合一し、次第に粗大化したものと考えられる。

### 3. 1. 4 爆速と平均粒子径の関係

以上の各貯蔵中の爆速変化と平均粒子径の変化の関係について示したのがFig. 6及び7である。この結果、

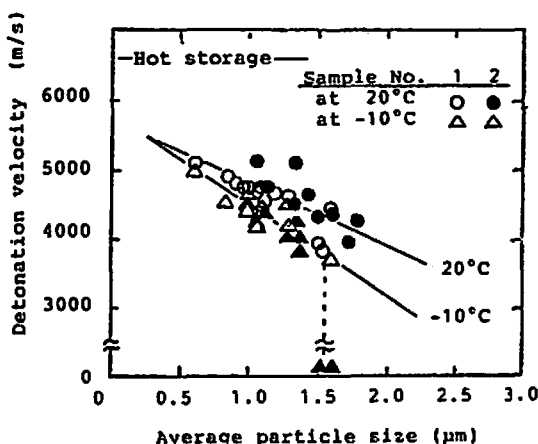


Fig. 6 Relation between the average particle size and the detonation velocity in hot storage tests

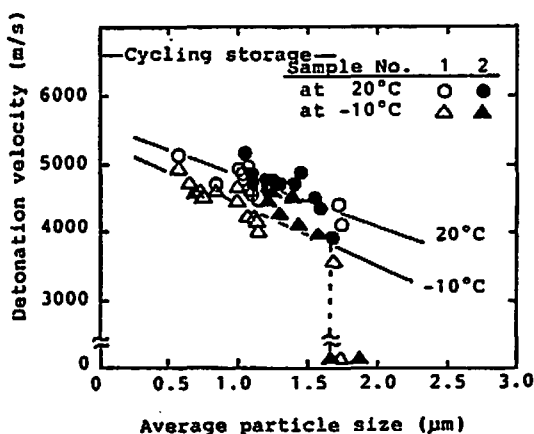


Fig. 7 Relation between the average particle size and the detonation velocity in cycling storage tests

貯蔵中のエマルジョン粒子の粗大化に伴ない、爆速値も一様に低下し相関の関係にあることがわかった。また、特に低温時での爆速値が影響を受けやすいことがわ

かった。このことから、エマルジョン粒子径の変化は、エマルジョン安定性低下の主な要因の1つであり、その影響も大きいと考えられる。

### 3. 1. 5 火薬庫内での貯蔵安定性

火薬庫内において、試料1及び2を長期間貯蔵し、性能変化を調べた。試製後1年経過の爆速値をTable 2に示した。試料の外観変化は共に認められなかったが、爆速値は若干低下しており、平均粒子径もそれぞれ、 $0.68\mu\text{m}$ と $1.23\mu\text{m}$ と大きくなっていった。

### 3. 1. 6 低温貯蔵における安定性

低温( $-20^{\circ}\text{C}$ )での連続貯蔵における性能及び結晶量変化をFig. 8に示した。平均粒子径の大きい試料2の場合、爆速値の低下が著しく、わずか55hrの貯蔵時間で雷管不爆に到った。このとき、エマルジョン中に析出する結晶量は、爆速値の低下に伴って増加しており、結晶の析出により、性能が影響を受けることがわかった。

本実験で行なったような各種の貯蔵条件下で安定性を調べる方法は、他の一般的なエマルジョンでも多く行なわれている方法である。それぞれ、目的や用途に応じて温度や時間を設定し行なわれているが、普遍的な評価しかできず試行錯誤的に行なっているのが実状であろう。Table 2に今回行なった試験結果をまとめて示した。この2つの試料は共に1年以上の貯蔵安定性(火薬庫内)を示しており、充分な貯蔵性であると考えられるが、様々な条件下における安定性は、前述の結果から総合評価すると試料1の方が安定性が高いと考えられる。

次に爆薬としての使用目的や環境などから、低温における安定性や爆発性は重要であると思われる。エマルジョン爆薬は、その特徴的な構造から、かなりの温度範囲( $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ )までその爆発性が変わらないとされており、乳化直後の安定したエマルジョン爆薬はこのようなことが言えるが、不安定なエマルジョン又は、前述の結果のように貯蔵中にエマルジョンが劣化した場合には、特に低温での起爆性が低下する傾向がある。このような原因として、本来液状で存在している分散相中の酸化剤塩の結晶化が考えられる。そこで、次にエマルジョン爆薬中に析出する結晶の影響について調べた。

## 3. 2 実験(2)一結晶の影響について

### 3. 2. 1 結晶の性能に及ぼす影響

Fig. 9に極低温下まで冷却されたときの、エマルジョン爆薬の性能と結晶量の変化を示した。薬温が低下していくに従って、エマルジョン中に析出する結晶量は増加し、結晶化点と推定される温度では急増することがわかった。この結晶量の増加に伴って、性能(爆速

Table 2 Detonation velocity of emulsion explosives after storage

Storage Conditions	No. 1		No. 2	
	D. V (m/s)		D. V (m/s)	
	at 20°C	at -10°C	at 20°C	at -10°C
Initial	5130	4900	5170	4780
Hot Storage 80°C	F* (500hr)	F (270hr)	F (300hr)	F (180hr)
Hot Storage 60°C	3500 (500hr)	F (400hr)	3000 (400hr)	F (180hr)
Hot Storage 40°C	4800 (400hr)	4300 (400hr)	4700 (400hr)	4300 (400hr)
Cold Storage -20°C	4900 (400hr)	—	F (55hr)	—
Cycling Storage 80°C~-20°C	F (15 times)	F (11 times)	F (14 times)	F (10 times)
Cycling Storage 60°C~-20°C	4400 (15 times)	4000 (15 times)	F (15 times)	F (14 times)
Cycling Storage 40°C~-20°C	4800 (15 times)	4500 (15 times)	4800 (15 times)	4500 (15 times)
Magazine Storage	4970 (1 year)	4710 (1 year)	4800 (1 year)	4510 (1 year)

\* Failed to initiate

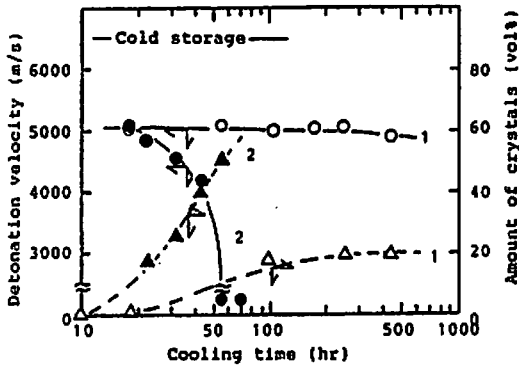


Fig. 8 Variation of detonation velocity and amount of crystals with cooling time in cold storage tests (at -20°C)

値)は徐々に低下し、結晶化点以下まで冷却されたエマルジョン爆薬は、雷管不爆に到ることがわかった。試料3~5を比べると、均質で、平均粒子径の小さいエマルジョンほど結晶化点は低く、結晶が析出しにくく、安定であることがわかった。

そこで、析出した結晶量の影響について調べるために、試料5を例にとり、冷却温度及び、時間を変化さ

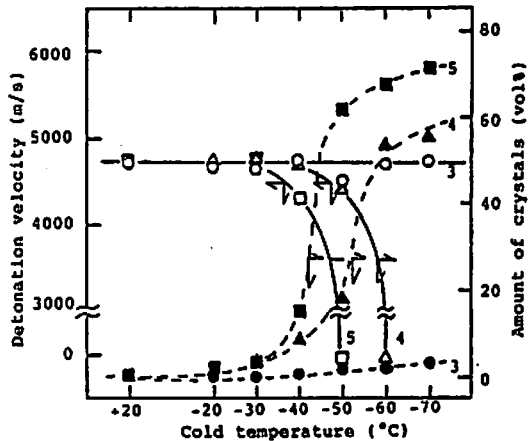


Fig. 9 Variation of detonation velocity and amount of crystals with cold temperature (30mmφ × 200mm, poly tube, at 20°C)

せて、種々の結晶量を持つように冷却処理をした。結晶量と爆速との関係を Fig. 10 に示した。この結果、エマルジョン中に析出する結晶量が約 30vol% 程度まで増加すると、爆速値が低下し始め、50vol% まで達すると雷管不爆に到ることがわかった。

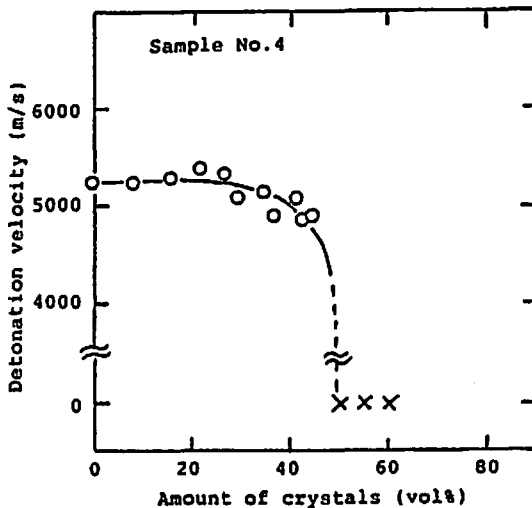


Fig. 10 Effect of amount of crystals on detonation velocity (28mm $\phi$   $\times$  200mm, Steel pipe, at 20°C)

このような結晶析出による性能低下については、従来の水ゲル型スラリー爆薬でも問題となり、結晶析出による爆速値の低下が示されている<sup>6)</sup> エマルション爆薬の場合も同様に、結晶析出により、起爆感度や爆発性能が影響を受けることがわかった。これは、結晶析出により、エマルション爆薬の均一性が著しく低下し、酸化剤と可燃剤との接触面積が低下する等のためであると考えられる。

#### 4. 結論

以上の結果により、エマルション爆薬の性能の貯蔵安定性には、粒子径変化や、結晶析出などが関与しており、その影響は非常に大きいことがわかった。他の

一般的エマルションで多く認められているのと同様に、エマルション爆薬においても、粒子の粗大化によって安定性が低下し、特に低温時における爆発性能が影響を受け易いことがわかった。これは、エマルション自身の熱力学的不安定性に加えて、エマルション分散相内の酸化剤水溶液が過飽和の状態であるため結晶化が生じ易く、結晶析出によってエマルションの劣化がさらに促進されていくためであると考えられる。析出した結晶は、温度上下によって溶解、再結晶化を繰り返えし、周囲の粒子を破壊しながら成長し、塊状の巨大結晶にまで成長した場合には、エマルションの均一性や接触面積の低下により反応性が著しく低下するものと考えられる。したがって、貯蔵中の性能低下は、エマルション粒子径の粗大化や、これに伴う結晶析出によって生じると考えられるが、安定性には、その他に、連続相の粘度、乳化剤の選択、乳化方法等様々な因子が関与しているため、今後さらに研究する必要があると思われる。

#### 文 献

- 1) 竹内文雄, 山本碩一郎, 酒井洋, 工業火薬協会誌, 43, 285 (1982)
- 2) 北原文雄, 古澤邦夫, 「分散・乳化系の化学」, p. 246 (1979), 工学図書
- 3) P. Becher, "Emulsions, Theory and Practice", Reihold Publishing Co., (1962)
- 4) 堀内照夫, 柏一郎, 日本化粧品技術者会誌, 14, 2 (1980)
- 5) 室井宗一, 「高分子ラテックスの化学」, p. 176 (1970), 高分子刊行会
- 6) 木村真, 「スラリー爆薬」, p. 110 (1975), 山海堂

## Storage Stability of Emulsion Explosives

by Akira TAMURA\*, Sigekatsu MATSUDAIRA\* and Takayuki ABE\*

Stability of emulsion explosives was studied in various storage conditions such as hot, cold and temperature cycling.

Following conclusions and new finding were obtained ;

- 1) In hot and temperature cycling storage tests, detonation velocity of emulsion explosives decreased with the increasing of emulsion particle size.
- 2) In cold storage tests, detonation velocity of emulsion explosives decreased with the increasing amount to crystals.

These results indicate that storage stability and performance of emulsion explosives are affected by emulsion particle size and amount of crystals.

(\*The Japan Carlit Co., Ltd, Hodogaya Factory, 1625  
Bukko-cho Hodogaya-ku Yokohama, 240)

---