

## 硝酸ヒドラジンを加えた含水爆薬 (第1報)

## 物性及び爆性に及ぼす硝酸ヒドラジンの効果

椎野和夫\*, 藤原修三\*, 日下部正夫\*, 奥野晴正\*\*

鋭感剤として硝酸ヒドラジンを含み, また可燃剤としてメラミンを使用した含水爆薬を試作し, 硝酸ヒドラジンの添加の, 爆薬の物性並びに爆性に与える影響を検討した。

その結果, 硝酸ヒドラジンを添加すると爆薬の弾性率が低下すること, また添加量が増すに従い起爆感度, 殉爆感度も増すことが認められた。

硝酸ヒドラジンを或る程度多量に加えた含水爆薬の爆速は20℃及び-20℃でそれぞれ5000~5300m/sec, 及び4600~4800m/secであった。

## 1. 緒言

安全性が極めて高い爆薬として含水爆薬が登場して既に久しく, 流動性を持つ本来の性状のものほかに, 最近では小薬径で雷管起爆可能なゲル状の, いわゆるcapsensitive slurry が開発され, わが国でもその実用化研究が, ここ数年来熱心に行われて来た。また外国からの技術導入もあって, 現在ではその性能も格段に向上している。しかしまた爆性の面その他で満足できない点もいくつかあるようである。例えばダイナマイトに比べると爆力が弱いとか, 低温時の爆性が悪いなどという話も聞く。

私達は数年前から高爆速の液体爆薬の開発研究に関連して硝酸ヒドラジン (以下 HN と略記) を取り扱ってきたが, その諸性質, 特に硝酸アンモニウム (以下 AN と略記) との混合物の性質について調べるうちに, これを含水爆薬に加えたなら爆性の改善に効果があるのではないかと考え, HN を加えた含水爆薬を試作し, その諸性質を検討した。

HN を AN に加えると感度が増すことは Medard<sup>1)</sup> も述べており, また AN を主剤とする爆薬の鋭感剤として HN を使用した例も特許<sup>2)</sup> に見られる。更に含水爆薬に HN を使用した例<sup>3)</sup> もあるが, これは実施例中に1例だけ組成が挙げられていて, むしろ主眼はモノメチルアミン硝酸塩あるいはエチレンジアミン硝酸塩を鋭感剤とした含水爆薬に置かれていて, HN を加えた含水爆薬の諸性質を記述したものは, これまでほと

んど見当たらない。

本報告では試作した含水爆薬の概要と, 物性並びに爆性に及ぼす HN 添加の効果について述べる。

## 2. 硝酸ヒドラジンの製造と性質

ヒドラジンの硝酸塩には, モノナイトレート [ $N_2H_4 \cdot HNO_3$ ] とジナイトレート [ $N_2H_4 \cdot 2HNO_3$ ] のあることが知られているが, 後者は鋭感かつ不安定で実用にならない。また前者にも安定な $\alpha$ 型と不安定な $\beta$ 型があるが, ここで HN と言えば安定な $\alpha$ 型であって, これはヒドラジンの水溶液と希硝酸から製造することができる。



抱水ヒドラジンの90%水溶液 100g にメタノール 300ml を加え, 氷水で冷却しかきまぜながら, これに比重1.38の硝酸 140ml を加える。温度は40℃以下に保ち, 混合を終えたら HN の結晶が析出するまでかきまぜる。液が白濁して結晶が出ない時は, 微量の HN の結晶を投入してやれば良い。次にフリーザーに入れて-15℃程度に冷やして放置すると, 生成した HN が殆んど完全に析出する。母液から HN の結晶を分離し, 一度少量の冷メタノールで洗い乾燥する。それには短時間風乾したのち, シリカゲルを入れたデシケーターに入れ, 常温で減圧にしておくが良い。HN の収量は160g で, 収率は理論値の93.5%である。

原料の抱水ヒドラジンは, より低濃度のもの, 例えば6%程度の水溶液でも良い。この場合は計算量の希硝酸を一度に加えても温度は10℃程度しか上昇せず, 冷却は不要である。しかしこのあと濃縮する必要がある。60%程度になるまで濃縮した液にメタノールを加

昭和53年9月19日受理

\*東京工業大学農学部分室 〒264 神奈川県平塚市西八幡1-3-4

\*\*日本カーバイド工業株式会社 〒937 富山県魚津市本所 751 番地

え冷却し、あとは前記のように処理すれば、HNの取量はやはり90%以上に達する。

Table 1にHNの主な性質を示したが、吸湿性はANに比べ少いようである。落錐試験の結果では8級(JIS)となったが、しかし衝撃感度はRDX並みであるという報告<sup>14)</sup>もあるので、乾燥したHNの結晶を取り扱う際にはやはり十分な注意が肝要であろう。

Table 1 Properties of hydrazine nitrate

Colorless crystals	
Molecular weight	95.1
Density	1.66g/cm <sup>3</sup>
Melting point	70.7°C
Decomposition temperature	229°C
Energy of formation	586.4kcal/kg
Oxygen balance	+8.4%

含水爆薬製造の原料としては水溶液でも良いので、抱水ヒドラジンと硝酸を混合して得たHNの水溶液を濃縮し、液の密度を測定するなどして適当な濃度になったものをそのまま使用することもできる。

Fig. 1はHN水溶液の濃度と密度の関係を示したものである。

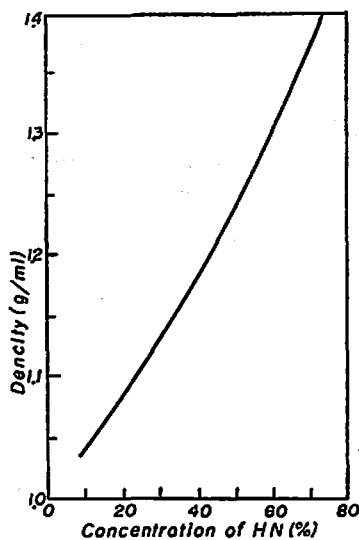


Fig. 1 Density of aqueous solution of HN

HNの濃厚水溶液の安全性を知るために、濃度60%から77%のものについて、20°C及び85°Cで鉄管試験を行った。方法はFig. 2に示すように、試料を充填した1インチの鉄管を水槽に入れ、温度を一定に保ち、これを起爆し、鉄管の破壊状況を試料とほぼ同密度に調製した塩化カルシウム水溶液を用いて同一条件でテストした場合と比較した。起爆は6号雷管1本及びこ

れにRDX 2gあるいは10gを併用した。

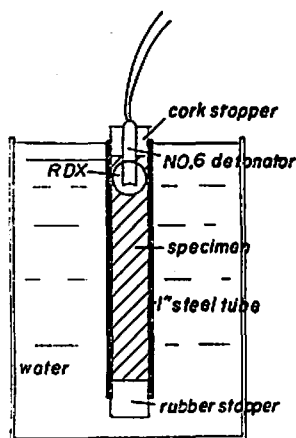


Fig. 2 Initiation test of aqueous solution of HN in steel tube

この結果濃度60%の水溶液は常温では塩化カルシウム水溶液と全く差が認められず、85°Cでは僅かに鉄管の破壊状況が異なるように思われた。濃度64.5%の場合は常温では、やはり同様であったが、85°Cでは塩化カルシウム水溶液に比べ、破壊の程度がかなり大きく、はっきりした差異が認められた。より高濃度になると常温でも塩化カルシウム溶液との間には明確な違いが認められるようになった。そこで一応冷溶液ならば濃度約65%以下、また熱溶液ならば60%以下までのHN水溶液は安全に取り扱えるであろうと推定された。

HNの性質のうち興味深いのは、ANとの混合物が極めて水に溶けやすいことである。

Fig. 3はHNとANの配合比を変えたものについて、20°Cで水に対する溶解度を測定した結果である。HNあるいはANそれぞれ単独の溶解度に比べ、両者

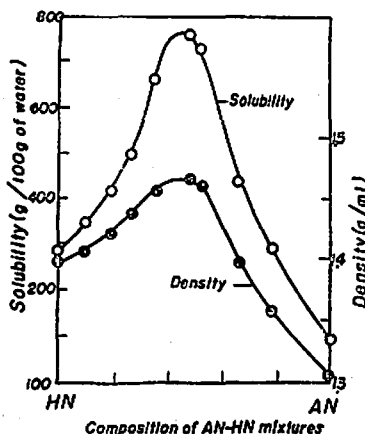


Fig. 3 Solubility of AN-HN mixtures in water at 20°C

の混合物の溶解度は著しく高く、等 mol 混合物は水 100g に 750g 以上も溶ける。なお図には混合物の飽和水溶液の密度も示してある。

HN のこのような性質は、含水爆薬の主酸化剤である AN と併用することによって、無機酸化剤の水への溶解量を大幅に増大させ、爆性の面でも物性の面でも、HN 添加の効果がいろいろ現れることが期待できる。

### 3. 含水爆薬の製造

#### 3.1 原料

爆薬の製造に使用した原料を次に列記する。

硝酸アンモニウム (AN)。主酸化剤で、試薬 1 級品をそのまま用いた。

硝酸ヒドラジン (HN)。前記により製造したものをを用いた。

硝酸カルシウム (CN)。少量を AN に加えて用いた。4 水塩で、試薬 1 級品である。

メラミン (MM)。主可燃剤で試薬 1 級品をそのまま用いた。爆薬の PH 調節にも役立つものである。

グアーガム。ゲル化剤で、丸正産業 K. K. の Super col GF を使用した。これはたまたま入手できたものを使用したので、従ってこれが最適のゲル化剤であるとは考えていない。

酒石酸アンチモニルカリウム (吐酒石)。ガムの架橋剤で、試薬 1 級品を飽和水溶液として使用した。

アゾジカルボンアミド (ADCA)。発泡剤で、爆薬中に微細な気泡を入れるのに有効である。試薬 1 級品を粉末のまま用いた。

これら原料を一括して Table 2 に示した。

Table 2 Ingredients used in the water gel explosives

Ammonium nitrate (AN)	$\text{NH}_4 \text{NO}_3$	Oxidizer
Hydrazine nitrate (HN)	$\text{N}_2\text{H}_4 \text{HNO}_3$	Sensitizer
Calcium nitrate (CN)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Oxidizer
Water	$\text{H}_2\text{O}$	
Guar gum	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Gelling agent
Melamine (MM)	$\text{NH}_2\text{C} : \text{NC}(\text{NH}_2) : \text{NC}(\text{NH}_2) : \text{N}$	Fuel
Azodicarbonamide (ADCA)	$\text{NH}_2\text{OCN} : \text{NCONH}_2$	Gas former
Potassium antimonyl tartrate	$\text{K} [\text{Sb} (\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6) \text{OH}_2]$	Cross-linking agent

#### 3.2 製造

爆薬の製造に際しては、酸素バランスが僅かに正となるように各原料を配合した。製造の要領は次のごとくである。

まず酸化剤を水に溶かすが、それには HN 及びそれとほぼ等量の AN、それに CN をビーカーに採り、水を加えて湯煎中で加熱し、ほぼ溶解したところで残りの AN を加え完全に溶解させる。これをかきまぜながらグアーガムを少量ずつ加え、むらなく混合する。混合物は湯煎から出して放冷するが、冷えるに従って AN の細かい結晶が析出してくるので、最初半透明だった混合物は白濁してくると共に粘度が増す。この時点で 1~2 度よくかきまぜ、10hr. 以上放置する。次いでメラミン粉末を加えてよく混ぜ、1hr. 程度たったら発泡剤と架橋剤水溶液を加えて十分練り混ぜ、直ちに容器に詰める。

研究初期の試作品は、可燃剤として DNT を使用し、また発泡剤を加えぬ比較的高密度のものであったが、その後可燃剤としては DNT よりもメラミンの方がより適当であることが判ったので、これを使用するようになった。また適当な密度にすると爆性が良くなることが知られたので、最初はコルク粉を入れて密度

を調節したが、発泡剤を使って気泡を導入した方が、より高性能となることが判明したので、現在では、すべて発泡剤を使用している。使用したのは ADCA で、これは極く一般的に使われる発泡剤である。普通は加熱し分解させているが、この含水爆薬の場合は、HN が存在するためか、常温でも適度の早さで分解することが見出された。例えば 20°C なら 24hr. 程度で発泡を完了する。勿論温度が高ければ分解は早く、50°C では 3~4hr. で発泡が終る。発泡状態も極めて良好で、微細な気泡がむらなく爆薬中に分散され、爆薬の性能はこれによって極めて向上する。爆薬の密度は  $1.2 \text{g}/\text{cm}^3$  前後が性能的には最も良くなるので現在では ADCA の添加量を加減することによって、この程度の密度になるように調製している。

出来上がった含水爆薬は白色で、適度な柔らかさを持つ弾性のあるゲルで、お菓子のマッシュマロをちょっと固くした感じのものである。

本報は HN 添加の影響を検討した結果を述べたもので、実験に使用した試料は、AN と HN の配合比だけを変えて調製した。Table 3 に諸性質を検討するのに用いた試料爆薬とその組成を示した。

AN と HN の配合比を変えると、当然爆薬の酸素バ

Table 3 Composition of the tested explosives

Sample NO.	AN (g)	HN (g)	CN (g)	Water (g)	Guar gum (g)	MM (g)	ADCA (g)	Aqueous solution of crosslinking agent (g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	AN/HN
1	62.0	14.2	2.3	8.6	1.4	11.1	0.16	1.25	1.17~1.19	4.37
2	58.2	18.0	2.3	8.6	1.4	10.8	0.14	1.25	1.18~1.22	3.23
3	53.9	22.3	2.3	8.6	1.4	10.3	0.12	1.25	1.18~1.20	2.42
4	48.2	28.0	2.3	8.6	1.4	9.7	0.11	1.25	1.19~1.22	1.72
5	38.1	38.1	2.3	8.6	1.4	8.7	0.10	1.25	1.17~1.20	1.00
6	31.2	45.1	2.3	8.6	1.4	8.0	0.09	1.25	1.16~1.20	0.69

ランスを合わせるために可燃剤の量を変えなければならないが、それでメラミンの量がそれぞれ多少違っているわけである。また HN 量が多い爆薬は柔らかく、発泡剤の効果が大きくなるので、HN 量の多いものほど発泡剤の添加量を控えて、大体密度が 1.20g/cm<sup>3</sup> になるようにした。他の成分、即ち、CN、水、ガム、などはすべて同じ量にしてある。試料の密度がすべて同一となれば理想的であったが、実際には表のように多少の違いができてしまった。これら試料のうち No. 3 が標準組成のものである。

4. 含水爆薬の性質

Table 3 に示した試料について諸性質を検討した結果を次に述べる。

4.1 弾性率

HN を含む含水爆薬は、勿論各原料の配合割合が変わると、その物性も変わるが、HN の影響が非常に大きい。AN に対する HN の配合割合が多くなるほど、爆薬は柔らかくなる。これは Fig. 3 に示した AN と HN の混合物の水への溶解度曲線からも推測できることである。Table 3 の試料について弾性率を測定してみると、HN の多いものほど弾性率は小さい。

内径 34mm のプラスチック円筒容器中で調製した各試料を 1 週間後に容器から取り出し、長さ 50mm に切断したものを測定試料とした。試験機はサン化学 K.K. 製のレオメーター RUD-S 型で、試料台に立てた爆薬に上部から直径 10.2mm の円板を一定速度で押し込み、その時の応力と歪曲線から弾性率を計算した。Fig. 4 は各試料の温度と弾性率の関係を示したもので、温度による弾性率の変化は、いずれもかなり大きい。そして No. 1 の試料は -5℃ になると雷管の挿入が困難なほど硬くなるが、HN の多い No. 5 や No. 6 の試料は、より低温でも挿入は容易である。

4.2 衝撃及び摩擦感度

落錘試験 (JIS) の結果では、すべての試料が 8 級、即ち落高 50cm、で爆発率は 0/6 であった。

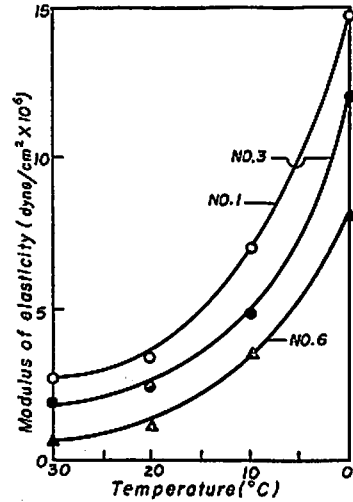


Fig. 4 Modulus of elasticity

BAM の試験機で摩擦感度を測定したが、荷重 36kg で爆発率はすべて 0/6 であった。

4.3 起爆性及び伝爆性

厚さ 0.3mm の薄いマイラの板で作った内径 34mm、長さ 10cm、の円筒形の容器に詰められた試料を 60mm x 60mm x 25mm の鉛ブロック上に立て、上部から 6 号雷管で起爆し、鉛ブロック上に残された爆痕の有無から、いろいろな温度での雷管起爆性を調べた。その結果を Table 4 にまとめた。

Table 4 Results of initiation test

Sample No.	Temperature (°C)					
	5	0	-5	-10	-15	-20
1	○	×	—	—	—	—
2	○	○	○	×	—	—
3	○	○	○	○	×	—
4	○	○	○	○	○	×
5	○	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○	○

○.....Detonation    ×.....Non detonation

HN の少い No. 1 は 0°C で既に不爆となるが、HN が増すに従って低温時の雷管起爆性は良くなり、No. 5 や No. 6 では -20°C でも完爆している。HN 量はこのように起爆性に大きな影響を与える。

長さ 15cm の各種内径のガラス管に試料を詰め、鉛板上に置いて、6号雷管及び RDX 2g で起爆して、20°C における限界薬径を求めた結果を Fig. 5 に示した。

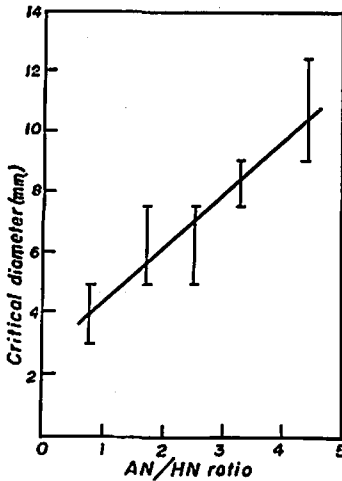


Fig. 5 Relation between AN/HN ratio and critical diameter

図の横軸は AN/HN 値である。この場合も HN 量の影響は大きく、これが多いほど限界薬径は小さく、伝爆性が極めて良くなることが判る。

#### 4.4 殉爆感度

起爆性を調べるのに使ったマイラの容器に入った試料の端面を平らに切り、その 2 個を使用して砂上殉爆試験を行った。その結果を Table 5 に示したが、HN の少い No. 1 では、20°C で殉爆感度は 1 倍であるが、標準組成の No. 3 になると 4 倍となり、HN の多い No. 5, No. 6 では 8 倍以上である。低温でも HN の多いものは殉爆感度が良好である。

Table 5 Air-gap sensitivity of water gel explosives

Sample No.	Temperature (°C)		
	20	10	0
1	1.0	0.5	—
2	2.5	2.0	1.0
3	4.0	3.5	1.5
4	6.5	4.5	2.0
5	>8.0	7.5	5.5
6	>8.0	8.0	6.0

#### 4.5 爆速

爆速は爆薬の破壊力を推定する一つの目安となる。HN を加えた含水爆薬について 20°C で爆速を測定してみると Fig. 6 のようになった。測定は内径 28mm, 外径 34mm 長さ 220mm の鉄管に試料を充填し、ドートリッシュ法により行った。測定値はそれぞれ 3 回の平均値である。

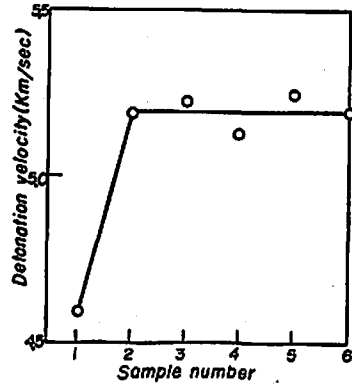


Fig. 6 Detonation velocity at 20°C

HN の少い No. 1 は明かに他のものに比べて低爆速であるが、それ以外の試料については、明確な爆速の差異が認められず、すべて 5000m/sec~5300m/sec の爆速を示す。この値は含水爆薬の爆速としては、かなり高いものである。しかしいずれにしても常温では HN の量がある程度以上になると、それ以上 HN が増しても爆速は増さないようである。

ところが温度を変えて爆速を測定してみると、Fig. 7 のように、低温の領域でかなり著しい差異が出てくる。いずれの試料も低温になるほど、爆速が

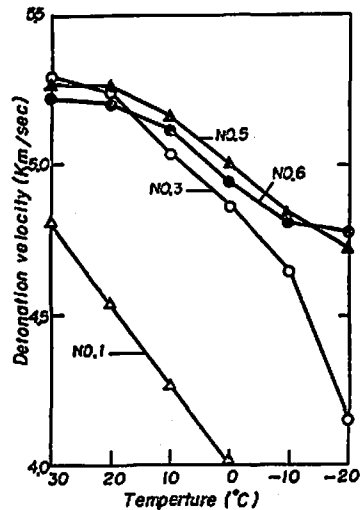


Fig. 7 Temperature effect on detonation velocity

低下することは同じであるが、HNの多いものは、その傾向がゆるやかであるに対し、HNの少ないものは極めて急である。No. 1は $-10^{\circ}\text{C}$ ですでに不爆、またNo. 3は $-25^{\circ}\text{C}$ で不爆となるが、No. 5, No. 6では $-20^{\circ}\text{C}$ で $4750\text{m/sec}$ 程度の爆速を示している。含水爆薬の爆速には温度効果が大きい、HN添加の効果は、このように低温で顕著に現われる。

内径 $28\text{mm}$ の鉄管を使用した場合の爆速測定の結果は以上のものであるが、より太い鉄管、例えば内径 $35\text{mm}$ の鉄管で測定してみると、 $20^{\circ}\text{C}$ でNo. 3の標準組成のもので $5380\text{m/sec}$ で僅かに高い程度である。

しかし容器に塩ビ管を使った場合は、爆速に対する薬径効果は、より大薬径のところまで見られる。内径 $13\text{mm}$ から $78\text{mm}$ まで種々の太さの硬質塩ビ管を使って、No. 3の試料について $20^{\circ}\text{C}$ で爆速を測定したところ Fig. 8 のような結果を得た。

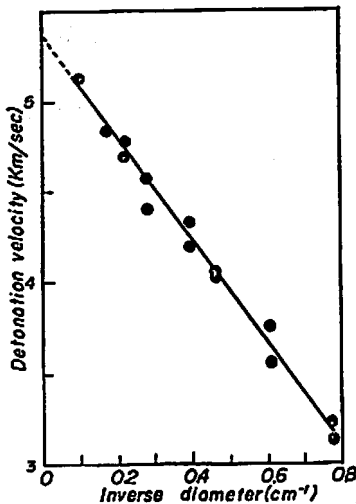


Fig. 8 Charge diameter effect on detonation velocity

図の横軸は塩ビ管の内径の逆数をとっているが、このうち $0.19\text{cm}^{-1}$  (内径で $51.8\text{mm}$ ) 及び $0.13\text{cm}^{-1}$  (内

径で $78\text{mm}$ ) の測定結果は、それぞれ昭和52年夏の相馬ヶ原及び秋の嬬庭野における爆発実験のデータより採ったものである。同一径の鉄管の場合にくらべ塩ビ管の場合は、かなり低爆速であるが、図から無限大薬径の爆速は $5370\text{m/sec}$ 程度となり、この値は前記した内径 $35\text{mm}$ の鉄管で測定した値とはほぼ等しい。

### 5. 総括

HNを加えた含水爆薬を試作してその諸性質を調べたが、特に物性及び爆性に及ぼすHN添加の効果について検討した。その結果を要約すれば次の通りである。

HNの添加により含水爆薬の弾性率は小さくなり、低温でも柔軟く使い良い物性を示すようになる。

HNは鋭感剤として働き、爆薬の起爆性、伝爆性、殉爆性を良好にする。特に含水爆薬にありがちな低温時の爆性の低下を防止するのに有効である。

HNを加えた含水爆薬の爆速は、密度 $1.20\text{g/cm}^3$ 程度のもので $20^{\circ}\text{C}$ で $5000\sim 5300\text{m/sec}$ の値を示し、含水爆薬としては高爆速である。これは燃料としてメラミンを使用したことも爆速を高めるのに役立っていると考えられる。

爆速に対するHN添加の影響は、低温時に顕著に現われ、HN量の多い爆薬ほど温度降下による爆速低下の傾向がゆるやかで、 $-20^{\circ}\text{C}$ でも $4600\sim 4800\text{m/sec}$ 程度の値を示す。

以上のような結果から含水爆薬にHNを加えることは、爆速の向上、また低温時の物性及び爆性の改善に極めて有効であると考えられる。

### 文 献

- 1) L. Medard : Mem poudres 34 147 (1952)
- 2) USP 2704706 (1955)
- 3) 特公昭45-34957
- 4) L. Medard : Mem poudres 36 93 (1954)
- 5) 水島容二郎 : 工火誌 33 23 (1972)

Studies on water-gel explosives containing hydrazine nitrate [I]  
Effects of adding hydrazine nitrate on physical and explosive properties

by Kazuo Shiino\*, Shuzo Fujiwara\*, Masao Kusakabe\* and  
Harumasa Okuno\*\*

Water-gel explosives containing hydrazine nitrate (HN) as a sensitizer and melamine as a fuel were prepared and the effects of adding HN on physical and explosive properties were investigated.

The results were obtained as follows :

- 1) HN tends to lower the modulus of elasticity of explosives.
- 2) Initiation sensitivity and air-gap sensitivity increase with increasing the amount of HN.
- 3) Detonation velocities of the explosives with high HN content at 20°C and -20°C are 5000~5300m/sec and 4600~4800m/sec respectively.

( \*National Chemical Laboratory for Industry, Hiratsuka Branch, 1-3-4 Nishi Yahata, Hiratsuka, Kanagawa Pref.

\*\*Nihon Carbide Industry Co. Ltd. 751, Honshin, Uotsu, Toyama Pref.)

ニ ュ ー ス

事故情報——塩素酸カリ、篩分作業中の爆発事故

南阿連邦西サマーセットAECI社再火総工場貯蔵工室内で1978年8月28日0715、塩素酸カリを篩分作業中爆発事故があった。当日の気温14℃、降雨量11.4ミリ、湿度83%であった。710×425m/m、30メッシュ、ステンレス製篩分器で塩素酸カリを、人力で網の目を通過するように押しつけつつ操作していた。10kgを篩分したとき爆発が起きた。作業員はステンレスのスコップで薬を、プラスチックで内張したドラム缶から篩分器上に移していた。このKClO<sub>3</sub>は他の工場で35℃に乾燥されていたが、その工場にはチオ尿素のドラム缶もおいてあった。爆発した薬量は75kgで作業員は即死、工室(放爆構造)の煉瓦作りの3面の壁は全潰した。50×20cm

の破片最大110mまで飛散した。窓ガラスの破片により1名軽傷を受けた。爆心より49mの所にあったKClO<sub>3</sub>とNaClO<sub>3</sub>約421kgには伝爆しなかった。事故の原因は明白でないが、KClO<sub>3</sub>の入っているドラム缶を固いコンクリート床面上におとしたのではないかと、あるいはKClO<sub>3</sub>を乾燥する際、同室にあったチオ尿素により、汚染された可能性もある。今後の処置としては、

- (1) 篩分するときはドラム缶から材料をとり出さない。
- (2) KClO<sub>3</sub>は他の材料とは別個の工場で乾燥する。
- (3) 篩分作業はリモコン式に変える。

出典：国際事故情報交換会 No. 338

(田中俊二)