

## 改良木原-疋田式による煙火原料薬の爆発特性

田中克己

5以上の元素からなる煙火原料薬の爆発特性の解析には多くの気体生成物の熱力学特性と高压状態式の定数が必要である。ここでは黒色火薬と酸化剤として過塩素酸カリウムまたは塩素酸カリウム、燃料としてアルミニウム、硫黄、チタン混合物の爆発特性が改良木原-疋田式(KHT)により計算された。考慮された生成物は50種類以上あるが主な生成物はKCl,  $K_2Cl_2$ , K, KOH,  $Al_2O_3$ , AlO, Al,  $Al_2$ ,  $K_2SO_4$ , KClと液体 $Al_2O_3(L)$ である。これら気体のKHT定数はChectahコードのBKWSライブラリーから経験的に求められた。解析による爆発特性は概略爆速2000m/s, 爆発温度5000K以上の高温であるが、実験で観測された爆発速度は計算値より遅く、硝酸塩混合物の非理相爆発の特徴を有する。KHTによるC-J等エントロピー膨張特性による水中爆発と爆風の数値解析結果は実験結果を再現できる。

## 1. 緒言

雷薬や黒色火薬等の煙火原料薬はアルミニウム、チタン、炭、硫黄などの燃料と過塩素酸カリウム(以下KP)、塩素酸カリウム(以下KC)等の酸化剤の混合物からなり、爆轟または爆燃による爆発を起こす。雷薬の燃焼温度は5000K以上に達するため、生成物のアルカリ化合物や金属化合物の多くは気化または液化する。煙火原料薬は5以上の元素からなり、爆発特性の計算対象となる生成物数が多く圧力が高いため理想気体の式やvan der Waals式が適用できない。ここでは改良木原-疋田式(KHT)により煙火原料薬の爆発特性の解析を行った。1975年に高速増殖炉の爆発事故を模擬するための耐衝撃試験用エネルギー発生源として雷薬の水中爆発試験が実施された。1992年6月の茨城での爆発事故を契機に、通産実験による黒色火薬及び雷薬の爆風圧試験、玩具煙火検査所による爆轟性試験及び爆風試験が実施された。これらの実験結果に基づき爆発特性の解析手法についての検討を行った。

(以下、生成物の(S)は固体、(L)は液体、それ以外は気体を表す。)

## 2. KHT 状態式定数

煙火原料薬の爆発特性解析には分子間ポテンシャル

2003年5月29日受付

2003年7月24日受理

産業技術総合研究所計算科学研究部門連続体モデリンググループ

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1中央5-2

TEL 029-861-9274

ルモデルによる改良木原-疋田式<sup>1)</sup>(KHT)を使用した。従来のKHTでは開発当時の計算機能力の制約により気体生成物は20、固体生成物は5を最大としているが、煙火原料薬では元素数が5~7と多く、アルカリ塩や酸化アルミニウムが生成するため考慮すべき生成物数が50以上になる。特に $Al_2O_3(L)$ やKCl(S), KCl(L), BaO(S)等の固体生成物も多くあるのが特徴である。例えばJANAFの熱化学表ではK, Cl, Al, Ti, S, Oからなる雷薬では考慮される気体生成物数は40以上になり、24以上の固体生成物がある。著者等は米国Sandia国立研究所Hobbs<sup>2)</sup>と共同で煙火原料薬の爆発特性を解析した。当時米国で開発されていたChectah<sup>3)</sup>はFORTRANによるTIGERコードを改良したC言語による爆発特性解析コードでTIGERより計算が早く、安定で信頼性が高いこと、グラフィットからダイヤモンドへの相転移や固体-液体生成物の平衡計算に優れている点等に特徴がある。Chectahコードの状態式にはBKWの他にJCZ, Exp6, LJポテンシャル及びヴィリアル式も組み込まれている。HobbsはChectahを使用して従来のBKWの状態式の定数及び気体生成物のコポリウムを改良した。煙火原料薬の爆発特性は多くの固体生成物を考慮する必要があり、複雑な各種生成物の熱化学特性を知ることが困難であった。HobbsはCowanとFickettのBKW式<sup>3)</sup>を用いた。BKW式は

$$\frac{PV}{RT} = F(X) = 1 + Xe^{aX}, \quad X = \frac{\kappa \sum n_i k_i}{V(T + \theta)^m} \quad (1)$$

で表される。ここでP, V, R, Tと $n_i$ は圧力、モル

容積, 気体定数, 温度及び*i*種気体生成物のモル分率,  $k_i$  はコポリウムである。BKW の研究経緯は Mader<sup>1)</sup>の著書に詳しいが, 状態式のコポリウムを対応状態原理から推定できるため, 未知の生成物の状態定数を推測できる点に特徴があるといえる。Cheetah で使用されている BKW のコポリウムには Sandia で開発された BKWS と Cheetah の開発者である Fried<sup>2)</sup>による BKWC がある。BKWS では 103 の爆薬の爆轟速度, 64 の爆轟圧力と 14 の爆轟温度の計測結果を再現できるように調整したもので, Mbar, cm<sup>3</sup>/mole, K の単位系では(1)式の  $\beta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$  は各々 0.278, 10.5, 6620, 0.5 である。1995 年当時は BKWS のライブラリーには 900 の気体生成物と 600 の固体生成物が組み込まれている。これらの多くは分子構造に基づいて van der Waals 半径よりコポリウムを決定している。固体生成物の多くは圧縮性のデータが不明のため非圧縮と仮定されている。標準状態の内部エネルギーを  $E^\circ(T)$  とすると内部エネルギー  $E$  は

$$E = E^\circ(T) + \frac{\alpha T}{T + \theta} RT(F(X) - 1) \quad (2)$$

で与えられる。BKWS による解析では標準状態を JANAF の熱力学表により温度の関数として与えている。

KHT では分子間ポテンシャルの斥力項 ( $= \lambda/r^n$ ) のみを考慮しており,

$$\frac{PV}{RT} = F(X) = \frac{1 + aX + bX^2 + cX^3 + dX^4 + eX^5}{1 - \alpha X},$$

$$X = \left( \frac{\lambda}{PV} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{1}{V}$$

$$\lambda^{\frac{1}{n}} = \sum n \lambda_i^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

で表す。a ~ e は定数で水, 炭酸ガス, 窒素などの斥力定数は実験による衝撃圧縮 Hugoniot 特性にフィットするように求められている。KHT は高温気体に適用できるもので, 高压では剛体球に, 低压では理想気体に滑らかに近づくことが特徴である。そのため超高压力の衝撃波から爆風問題における低压領域の広い圧力範囲に適用できる。BKW 定数の  $\alpha$  は

$3/n$  で  $n=6$  に相当する。KHT では  $n=9$  としている。KHT では内部エネルギー  $E$  は

$$E = E^\circ(T) + \frac{3}{n} (PV - RT) = E^\circ(T) + \frac{3}{n} RT(F(X) - 1) \quad (4)$$

で与えられる。KHT では不完全項を  $X(P, V)$  の関数としているのに対し, BKW では  $X(V, T)$  の関数としている。KHT の(4)式は結果的に BKW の(2)式と類似している。Hobbs の BKW 定数の  $\theta=6620$  は Mader の 400 よりかなり高く, 低压で理想気体に近くなるようにされている。BKW では  $\kappa \propto \lambda^{\frac{1}{2}}$  となる<sup>3)</sup>ことから KHT の  $\lambda_i$  を Hobbs の BKWS ライブラリーのコポリウム  $k_i$  より, 次式

$$\lambda_i^{\frac{1}{2}} = 0.0229 k_i \quad (5)$$

の関係を適用して未知の KHT 斥力係数を求めた。主な雷薬の爆轟生成物の KHT 定数を Table 1 に示す。

今回追加した気体生成物を考慮した初期密度 1.8g/cm<sup>3</sup> の RDX に対する爆速, 爆轟圧力, 温度は各々 8738m/s, 34.238GPa, 3501.6K で従来の KHT<sup>1)</sup>の特性値, 8743m/s, 33.92GPa, 3496.7K と比べて差異はほとんど無い。今回使用した KHT は対象となる生成物数と計算精度を向上したものである。

### 3. 爆轟特性解析結果

花火の打ち上げに使用される密度 1.0g/cm<sup>3</sup>, 硝酸カリウム 75/木炭 15/硫黄 10 の重量比からなる組成の黒色火薬の爆轟特性を KHT と BKWS により解析した。計算では 35 種類の気体生成物と固体炭素を考慮した。Chapman-Jouguet (C-J) 特性計算での主な生成物は CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, K, KCN, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と固体炭素 C(S) で, その他の CS<sub>2</sub>, S, O<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, SO, CN, CNN, CN<sub>2</sub>, COS, CS, C<sub>2</sub>N, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, KO, K<sub>2</sub>, N, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O, SN, SO<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O のモル分率は 10<sup>-4</sup> 以下である。KHT の爆轟速度は 2878m/s, 爆轟圧 2.16GPa, 温度 1796K である。BKWS<sup>3)</sup>では 2682m/s, 1.83GPa, 2350K で概略 KHT と同じであるが凝縮相生成物はかなり異なり, BKWS での主な凝縮相生成物は C(S), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(L) と S(L) である。黒色火薬の爆轟特性につ

Table 1 KHT constants  $\lambda_i^{\frac{1}{n}}$  in Eq.(3) using unit of Mbar, cm<sup>3</sup>/mole, K to pressure, volume and temperature respectively

KCl	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH	Al <sub>2</sub> O	AlO	Al	Al <sub>2</sub>
29.3	35.0	58.497	44.962	24.2	14.9	7.8	32.116

Table 2 KHT detonation properties and experimental detonation velocities.

Explosive Mixture wt.%	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	D ( Observed) m/sec	Pressure GPa	Temperature K	Ref.
KP 70/ Al <sub>2</sub> 7/S 3	0.65	1884 (1363)	0.875	7373	Tanaka (6)
"	0.85	2061 (1255)	1.275	7423	Tanaka (6)
KP 64/ Al <sub>2</sub> 3/S 13	0.65	1959 (1427)	0.938	7100	Tanaka (6)
KP 70 /Al 15/Ti 15	0.95	2208 (1640)	1.447	4493	(8)
KP 83/Al 17	0.85	2448 (1884)	1.630	4698	Hatanaka (9)
KP 69/Al 14/S 17	0.85	2344 (1950)	1.610	5784	Hatanaka (9)
"	0.95	2451 (1570)	1.908	5831	Hatanaka (9)
KP 41/Al 8/S 10/Ti 41	1.25	1710 (1500)	1.082	4102	Hatanaka (9)
KC 80/Al 20	(0.85)	2302 (~1900)	1.530	5821	Hatanaka (10)
KC 70/Al 30	(0.85)	1763 (~1600)	0.959	8031	Hatanaka (10)

いては硝酸塩特有の問題があり, Dobratz<sup>3)</sup>では1350m/s, 畑中の計測では約1500m/sでいずれも爆轟であると思われるがKHT, BKWSいずれの結果よりも低く理想的な爆轟ではない。

次に過塩素酸カリウム(KClO<sub>4</sub>, 以下KP)または塩素酸カリウム(KClO<sub>3</sub>, 以下KC)とアルミニウム, 硫黄, チタン等の燃料との混合による雷薬や淹剤についての解析を行った。密度1.0g/cm<sup>3</sup>のKP及びKC

のC-J爆轟速度は各々1694, 1880m/sであるが爆轟温度は366K及び811Kで爆轟性はほとんど無いと思われる。雷薬の爆轟特性は田中一三等<sup>6)</sup>による内径3.4cm, 薬長69.5cmの厚さ0.2~0.25cmのクラフト紙に密閉したKP, アルミニウム, 硫黄からなる組成物の爆速試験が報告されている。また畑中等<sup>9)</sup>も最近雷薬や淹剤の爆轟速度を計測している。解析結果と実験値の比較をTable 2に示す。解析では

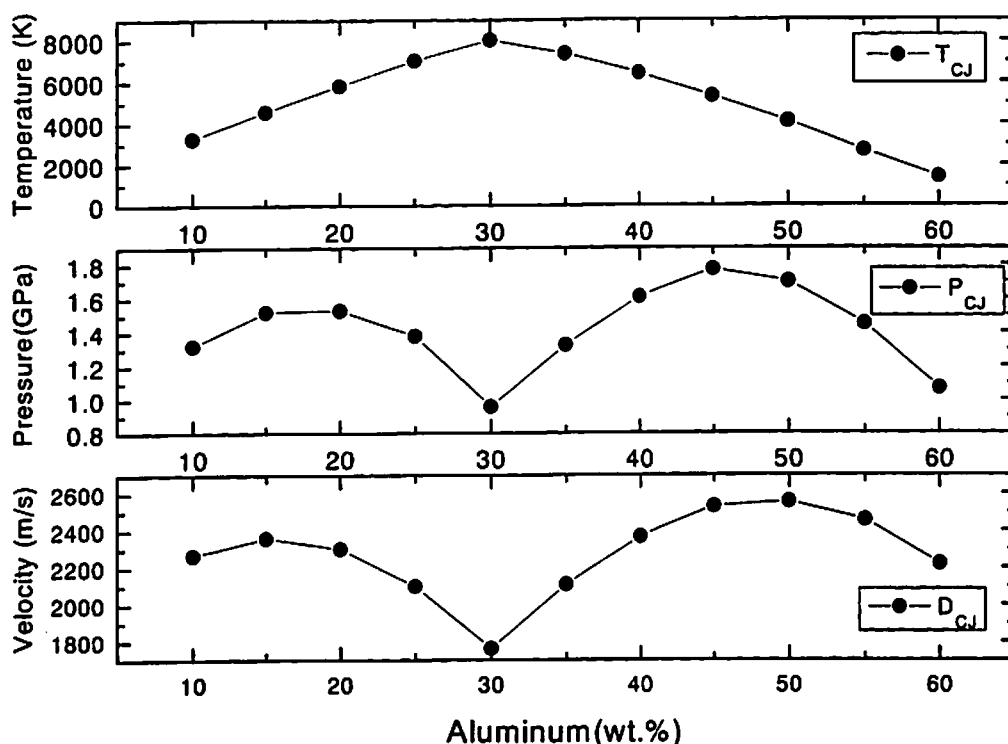


Fig.1 Detonation properties of KC (potassium chlorate and aluminum mixtures).

0.6~1.0g/cm<sup>3</sup>でいずれも約 2000m/s である。爆速の密度依存性は一般の爆薬に比べて低い、これは爆轟温度が5000K以上と高いため爆薬というよりは可燃性気体の爆轟に近い特徴を有する。爆速については原料として使用されるアルミニウムの形態や硫黄の配合組成に依存する傾向がある。KC とアルミニウムからなる密度 0.85g/cm<sup>3</sup>の雷薬の C-J 爆速、爆轟温度及び圧力爆轟特性を Fig.1 に示す。爆轟温度は生成物が KCl + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(L)になる化学量論組成のアルミニウム 30wt.%付近が最も高いが、爆速、爆轟圧力はアルミニウムが15%と50%付近に最大点を有している。これは化学量論組成では主な生成物は KCl と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(L)であるため、発熱量は高いが気体発生量が少なく爆轟温度も高い結果となる。アルミニウム含有量が少ないところでは生成物は O<sub>2</sub>, KCl, K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(L)であるがアルミニウム含有量が多いところでは爆轟温度が高いため、これらの他に Al<sub>2</sub>O, Al, Al<sub>2</sub>等の気体が多量に発生して気体生成量が増加することにより量論組成の場合に比べて爆轟速度及び圧力が高くなる。

硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウムなどを酸化剤とする火薬は硝酸アンモニウムを主とする産業用爆薬と同じく理想爆轟を起こしにくく試料の粒度や使用したアルミニウムの性状にもよるため実験誤差が大きい、解析結果と実験結果の比較を論ずることは難しい。

4. 水中爆発特性

田中一三等<sup>6)</sup>は雷薬を高速増殖炉「もんじゅ」の耐衝撃性試験用火薬として使用した。原子炉内で異常時に発生するエネルギーとして火薬を用い、圧力媒体としてナトリウムの代わりに水を使用して1/15スケールの試験を行うためのものである。当初はペントライトが使用されたがエネルギー発生速度を過剰に見積もるため、エネルギー量は同等で燃焼または爆轟速度が遅い圧力発生源が必要となった。試験に選定された火薬は SK 火薬と呼ばれるアルミニウム 28%、過塩素酸カリウム 72%にみじん粉を外割で5~6%加えて造粒したものを球形のクラフト紙に密閉して水中爆発試験を行った。火薬量は 30~480g で日本油脂(株)武豊工場の爆発成形用の水槽で実施された。

Fig.2 に密度 1.56g/cm<sup>3</sup>の TNT と SK 火薬の爆轟における放出エネルギーと圧力の関係を示す。SK 火薬の C-J 爆発熱は 7.18MJ/kg であるが、1 気圧まで膨張した場合に放出されるエネルギーは 3.56MJ/kg と半分程度である。TNT 等の一般的な爆

薬では 1 気圧付近では C-J 組成での発熱量の 90%程度エネルギーが放出される。C-J 点からの爆轟生成物は Fig.3 に示すように KCl, K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, KOH, Cl, AlO, AlO の気体と液体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(L)である。KHT による解析結果をもとに水中爆発における衝撃エネルギー E<sub>s</sub> と運動エネルギー E<sub>b</sub>(バブルエネルギー)の 1 次元ラグランジュ式による解析を行った。爆源

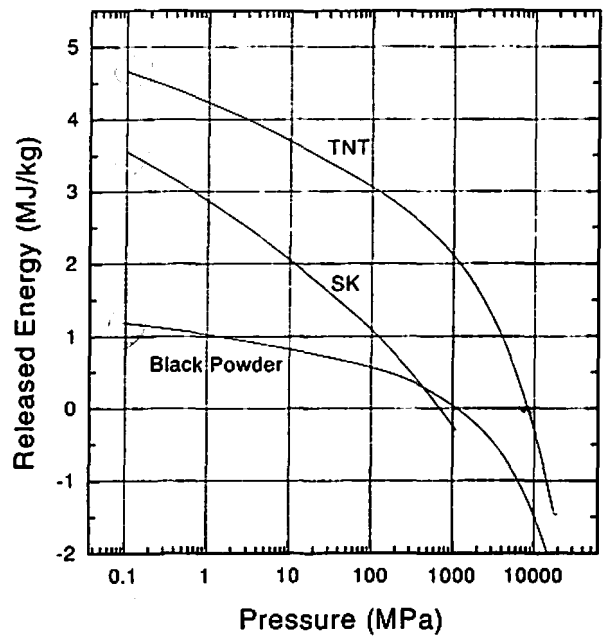


Fig.2 Chapman-Jouguet isentrope for TNT (1.56g/cm<sup>3</sup>), SK report charge (0.65g/cm<sup>3</sup>) composed of KP (potassium perchlorate) 72/aluminum 28 /starch 5 wt % for underwater explosion calculation and black powder (0.98g/cm<sup>3</sup>) composed of cahr 12/S 8/KNO<sub>3</sub> 80 wt.% for blast wave calculation..

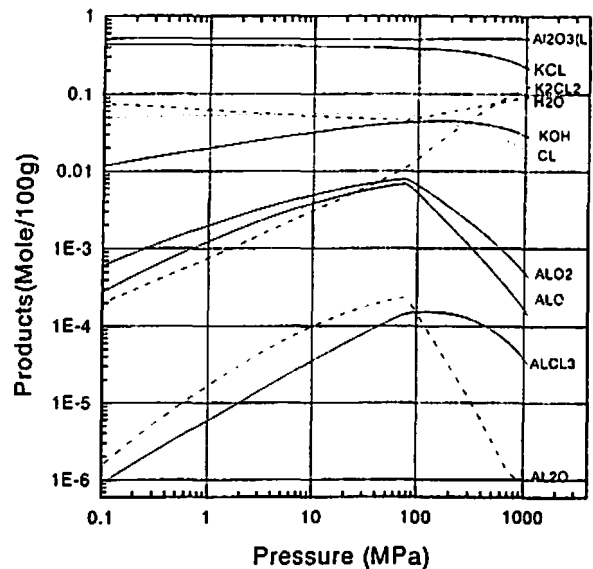


Fig.3 Major composition of C-J isentrope for SK report charge.

から R 離れた位置での衝撃エネルギー  $E_s$  は

$$E_s(R) = 4\pi \int_0^R \frac{P(r)^2}{\rho C} dr \quad (6)$$

バブルエネルギーは爆源から衝撃波面までの運動エネルギー量

$$E_b = 4\pi \int_0^r \frac{1}{2} \rho u^2 r^2 dr \quad (7)$$

により求めた。θは圧力がピーク圧力の10%に減衰する時間、rは半径、r<sub>s</sub>は衝撃波の位置である。ρ、C、uはそれぞれ水の密度、音速及び流れ速度である。衝撃エネルギーは爆源からの距離が遠くなるとやや減衰する。密度 0.65g/cm<sup>3</sup> の SK 火薬の解析結果では 480g の場合 R=24cm での衝撃エネルギーは 0.823MJ/kg、バブルエネルギーは 2.34MJ/kg であった。一方、実験では衝撃エネルギーは薬量により増加し、30g で 0.15MJ/kg、480g で 0.6MJ/kg となったがバブルエネルギーは 3~3.5 MJ/kg で計算値より高い。TNT の解析ではバブルエネルギーは 2.21MJ/kg、衝撃エネルギーは 1.15MJ/kg で無限水中に近い実験値<sup>1)</sup>は各々 2.06 及び 1.04、また PETN では計算値がバブルエネルギーは 3.02MJ/kg、衝撃エネルギーは 1.51MJ/kg で実験値<sup>1)</sup>は 3.00MJ/kg 及び 1.44MJ/kg となり計算値と良い一致を示す。水中爆発や爆風で放出されるエネルギーは大気圧での等エントロピー膨張におけるエネルギー Q により決まり、水中爆発では

$$Q = E_b + \mu E_s \quad (8)$$

とされる。μは損失係数と呼ばれる爆轟圧力の関数で爆轟圧が低いか爆燃ではエネルギーのほとんどは運動エネルギーとなり μE<sub>s</sub> は 0 に近づく。実験では SK 火薬のバブルエネルギーと衝撃エネルギーの和は 3~4 MJ/kg で KHT の 3.2MJ/kg に概略近い結果となった。

最近、青地等<sup>12)</sup>は水中爆発試験により KC とアルミニウム 25g の爆発威力が化学量論比よりアルミニウム量が多い 60% でも高いエネルギーを発生することを報告している。この実験結果は Fig. 4 に示されるように KC 50%, Al 50% での C-J 等エントロピー膨張における主な生成物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, Al<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl, K と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(L) で、量論比の組成と異なり気体アルミニウム化合物が生成することで説明できる。アルミニウム量が増えることにより、計算上は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多く生成するがこれは青地等の実験ではアルミニウム含有量が 30% 以上では回収した爆発生成物から

水素が検知されたことに対応していると思われる。KHT による等容爆発計算ではアルミニウム 35% の場合で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 6%, Al が 4%, アルミニウム 50% の場合では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 38%, Al が 11% 生成する。AlO は平衡計算では 1% 以下で量論組成付近が最大となる。平衡計算では生成物の定量的な議論は困難であるが温度が 3800K 以上と高温のため Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Al と周囲の水が酸化・還元反応を起こしたものと推定される。アルミニウム含有量に対する水中衝撃エネルギーおよびバブルエネルギーの計算結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 では爆轟を仮定した計算結果である。爆燃の場合、衝撃エネルギー  $E_s$  はほとんど無く、その分バブルエネルギーが増加することになり、Fig.

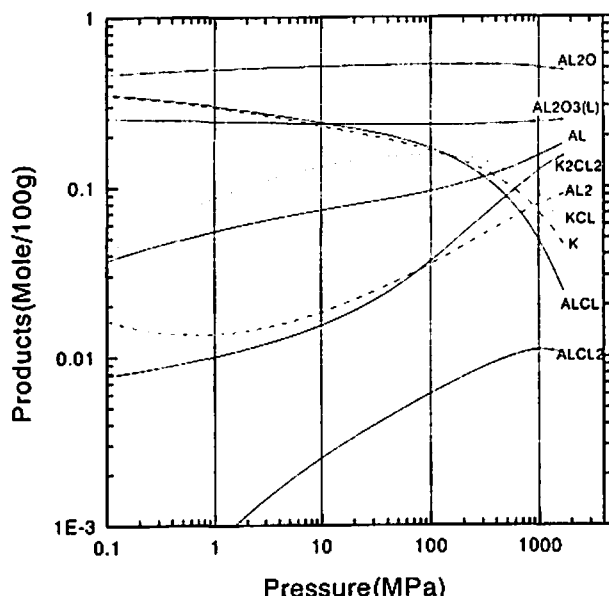


Fig.4 Major composition of C-J isentrope for KC 50/Aluminum 50 with density of 0.85 g/cm<sup>3</sup>.

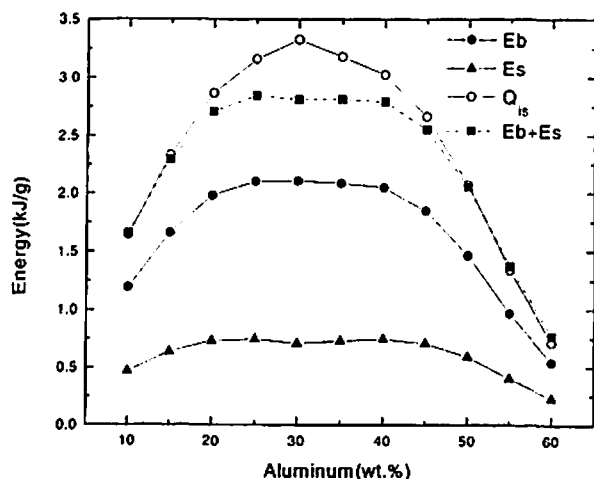


Fig.5 Shock energy  $E_s$  and kinetic energy  $E_b$  of KC-Al mixtures with density of 0.85 g/cm<sup>3</sup>.  $Q_{15}$  represents released energy at 1 atm. (See Fig.1 and Fig.2)

5のEb+Esは実験で計測されたバブルエネルギーに相当する。青地等の実験ではアトマイズとフレークのアルミニウムでは水中爆発エネルギーが異なり、フレークのアルミニウムは燃料過剰側での燃焼性が低いような結果となっているが、いずれにしてもほとんどのエネルギーが運動エネルギー、すなわちバブルエネルギーになっていることは田中一三等の実験結果と同様である。青地等のアルミニウム量の各含有量でのバブルエネルギーの最大値を計算と比べると計算によるエネルギー量は実験によるバブルエネルギーと概略一致している。

SK 火薬や雷薬では強い理想的な爆轟は起こりにくく、多くは爆燃と考えられる。その結果、煙火原料薬の水中爆発の場合では衝撃圧縮による内部エネルギーの増大は低くほとんどのエネルギーは運動エネルギーになると考えられる。

5. 爆風特性

黒色火薬及び雷薬の爆風特性は通産省主催の野外実験<sup>13,14)</sup>および畑中等<sup>9)</sup>による実験で計測されている。

黒色火薬(KNO<sub>3</sub> 75/木粉 15/硫黄 10)のKHTによるC-J等エントロピー膨張の計算結果とHobbs等によるCheetah-BKWSの比較をFig. 6に示す。C-J特性同様概略同じ結果ではあるがKHTの方が放出エネルギーは低めである。爆風特性は文献(11)にあるようにFig. 2に示されたC-J等エントロピー膨張曲線に沿って大気圧まで膨張した時に放出されるエネルギー

(Fig. 5のQ<sub>0</sub>)により概略決まる。TNTでは4.5MJ/kg程度で雷薬は組成によるが水中爆発実験及び計算では0.8~4MJ程度、すなわち20~90%程度になる。黒色火薬100kgの爆風実験<sup>14)</sup>では爆風のピーク圧力より求めたTNT換算率が距離により増加し、20~30%程度であった。1次元ラグランジュ計算<sup>11)</sup>ではKHTの結果を適用するとTNT換算率は30%程度で実験値に近い結果を与える。Fig. 7に計算による黒色火薬および雷薬のTNT換算率と距離の関係および実験結果との比較を示す。雷薬50kgの実験における7mでの圧力波形は実験結果と一致している。黒色火薬では遠方では実験同様TNT換算率が増加するがこれは気体爆発の場合と類似しており、爆轟を仮定しているが見かけ上は爆源近傍でのTNT換算率は低くなる結果を与える。雷薬<sup>13)</sup>の野外実験でのピーク圧力によるTNT換算率は爆源近傍で50%程度、遠方では70%程度となり計算値は高めであるが概略近い結果となる。煙火原料薬の威力は従来TNTの50%程度と考えられていたが配合組成によってはTNT爆薬並みの威力を有する場合もあり得る。

6. 結論

アルミニウム過剰の場合でも煙火原料薬の爆風や水中衝撃波エネルギーの効果は化学量論組成のものと変わらないが、これは爆轟または密閉容器内での爆発温度が高く、発熱量がTNTの2倍近くあり、劣

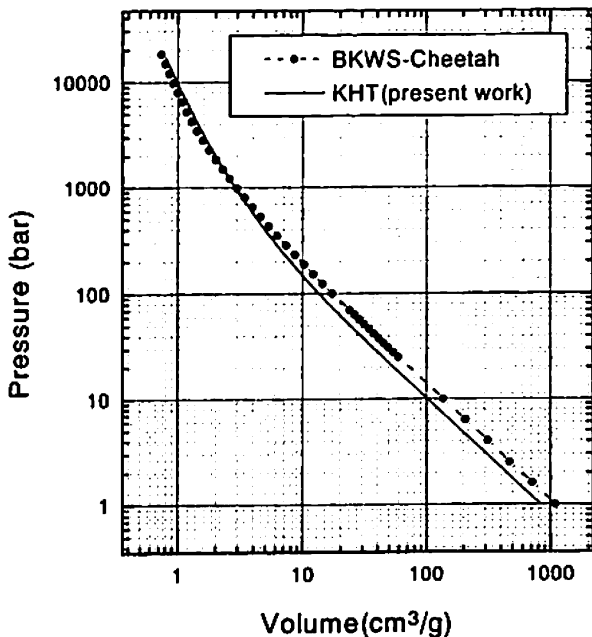


Fig.6 Comparison of KHT and BKWS<sup>2)</sup> C-J isentropes for black powder composed of char 15/Sulfur 10/KNO<sub>3</sub> 75 wt.%.

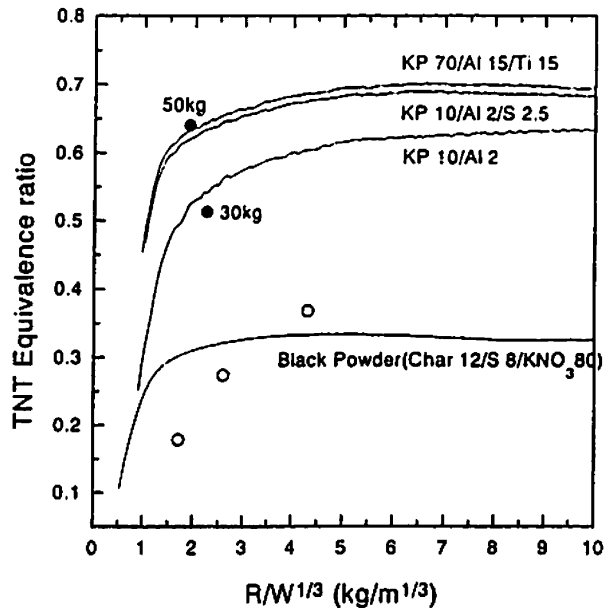


Fig.7 TNT ratio for black powder and report charges to scaled distance from explosion source. Open circles and solid circles show experimental data for black powder<sup>14)</sup> and report charge<sup>13)</sup> composed of KP 70/Al 15/Ti 15 respectively.

囲気圧力まで減圧しても爆轟生成物にはかなりのエネルギーが残留していることによるものである。Cheetah では煙火原料薬の場合に考慮される凝縮相生成物が多く煙火原料薬の爆轟、爆発特性の解析は1995年当時のスーパーコンピュータを使用した場合で数時間から1日近くを要することもあった。ここでは爆発温度が高温であることから凝縮相生成物としては  $Al_2O_3(L)$  と  $C(S)$  のみを考慮することで安定な解析を可能にした。未決定であった約500種類のKHTの斥力計数 $\lambda$ を分子構造より求められたBKWSのコポリウムとの経験的相関関係により求め、黒色火薬、雷薬の爆轟特性を計算した。気体生成物としては  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  等の他に  $KCl$ ,  $K_2Cl_7$ ,  $K$ ,  $KOH$ ,  $Al_2O$ ,  $AlO$ ,  $Al$ ,  $Al_2$ ,  $K_2SO_4$  が重要であることがわかった。解析結果は水中爆発試験、爆風試験によるエネルギー量のある程度定量的に説明できることがわかった。爆速の実験値は計算値の60~90%程度で理想的爆轟を起こしていないと考えられる。雷薬は配合組成やアルミニウム等の燃料性状に由来する影響があるが、密度  $1\text{ g/cm}^3$  前後では爆速  $2000\text{ m/s}$  程度、爆轟圧  $1\text{ GPa}$  程度で温度は  $5000\text{ K}$  以上である。雷薬の爆発威力は TNT 換算で 50~70% 程度でバブルエネルギーは TNT の約2倍である。煙火原料薬の爆発特性は可燃性気体の爆発に近い特徴を有する。本報告で使用した KHT と Cheetah による凝縮相生成物の熱化学平衡計算との違いについては気体から液体、固体への相変化過程に関連する化学反応の考慮が必要であり、今後の重要な検討課題である。

#### 文 献

- 1) K. Tanaka, "Detonation Properties of High Explosives Calculated by Revised Kihara-Hikita Equation of State", Proc. Eighth Symp. (international) on Detonation, pp548. NSWC MP 86-194 Naval Surface Weapons Center (1985); K. Tanaka, "Detonation and Deflagration Properties of Pyrotechnic Mixtures", Materials Research Soc., Proc 418, "Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials", pp427 (1996)
- 2) M. Hobbs, K. Tanaka, M. Iida and T. Matsunaga, "Equilibrium Calculations of Firework Mixtures", pp16-21, Proc. 3<sup>rd</sup> Beijing International Symp. on Pyrotechnics and Explosives, China Ordnance Soc., Beijing, China (1995)
- 3) C. L. Mader, "Numerical Modeling of Detonation", Univ. Calif. Press (1979)
- 4) L. Fried, W. M. Howard and P. C. Souers, "Cheetah 2.0 User's Manual", Lawrence Livermore National Laboratories UCRL-MA-117541 Rev.5 (1998)
- 5) B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook, Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants", Lawrence Livermore Laboratory, DE85-015961, UCRL-52997, UC-45, Univ. Calif., Livermore, California (1981)
- 6) 田中一三, 清水武夫, 田中克己, 疋田強, "構造体試験用低速火薬", 工業火薬協会誌, 36, 76 (1975)
- 7) G. Bjarnholt and R. Holmberg, "Explosive Expansion Works in Underwater detonations", pp540-550, Sixth Symp. (International) on Detonation, ACR-221, Naval Surface Weapon Center, Office of Naval Research (1976)
- 8) 全国火薬類保安協会, "国際化に対応した火薬類の分類体系の作成(火薬類分類試験法)平成5年度報告書" (1994)
- 9) 畑中修二, "花雷組成物の安全性評価", 火薬学会1998年度年会講演要旨集, pp36 (1998)
- 10) 畑中修二, 宮原章, 早川隆, 広崎義一, "煙火原料火薬の鉄管試験", 火薬学会1994年度年会講演要旨集, pp159 (1994)
- 11) 田中克己, 高橋明文, 徳橋和明 "爆風特性の数値解析による TNT 当量の考察", 火薬学会誌, 62, pp276-282, (2001)
- 12) T. Aoti, T. Matsunaga, Y. Nakayama, M. Iida, A. Miyake and T. Ogawa, "Analysis of underwater explosion gas products of aluminum/potassium chlorate mixtures", Kayaku gakkaiishi, 61, 167 (2000)
- 13) 飯田光明, 松永猛裕, 中山良男, 生沼仙三, 石川昇, 田中克己, 河村光隆, 小林直太, "煙火原料用火薬類の爆風特性", 化学技術研究所報告 87, No.10 (1992)
- 14) 飯田光明, 中山良男, 松永猛裕, 薄葉州, 角額洋三, 吉田正典, 田中克己, 藤原修三, "煙火原料用火薬類の爆風圧に関する実験", 化学技術研究所報告 85, No.6 (1990)

## Detonation properties of fireworks by the revised Kihara-Hikita equation of state

Katsumi Tanaka \*

Theoretical detonation properties of fireworks require thermodynamic properties and equation of state constants under high pressure for many gaseous species composed of five or more elements. Computational results are given for black powders and several report charges, composed of potassium perchlorate or potassium chlorate as oxidizer and aluminum, sulfur or titanium as fuel, using the revised Kihara-Hikita equation of state, KHT, which represents rigid sphere model under a high pressure and ideal gas to a lower pressure. Major products of report charges are KCl,  $K_2Cl_2$ , K, KOH,  $Al_2O_3$ , AlO, Al, Al<sub>2</sub>,  $K_2SO_4$ , and liquid  $Al_2O_3(L)$ . Those of KHT constants are derived empirically from BKWS library by Hobbs in CHEETAH code. Computational results that predicted detonation velocities are nearly 2000m/s with detonation temperature of 5000K or higher. Calculated detonation velocities higher than experimental observations suggest nonideal nature for explosive mixtures containing nitrate salts. Numerical results of properties of underwater explosions and blast waves using C-J isentrope by KHT reproduce experimental results well. Experimental energies of underwater explosions, however, are nearly twice of hydrodynamic computations which indicates extremely high blast effect of report charges.

(\* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Institute for Computational Sciences, Continuum Modeling Group, Chuo 5-2, Higashi 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, JAPAN)

---