

# 液体爆薬の爆轟に関する研究(第2報)

## 過塩素酸尿素を含む均質液体爆薬

目下部正夫\*, 藤原修三\*, 椎野和夫\*

過塩素酸尿素 (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HClO<sub>4</sub>, 略して UP) は水に非常によくとり、高密度の液体酸化剤となる。この濃厚液は、多くの有機物を良く溶かす。こうして出来た有機物との均質混合液のあるものは爆発反応をする。

これらの爆発性混合液は、一般に打撃に対して鈍感であり、また爆発光が弱い。ピクリン酸や、ニトロメタンのような爆発物との混合液は強力な爆薬となり、LVD と HVD の両モードで伝爆する。これに対して、不爆性のニトロベンゼンやジメチルホルムアミドなどの混合液は LVD でしか爆発しない。ジメチルホルムアミドとの混合物における LVD はニトログリセリンや硝酸メチルにおける LVD とは異った特異性をもつものであった。

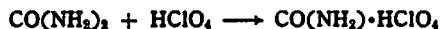
### 1. 緒言

過塩素酸塩のあるもの、あるいはそれらの燃料との混合物は、よい火薬類であることがよく知られている。例えば、過塩素酸アンモニウムは、一般に火薬(カーリット)や、ロケット推進薬として用いられている。これらの過塩素酸塩の火薬学的性質は、よく知られているが<sup>1)</sup>、過塩素酸尿素 (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HClO<sub>4</sub>) については知られていなかった。

過塩素酸尿素 (UP) は強い吸湿性をもち、大気中に放置すると、水分を吸って潮解する。恐らくこの性質のために、火薬材料として注目されなかったものと考えられる。UP は水に大量に溶け、その水溶液は種々の有機物をよく溶かす。UP の水溶液 (UPS) それ自身は爆轟しないが、有機物との混合物には爆轟するものがある。ここには、これらの混合液体爆薬についての研究を報告する。

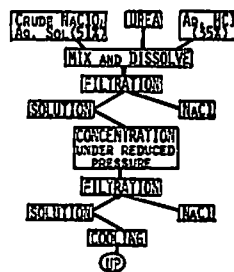
### 2. UP の調製とその性質

UP を調製するには、冷却した過塩素酸水溶液に尿素を少量ずつ加え溶解する。



UP として、約80%濃度の水溶液が得られる。結晶として取り出すには、湯煎上で濃縮し、冷却する。

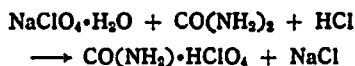
UP はまた、Fig.1 に示す過塩素酸ソーダを用いるプロセスでもつくられる<sup>2)</sup>。25部の尿素を45部の塩酸



PREPARATION OF UP

Fig. 1 Preparation of UP

水溶液 (35重量%) に加え攪拌しつつ溶解する (僅かに発熱)。つづいて過塩素酸ソーダ水溶液 (51重量%) を加える (吸熱)。混合液を 40°C で約10分間攪拌し、最後に 20°C に冷す。このとき生じた沈澱 (塩化ナトリウム) をろ過して除く。



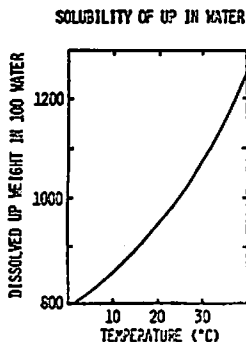
得られたろ液を減圧下で、80°C 以下の温度で濃縮する。これを冷して、再び沈澱する塩化ナトリウムを除く。この操作をくり返すと、得られた高濃度溶液から UP の結晶がほとんど理論量得られる。塩酸の代りに、硫酸でもよいが、硫酸ナトリウムの結晶が細かいので分離がやや面倒である。

UP は、薄板状の無色の結晶である。化学的に安定で、強い吸湿性をもち、取扱いが比較的安易な物質である。直接炎にかざしても燃焼せず、融解してから分

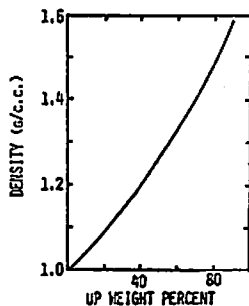
昭和54年1月22日 受理  
\*東京工業試験所研究分室 〒254 神奈川県平塚市西八幡1-3-4

**Table 1 Properties of Urea monoperchlorate(UP)**

Molecular formula :	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·HClO <sub>4</sub>
Molecular weight :	160.52
Melting point :	83°C
Decomposition temperature :	165°C
Solubility to Water (20°C) :	958 in 100 water
Density of saturated aqueous solution (20°C) :	1.6226g/c.c.
Oxygen balance (CO <sub>2</sub> ) :	+0.099g/g
Impact sensitivity :	0/6(5kg, 60cm)



**Fig. 2 Solubility of UP in water against temperature**



**Fig. 3 Density at 20°C of UP-H<sub>2</sub>O mixture against UP content**

解するが、可燃物と混合したものは熱すると激しく燃焼する。UP の特性を Table 1 に示す。

水への溶解度の温度による変化を Fig.2 に、また、UP の水溶液の 20°C における密度を、UP 濃度を変えて測定した結果を Fig.3 に示す。図から分かるように、UP は 20°C で、水 100g に 950g 以上も溶解し、その密度は 1.6g/c.c. 以上になり高密度の液体酸化剤となる。

### 3. UPS の爆轟性

UP を重量で90%含む水溶液（これを UPS と略記する）は通常の気温ではほとんど飽和に近いものであるが（Fig.2 を参照）、これの爆轟性をテストした。その結果、少くとも我々が行った実験では、定常的な反応伝播は見出されなかった。

UPS を鋼管（内径： $\phi_{in}=28$  mm，外径： $\phi_{out}=36$  mm，長さ： $l=250$  mm）に充し、テトリルペレット（密度：1.52g/c.c.，質量：10g）で強力な起爆をしたが、テトリルプスターの近くで反応が伝播しただけで、すぐに反応中断をおこした。

UPS はまた非常に燃え難い。即ち、約 100g の UPS を、鋼管（ $\phi_{in}=22$  mm， $\phi_{out}=30$  mm， $l=200$  mm）に充し、1g のテルミットで点火したが、UPS はあまり分解しなかった。

### 4. 有機物と UPS との均質混合液

種々の有機物質・特に有機性の液体あるいは固体、例えば、アセトン・アセトニトリル・ニトロベンゼン (NB)・ピクリン酸 (PA)・ジメチルホルムアミド (DMA) 等は、容易に UPS に溶解する。このような可燃性物質と UPS との均質混合液のいくつかは爆轟しうる。これらの均質液の爆性、即ち伝爆限界薬径・爆速・衝撃波起爆感度等をしらべた。その結果を Table 2 に示す。

**Table 2 Explosive Properties of Typical Homogeneous Liquid Explosives Containig UP**

Composition	Density (g/c.c.)	Detonation Velocity (km/sec)	Critical Initiation Pressure	Critical Diameter in brass tube
NM-UPS	see Fig. 3	HVD see Fig. 4 LVD NM/UPS=10/90 : 1.9 NM/UPS=20/80 : 2.0	HVD 60—90kbar LVD ca. 2kbar	... <10mm
PA/UPS=10/90	1.603 (25°C)	HVD (Pb tube, $\phi_{in}=20$ mm) : 6.89, LVD : 1.9		<10mm
PA/UPS=15/85	1.610 (25°C)	HVD (same above) : 7.66		
DCB/UPS=10/90	1.593 (25°C)	HVD (same above) : 5.68		4—6mm
NB/UPS=10/90	1.527 (20°C)	LVD (same above) : 2.2	<2kbar	4—6mm
DMA/UPS=10/90	1.498 (20°C)	LVD (same above) : 1.7	39—41kbar	8—10mm

UPS : 90 weight percent aq. solution of UP    PA : Picric acid    DCB : Dinitrochlorbenzene  
NB : Nitrobenzene    DMA : Dimethylformamide

これらの均質混合液はすべて、打撃感度は鈍感であった。即ち落錘感度試験機で、約 0.1g の試料液を浅いステンレス製の小皿に注ぎ、中央に小孔をもつステンレスの円形ふた板でカバーする。その上に JIS 規定の円錐コロボをおき、下にも同じ円錐コロボを置き替む。こうして出来た試料アセンブリをアンビル上におき、5kg の落錘で打撃した。ニトログリセリンは、同様の方式でテストしたとき、落高 5cm で 6 回中 4 回爆発したが、Table 2 に示された混合液は、落高 60cm で分解もしなかった。

爆速は 2 様の方法で測定した。高爆速爆轟 (HVD) の場合には、前報にも述べたイオンギャップを用いる爆速測定法<sup>3)</sup>を用いた (測定時の温度は 15~30°C であった)。低爆速爆轟 (LVD) の場合には、爆轟圧が低いため、イオンギャップの絶縁物を瞬間的に絶縁破壊し導通させるには力が十分でなく、イオンギャップ法では、満足すべき測定は不可能であったので、ドートリッシュ法で爆速を測定した (NM/UPS 系・PA/UPS 系は内径 20mm の硬質塩化ビニール管中では、HVD に伝化せず安定に LVD が伝播する)。また、流しカメラによる光学的な爆速測定<sup>4)</sup>も試みたが、これらの混合液においては、一般に、爆轟反応光が非常に弱く、流しカメラで撮影し観察することが困難であった。

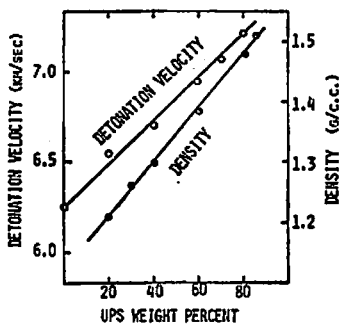


Fig. 4 Detonation velocity and density (at 25°C) of MM-UPS mixture against UPS content

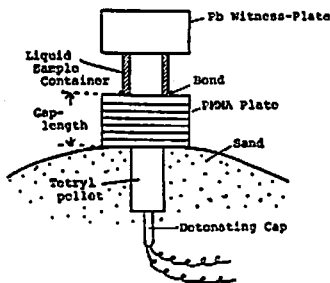


Fig. 5 Gap-test arrangement

Fig. 4 に、ニトロメタン (NM) と UPS との混合液の、爆速 (HVD) と密度 (25°C) とを、UPS 濃度を横軸として示す。NM と UPS は任意の比で互によく溶解し、均質な透明混合液となる。Fig. 4 に示すように、密度・爆速は共に、UPS 濃度に対して直線的に増加し、UPS 濃度 80% で、密度は 1.5g/c.c. 近く、爆速は、7.2km/s にも達する。

この系統の液体爆薬は、Fig. 4 に示す HVD のほかに、爆速 1.9km/s 前後の LVD でも伝爆する。この 2 様の伝爆モードの各々の衝撃波起爆感度を、ギャップテスト<sup>5)</sup>でしらべた。即ち、ドナー爆薬として 20g のテトリルペレット (薬径: 20mm, 密度: 1.52g/c.c.) を、ギャップ材には PMMA 板 (50mm×50mm) を用いている。液体試料爆薬は、肉厚の鉛管 ( $\phi_{in}=20\text{mm}$ ,  $\phi_{out}=28\text{mm}$ , 長さ=25mm あるいは 50mm) に満した。

Fig. 5 はショット前のセット状況を示す。このように、ギャップ板上に鉛管容器をボンド付けし、これに試料爆薬を注入し充す。この配置のため、液体とギャップ板との界面に気泡が介在して、起爆に影響を与えることがさげられた。

Table 3 は、NM/UPS=60/40 (比重=1.2977) の混合液について行った一連のギャップテスト結果である。

Table 3 An example of Gap-Test.

Sample mixture : NM/UPS=60/40  
( $\rho=1.2977\text{g/c.c.}$ )

Gap-length (mm)	Result	Charge-length (mm)
100.0	failed	25
80.6	failed	25
14.6	LVD	25
13.4	LVD	25
12.7	LVD	25
12.35	HVD	50
11.9	LVD	25
11.7	HVD	50
10.95	LVD	25
9.95	LVD	25
9.2	LVD	25
8.73	HVD	25
8.3	HVD	25
6.93	HVD	25

Table 3 に示すように、薬長 50mm では、12.35mm ギャップ長でも HVD がおこっていて、薬長 25mm では、ギャップ長 11.9mm で LVD と判定されている。これから、50mm 薬長では、伝爆の途中で、LVD

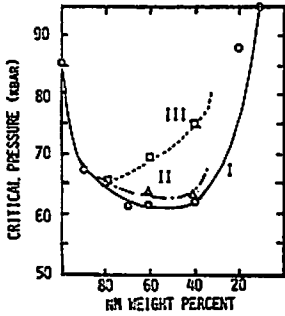


Fig. 6 Critical shock pressure against UPS content.  
 I : NM-UPS (90%) mixture  
 II : NM-UPS/H<sub>2</sub>O=80/20  
 III : NM-UPS/H<sub>2</sub>O=60/40

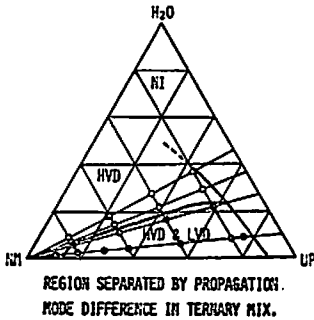


Fig. 7 Region separated by Propagation mode Difference in Ternary mixture.

がHVDに転化することが分る。そこでHVD起爆のための臨界ギャップ長の決定には、専ら25mm長の鉛管容器を用いた。

衝撃波起爆圧力は、求めた臨界ギャップ長から、別に決定された“圧力-ギャップ長”較正曲線<sup>9)</sup>を用いて得られる。この圧力はPMMA板中の圧力であるから、正確には液体に加わる衝撃波の圧力はインピーダンスマッチ法で求めねばならぬ。しかし、PMMAのショックインピーダンスは、爆薬のそれに近いとしてそのまま採用した。Fig. 6には、NM-UPS混合液に対する(HVDについての)臨界起爆圧力が、混合比を横軸として示されている。最大感度(最小臨界起爆圧)はUPS濃度が約60%のところにある。これは、化学量論比(CO<sub>2</sub>では、NM=18.6%, COではNM=31.3%)の組成からはるかに隔ったところである。

Fig. 6には、NM-UPS系のほかに、UPSをさらに水で希釈した、UPS/H<sub>2</sub>O=80/20、UPS/H<sub>2</sub>O=60/40の2つの酸化液と、NMとの混合系についての臨界起爆圧も示してある。これらは、もとのNM-UPS系のものより、水分が多く、それだけ鈍感になっていること

が判る。これらは、NM量が40%以下になるとHVDでは伝爆しなくなる。

このように水の含有量をも変化させ、NM-UP-水の三成分系について、系統的にギャップテストを行った。Fig. 7にその結果得られた、伝爆モード領域区分を、三成分図表で示す。このように、この三成分系では、起爆しえない(不爆の)領域(図でNIと記す)、HVDでのみ伝爆し、LVDは呈さない領域(図ではHVDと記す)および、強い衝撃波ではHVDで起爆し、弱い衝撃波ではLVDで伝爆する領域(図ではHVD & LVDと記す)の3つの領域に分けられる。

LVDの衝撃波起爆感度は非常に高く、たとえば、NM/UPS=20/80の混合液では、臨界ギャップ長で100mm、圧力では2kb以下の臨界起爆圧をもっている。そこでこれの鈍感化を試みた。前記の組成液に、アクリルアミド・モノマーや、ジメチルホルムアミド(DMA)を10%混入すると、臨界ギャップ長が夫々36.3mm、41.1mmに短くなる。これは仮比重0.9粉体PETNより鈍感であり、実用上LVDによる誘爆事故が問題とならぬ程度の感度に抑制されている。

### 5. 考察

UPSは、燃料との混合物中で酸化剤として用いられる。ピクリン酸あるいはNMとの混合液は、ピクリン酸やNM自身よりはるかに強力で、その猛度はほとんどNGのそれに匹敵する。

これらの爆発性混合液は、一般に次の性質をもつ。第1に、落錘感度で示されているように、打撃に対して鈍感である。

第2に、その爆轟反応の発光は比較的弱い。特に、LVDの場合、我々のドラムカメラ(F/6.3の明るさをもつ流しカメラ)でも爆轟軌跡を撮影できなかった。これに反し、ニトログリセリンや、硝酸メチルのLVDは明るい爆轟波面を持ち、カメラで容易に記録される<sup>7)</sup>。この違いは爆発熱が小で、爆轟温度が低いためか、あるいはほかの未知の原因があるかも知れない。

第3に、ジネトトルエン・ピクリン酸・NMのようなそれ自身で爆轟し得る物を適量含んだUPS混合物は、2様の伝爆モード、即ちHVDとLVDの両方で爆発する。これに反し、それ自身では爆発しないものとの混合液は、少くとも我々の実験条件の下では、LVDでしか伝爆し得なかった。しかし、さらに強い密閉度あるいはより大きな薬径で、あるいはその両方を兼ねた条件下ではHVDがおこらないとは言えない。

液体アミド類とUPSの混合物が、LVDで伝爆するにも拘らず、衝撃起爆感度が極度に低いことは特に興味のある現象である。Table 2に示すように、UPS-

DMA 混合物の爆速は約 1.7km/s であり、これは決して HVD をおこさない。それにも拘らず、その臨界起爆圧力は非常に高く約 40kb である。この事実は、LVD に関するこれまでの普通の概念では説明できない。そこで、UPS-DMA 混合液中の LVD は、ニトログリセインや硝酸メチルでの LVD とは明らかに違ったものである。

しかし、この LVD の、爆薬圧より高い臨界圧力は、余りにも奇妙な結果であるので、これが本性的なものかあるいは我々の実験条件下での特殊現象か否かはさらに確認実験を必要としよう。

#### 文 献

- 1) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol.2, Pergaman Press, New York, 1965.
- 2) M. Kusakabe, S. Fujiwara, and K. Shiino, "Under-water Blasting Method and Explosives and Devices in therein", U.S. Patent 3, 952, 655, 1976.
- 3) 藤原・日下部; 工火誌, 第34巻, 276 (1973) 昭和48年
- 4) 日下部; 工火誌, 第31巻, 49 (1970) 昭和45年
- 5) 藤原他; 工火誌, 第34巻, 208 (1973) 昭和48年
- 6) 日下部・藤原・村田; "ギャップテストとそのスケール効果", 工業火薬協会講演要旨集, 昭和51年5月, 58頁
- 7) M. Kusakabe and S. Fujiwara, Fifth Symp. (Intern.) on Detonation, N. O. L., pp. 267—273 (1970).

---

## Study on the detonation of liquid explosives (II) Homogeneous liquid explosives containing urea perchlorate

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

Ureamonoperchlorae (UP) is remarkably soluble in water and its high concentrated aqueous solution can readily dissolve many kinds of organic substances. Homogeneous mixtures of UP and some organic substances can propagate the reaction waves, and their explosive behaviors were investigated. These detonable mixtures were generally insensitive to impact and their light emission during detonation reaction was rather weak. Mixtures with detonable substances, such as picric acid or nitromethane were very powerful explosives and showed two modes of detonation, i. e. LVD and HVD. On the other hand, mixtures with non-detonable substances such as nitrobenzene or dimethylformamide showed only LVD. This LVD in the mixture with dimethylformamide was different from usual LVD observed in nitroglycerine or methylnitrate, since the critical initiation pressure was extremely high (~40kbar).

(\*National Chemical Laboratory for Industry, Eighth Division Nishiyawata 1—3—4, Hiratsuka City, Kanagawa, Japan)