

凝縮多成分系の爆轟

第四報 硝酸メチルの爆轟

藤原 修三*, 疋田 強*, 日下部正夫**

硝酸メチル (M. N.) の爆性とそれに対する不活性液体の効果とを調べた。

M. N. は N. G. に比較してやや衝撃に鈍感だが極めて爆力の強い液体爆薬である。

反応の伝播形態は 6.7km/sec の H. V. D. と 2.5km/sec の L. V. D. と 0.5km/sec の超低速反応の三種があり、これらの起こり方は起爆方法、薬径、容器の材質によつてことなる。

又 M. N. の爆轟に対する阻止効果は L. V. D. に対しては、液体の衝撃波インピーダンスの大きいものほど弱く、H. V. D. に対してはニトロメタン同様、 CHCl_3 と CCl_4 の差異はかなり顕著にみられた。

前報に報じたごとく、ニトロメタン、硝酸-アセトニトリル混合物、M. N. の三種の均一系液体爆薬に対して CCl_4 は CHCl_3 よりも、H. V. D. の阻止効果は弱い。

(序)。前報¹⁾, ²⁾において、我々は、液-液混合爆薬(硝酸-アセトニトリル)、と最も簡単なニトロ化合物であるニトロメタンについての爆性、並びに不活性液体の爆性に及ぼす効果を述べたが、本報では、最も簡単な硝酸エステルである硝酸メチル(以下 M. N. と記す)の爆性について報告する。

§-1. 純硝酸メチルの爆性

1-1 硝酸メチル

硝酸メチルは無色揮発性の流動性に富んだ液体で、その 15°C における比重は 1.17、常圧での沸点は 65°~66°C である。MN については、古くから強力な爆薬として知られているが、その詳細な性能に関しては、他の液体硝酸エステルであるニトログリセリン (N. G.)、ニトログリユール (N-g 等) と比較して報告例は少い。これは工業的に MN が利用されなかつた事に起因するものと思われるが、一般的な M. N. の性質に関しては、Urbansky の文献³⁾を参照されたい。

1-2 実験方法

実験に使用した M. N. は、アルカリ溶液で洗滌後、無水亜硫酸ナトリウム、もしくは無水塩化カルシウムで脱水を行ったもので、99% 以上の純度を有する。M. N. と七種類の不活性液体との混合は、ビュレット、もしくは化学天秤を用いて行ない、混合精度は体積比にして、前者の場合は ± 1%、後者の場合、±

0.3% である。使用した容器は主として、硬質ガラス管であるが、その他、鉛、銅、鉄、アルミニウムの合計五種類の材質の容器を用いて実験を行った。金属容器については、直線方向に径 1mm の孔を、20mm 間隔に開けたもの、もしくは巾 1mm のスリットを刻んで、管内の爆発による発光状況を観測した。爆発状況の観測は前報¹⁾, ²⁾の実験と同様、すべて流しカメラで行い、その爆発速度の測定誤差は、1.5% 以下である。

起爆方法は、6号電気雷管のみによる弱い起爆と、PETN を主成分とするプラスチック状爆薬 P-30 ($\rho = 1.40$, $D = 7200\text{m/sec}$,) を、1.7g~3g、プースターとした強い起爆の二つの起爆方法を用いた。

1-3 硝酸メチルの爆発特性

硝酸メチルの爆発特性を Table-1 に示す。

落槌感度試験は、薬の保持容器として、内径 10mm 深さ 3mm の銅製キャップを使用し、N. G. との比較試験も行った。弾道白陶試験は、試料 10g をゴムチューブにとり、6号電気雷管で起爆し、比較として、同様な実験を PETN について行った。

Fig-1 は硬質ガラス管径(内径)が、M. N. の爆発速度に与える影響を示すものである。Fig-1 より、M. N. は高速爆轟(以下 H. V. D. と記す)と低速爆轟(以下 L. V. D. と記す)の二つの爆轟型を有す典型的なものであることがわかる。我々の行った実験では、ガラスの内径が 12mm を越えると、起爆の強弱によらず常に H. V. D. を示し、内径が 3mm 前後では常に不

昭和46年1月22日受理

* 京大工学部 ** 京工試七部

Table 1 Explosive Properties of Methylnitrate (MN)

Ignition point	150°C
Fall Hammer Test (5kg Hammer)	MN { 2/3 at 30cm 0/3 at 20cm NG { 2/2 at 10cm 0/2 at 5cm
Ballistic Mortar Test	MN=129 (PETN=100)
Linear Burning Velocity	$U=0.010+0.133P$ P; kg/cm, U; cm/sec.
Trauzle Test	520 c. c. with a No. 1 detonator (NG : 190 c. c.) 615 c. c. with a No. 8 detonator (NG : 590 c. c.)
Detonation Velocity (in glass tube)	HVD : 6700m/sec. LVD : 2500m/sec.

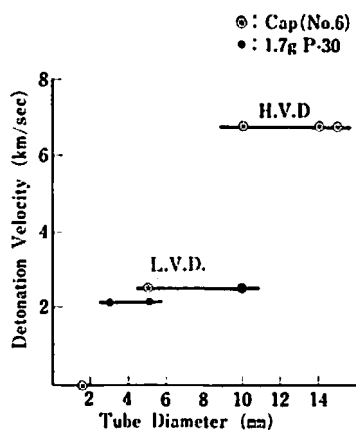
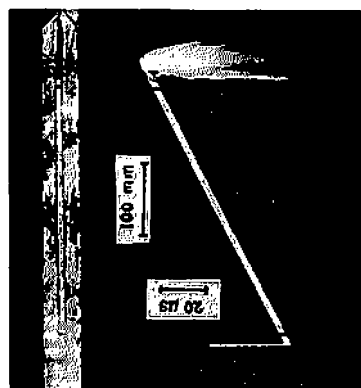


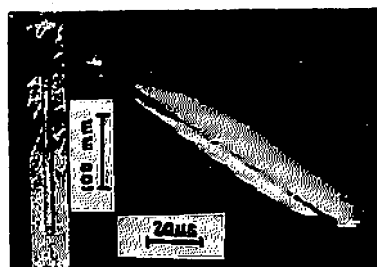
Fig-1 Detonation Velocity against Tube Diameter (glass tube)

安定な L.V.D. を示し、1.6mm 以下では反応は伝播しない。測定された H.V.D. は 6700m/sec, 安定な L.V.D. は、2500m/sec, 不安定な L.V.D. は平均 2140m/sec, であった。不安定な L.V.D. とはそれ自身 L.V.D. を行いながらその伝播速度が周期的に異なるものである。写真(1)の(a)(b)(c)に典型的な H.V.D. と L.V.D. 不安定な L.V.D. を示す。流しカメラで観測される L.V.D. と、H.V.D. の特徴は、H.V.D. では波面の発光がシャープであり、L.V.D. では不明瞭である事と、L.V.D. は、常に Dark-Zone を伴う事である。L.V.D. に関しては、Watson, Amster からの文献に詳細が報告されている。我々の実験において、L.V.D. から H.V.D. への転移現象も観測された(写真(1)-(d))。転移は常に不連続的であり、転移点付近では加速された(Over Driven) 爆轟状況が見られる。

Photo 1 Typical Streak Photographs of Detonation of MN in Glass Tubes.



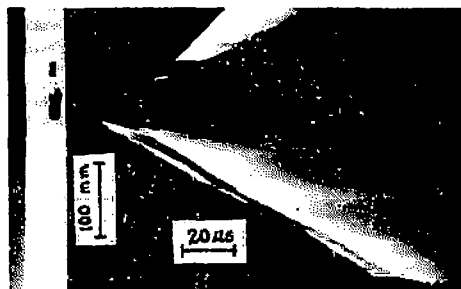
a
High velocity detonation
 $\phi=10\text{mm}$, boosted with 1.7g P-30.



b
Stable low velocity detonation
 $\phi=10\text{mm}$, initiated with a No. 6 cap.

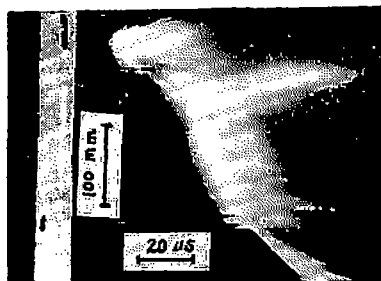
Table-(2) に各種金属管中での爆発伝播速度を示す。容器の厚さは(肉厚)鉛管の場合 0.5mm, その他では 1mm である。金属容器使用の場合、興味ある現象が観測された。その第一は、銅、アルミニウム管使用

Photo 1 (Continued)



c

Unstable low velocity detonation
 $\phi=5\text{mm}$, initiated with a No.6 cap.



d

Transition to HVD from LVD
 $\phi=10\text{mm}$, boosted with 1.7g P-30.

Table 2 Detonation Velocities of Methylnitrate in Tubes of Various Materials

Material	Density (g/c.c)	Sound Velocity (m/sec)	Inner Diameter (mm)	LVD (m/sec)	HVD (m/sec)	Remark
Alluminum	2.70	6420	6	504		Hole
"	"	"	"	1030		Slit
Steel	7.83	4982	7		6840	"
Copper	8.92	3666	5.5	604	6890	Hole
"	"	"	8		6730	"
Lead	11.33	1320	4	1427		Slit
"	"	"	6	1460		"
"	"	"	"	1600*	7320	"

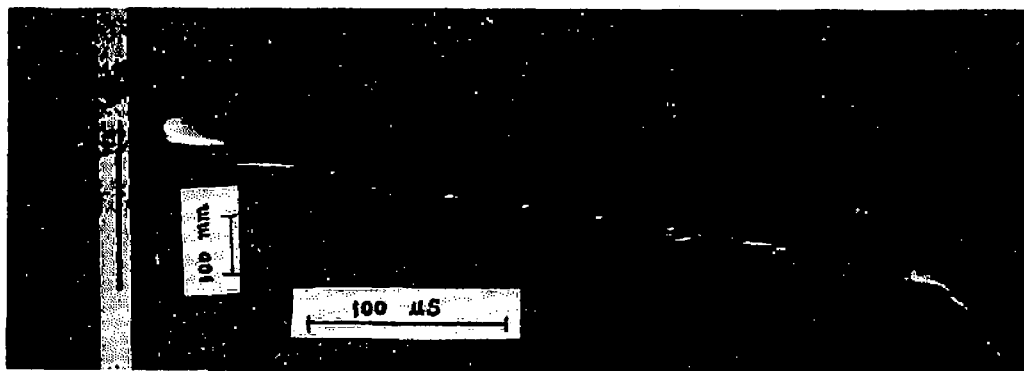
* Transition to HVD from LVD.

の場合の異常低速反応である。(写真(2)-(a))この反応の伝播速度は500m/sec~600m/sec程度であり、しかも伝播は定常であり、爆発後、金属容器は細く破碎されている。現在のところ、この反応は、爆轟か、それとも爆燃であるかの、判定は出来ない。

興味ある現象の第二は、鉛管を使用した時、観測さ

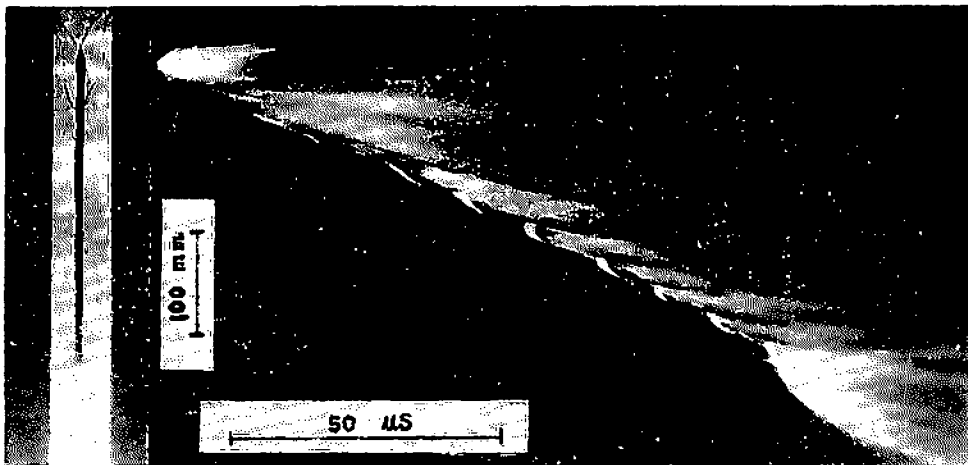
れる低速スピン型爆轟である、写真2(b)。鉛管(肉厚=0.5mm)の内径が8mm,6mmの時この現象は常に観測されるが、内径が8mmになると、H.V.Dを呈す。スリットをとおして、周期的な発光が観測されるが、その全体的な伝播速度は定常である。L.V.Dにもスピン型があるという事実は注目に値するが、一

Photo 2 Explosion of MN in metal tubes



a

Undulating propagation in a lead tube
 $\phi=6\text{mm}$, initiated with a No.6 cap, $D=1460\text{m/sec}$.



b

Extraordinarily low velocity propagation in copper tube
 $\phi=5.5\text{mm}$, initiated with detonating fuse, $D=604\text{m/sec}$.

種の不安定な L. V. D. であろう。

1-4 純硝酸メチルの爆発性のまとめ

硝酸メチルは静的威力において PETN よりも一段と強力ではあるが、その衝撃感度は N. G. よりもはるかに純感な液体爆薬であると言える。そしてその爆発反応の伝播には三つの型、すなわち、高速爆轟、低速爆轟、異常低速反応の三つがあり、これらの起こり方は、薬径、容器の材質、容器の肉厚、起爆の強弱により異なる。又、低速爆轟も安定なもの、不安定なものがあり、その起こり方も、材質、薬径等により異なる。従来、L. V. D. の研究には主として、N. G.、N-g が用いられているが、上記の如き性質を有する M. N. はその化学構造の単純さ、取扱いの容易な事より、L. V. D. 研究の手段として、非常に有意な爆薬であると言えよう。

§2 硝酸メチル不活性液体混合物

2-1 不活性液体の硝酸メチルの爆性に及ぼす影響

七種類の性質の異った液体を各々 M. N. と定められた配合比で混合し、内径10mm、長さ200~400mmの硬質ガラス管に注入し、強い起爆、又は弱い起爆を行い、その爆発状況を流しカメラで観測する。

Table 3 に各種液体の爆発阻止効果を示す。ただし table の限界値は L. V. D. に対するものである。四塩化炭素を除いた各液体と M. N. との混合物は、弱い起爆でも不活性液体の添加量が少い場合、概して H. V. D. を呈すが、液体量が増加すると L. V. D. を呈すようになり、さらに添加量が増大すると、反応が伝播しなくなる。このような配合比のものを強い起爆を行うと L. V. D. が誘起されるが、さらに不活性液体の添加量が増大すると、もはや強い起爆を行っても爆発は

Table 3 Critical mixing ratios of inert liquid

Liquid	Density	Shock Impedance at 50kb ($\times 10^8\text{CGS}$)	Quenching Limit	
			Vol. %	weight%
Cyclohexane	0.778	3.184	10-15	7-10
Ethylalcohol	0.785	3.247	15-20	10-14
Benzen	0.874	3.571	15-20	11-15
Monochlorobenzen	1.101	4.058	20-22.5	18-20
Nitrobenzene	1.198	4.385	20-22.5	20-22
Chloroform	1.480	4.587	35-40	40-45
Carbon-tetrachloride	1.589	4.789	40-45	47-52

起こらない。管の内径が10mmにおける強い起爆条件下で、L. V. D. が起こらなくなる不活性液体の限界添加量が Table-(3) quenching limit 値であり、かつ各種液体の50kbarでの衝撃インピーダンス¹⁾を三行めに掲げている。四塩化炭素の場合、強い起爆条件下では、常に H. V. D. を呈し、弱い起爆下では L. V. D. を呈す。したがって、四塩化炭素の Table-(3) の値は弱い起爆下の L. V. D. の限界値である。

前報^{1), 2)}で H. V. D. のみを行うニトロメタンとアセトニトリル-硝酸混合物について得られた結果を M. N. に適用するため、有極性液体の代表に、クロロホルム、無極性液体の代表として、四塩化炭素をとり、両液体の H. V. D. に対する阻止効果を測定したのが Fig-2, Fig-3 である。Fig-2 で判るように、クロロホルムは M. N. に対する添加量が20%を越えると、強い起爆にもかかわらず L. V. D. のみしか行わなくなる。

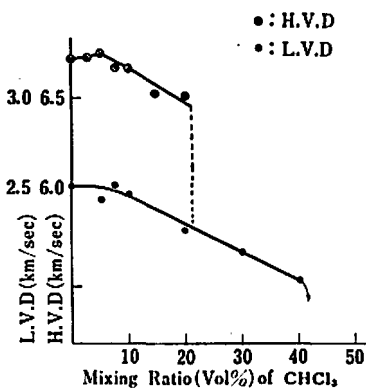


Fig-2 Detonation Velocity of H.V.D and L.V.D against Mixing Ratio for M.N-Chloroform Mixture (10mm glass tube)

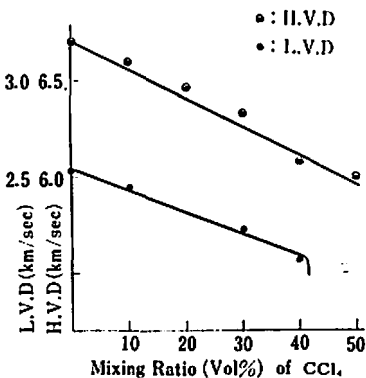


Fig-3 Detonation Velocity of H.V.D and L.V.D against Mixing Ratio for M.N-Carbon Tetrachloride, (10mm glass tube)

Fig-3 で判るように、四塩化炭素の場合、弱い起爆下では L.V.D を、強い起爆下では H.V.D を誘起し、奇妙な事に H.V.D に対する阻止効果の方が弱いと言える。Fig-2, Fig-3 とともに液体添加量に対して爆速の変化をプロットしたものであるが、クロロホルムについて添加量 0~15% の間で、爆速変化をさらに精密に (爆速については 1% 以下、混合に関しては、0.3% 以下の精度で) 測定すると、添加量に対して爆速の極大値が存在するようである。

2-2 不活性液体の爆轟阻止効果のまとめ

M.N. を用いた一連の実験結果から、以下の重要な結論が得られる。まず第一に L.V.D に対する不活性

液体の爆轟阻止効果は、液体の衝撃インピーダンスによることであり、この傾向は粉体爆薬 (例えば R.D. X) と不活性液体との混合物の弾道白砲試験で得られたものと同様である。すなわち、衝撃インピーダンスの大きい液体ほど阻止効果が弱い。

第二に M.N. の H.V.D. に対しては無極性液体の方が有極性液体よりも阻止効果が弱く、単純に衝撃波インピーダンスにはよらないという事であり、この傾向は H.V.D. のみを行う、ニトロメタン、硝酸アセトニトリル混合物に関して得られた結果と同じである。二つの結論は重要であるが、特に第二の結論は、化学的性質を異にする三種類の液体爆薬に対して成立することから、おそらくすべての液体爆薬に対しても成立するものと思われる。H.V.D. に対する阻止効果は衝撃インピーダンスの考え方では説明出来ないが、同じ液体でも、L.V.D, H.V.D. に対する阻止効果が著しく異なるという事は、両者の爆轟機構が本質的に異質のものであるという事を示唆しているものと思われる。L.V.D. に対する衝撃インピーダンスの影響は既述の I.M 法²⁾により、一応の説明を与え得るが、H.V.D. に対しては、現在のところ、これを裏づけし得るような理論はない。しかしながら、Fig-2, Fig-3 の曲線から判るように、クロロホルムは爆速の極大値を有するという事は注目に値すると思われる。

本実験において硝酸メチルを提供して下さった東工試、椎野氏に深く感謝する。なお本稿の一部は第五回国際デトネーションシンポジウム論文集に掲載されている。

文 献

- 1) 藤原修三, 日下部正夫, 疋田強 “凝縮多成分系の爆轟 No.2” 工火誌 Vol. 30, 77, (1969)
- 2) 藤原修三, 日下部正夫, 疋田強 “凝縮多成分系の爆轟 No.3 工火誌 Vol. 31, 138, (1970)
- 3) T. Urbansky “Chemistry and Technology of Explosives” Vol. II, pp. 160, Pergamon Press New York (1965)
- 4) R. W. Watson et al., “The Fourth Symposium on Detonation” N.O.L 117, (1965)
- 5) A. B. Amster et al., “The Fourth Symposium on Detonation” N.O.L 126, (1965)
- 6) J. M. Walsh et al., J.C.P Vol. 26, No. 4, 815, (1957)
- 7) 藤原修三, 疋田強 工火誌 Vol. 29, 432, (1968)

Detonation in Multi-Components Condensed Phase
IV. Explosive Behavior of Methylnitrate and its Mixtures
with Liquid Diluents

by S. Fujiwara M. Kusakabe, and T. Hikita

Methylnitrate in glass tube had three modes of propagation of reaction wave: HVD, stable LVD and unstable LVD whose velocities were 6,704m/sec, 2,540m/sec and 2,140m/sec respectively. Charge diameter and strength of initiation had relations on the mode selection. In the streak photographs of LVD and of transition from LVD to HVD, a kind of blur was observed which was caused probably by the bubbles locating ahead of detonation front. In aluminum and copper tubes, an extraordinarily low velocity reaction wave was observed and the velocities were less than one tenth of the Capman-Jouguet detonation velocity. In lead tubes, LVD with periodical structure was observed. Mixtures of methylnitrate with seven inert liquids were also tested of their detonabilities. The order of quenching abilities of the liquids for LVD conformed to inverse order of the shock impedances of the liquids.

(The Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo,
Division 7 Hiratsuka-city, Kanagawa, and University of Tokyo)
