

—希釈法によるタイム—プレッシャー法の火薬類の
燃焼挙動評価への適用—

村永浩太郎*, 三浦真一**, 石田英史***, 松永猛裕***,
伊藤 葵***, 渡辺正俊****, 田村昌三***, 吉田忠雄***,
安部隆幸*, 森崎 繁*****

フィラー希釈法を用いて、火薬類のような高エネルギー物質の燃焼の激しさの定量的評価にタイム-プレッシャー法を適用することを試みた。

高エネルギー物質—フィラー組成物の燃焼による圧力上昇の速さは、用いた不活性フィラーの範囲内においてはフィラーの種類によりその程度は若干異なるが、フィラーの割合を増すといずれも低下する傾向を示す。また、フィラーとして CaCO_3 を用いた場合、燃焼が特に遅いものを除いてフィラーの配合による燃焼性の低下の程度は高エネルギー物質の種類によって顕著な差異が見られない。したがって、火薬類のような高エネルギー物質の燃焼の激しさの相対的評価に希釈法を用いたタイム—プレッシャー法を適用することが可能となる。

そこで、フィラーとして CaCO_3 を 30 wt% 配合した火薬類— CaCO_3 組成物についてその燃焼による圧力上昇の速さを調べ、その値から火薬類の燃焼特性を評価した。その結果、RDX、PETN、黒カーリットの着火時の燃焼は激しく、ピクリン酸、TNT の燃焼はかなり遅いと推定される。

1. はじめに

反応性物質の着火時の燃焼の激しさを定量的に評価する手段としてタイム—プレッシャー法 (T—P法) について検討してきた^{1) 2) 3)}。その結果、T—P法は着火時の燃焼の激しさを密閉系で、圧力上昇の速さから定量的に評価する簡便で有効な方法であることが分

った。また、酸化剤—可燃剤系組成物の燃焼の激しさに及ぼす酸化剤および可燃剤の種類の影響に関する知見が得られた。

一方、火薬類等の高エネルギー物質の着火時の燃焼の激しさの評価は安全上極めて重要であるが、これを簡便かつ定量的に評価する適切な方法は知られていない。

そこで、火薬類のような高エネルギー物質の燃焼の激しさを定量的評価に T-P 法の適用を試みる事が考えられる。しかし、T-P 法は本来反応性物質の燃焼の激しさを評価するものであり^{4) 5)}、これをそのまま爆ごうをおこす可能性のある火薬類に適用することは安全上問題がある。

したがって、火薬類のような高エネルギー物質に不活性なフィラーを配合して燃焼性を低下させることにより、T-P法を用いて燃焼の激しさを定量的に評価することを試みようとした。Mk III 彈動自砲試験を用いた衝撃起爆時の爆発威力の評価にもこの希釈法がある条件下で有効であることが知られている⁶⁾⁷⁾。

そこで、本研究においてはまず T-P 法により火薬

昭和61年1月27日受理

***日本カーリット(株)保土ヶ谷工場**
〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町 1625
TEL 045-331-3041

**** (株) 神戸製鋼所エンジニアリング事業部**
〒105 東京都港区芝公園 2-4-1
TEL 03-459-4051

***東京大学工学部反応化学科
〒113 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL 03-812-2111(内 7291)

****日本パーオキシサイド(株)技術部
〒963 郡山市谷島町 2-54
TEL 0249-44-1405

*****労働省産業安全研究所化学研究部
〒108 東京都港区芝 5-35-1
TEL 03-453-8441

Table 1 High energetic materials

Material	Maker and Grade
BPO	Tokyo Kasei, first reagent grade
AIBN	Tokyo kasei, first reagent grade
Black powder	Nippon Kayaku Co. Ltd.
TNT	Chugoku Kayaku Co. Ltd.
PETN	Asahi Chemical Co. Ltd.
RDX	Nippon Koki Co. Ltd.
Pentolite	The Japan Carlit Co. Ltd.
No. 5 Kuro Carlit	The Japan Carlit Co. Ltd.
Picric acid	Yura Senryo Co. Ltd.
m-DNB	Tokyo Kasei, first reagent grade

Table 2 Filler

Filler	Maker and Grade		
CaCO ₃	Wako Chemical, first reagent grade		
Talc	Wako Chemical, first reagent grade		
Al ₂ O ₃	Sumitomo Aluminium Co. Ltd.		

Particle size (mesh)	Talc (wt%)	Filler Al ₂ O ₃ (wt%)	CaCO ₃ (wt%)
32-42	0.0	0.0	100.0
42-60	0.6	2.9	
60-100	0.8	21.9	
100-150	1.4	43.6	
150-200	30.8	18.5	
200	66.4	13.1	

類の燃焼の激しさに及ぼすフィラーの希釈効果を調べ、次いでこの希釈法を用いて火薬類-フィラー組成物のT-P法による圧力上昇の速さから、火薬類の燃焼の激しさを評価しようとした。

2. 実験方法

2.1 試料

若火剤は第1報¹⁾の場合と同様にして鉛丹とケイ素を重量比7:3の割合で混合したものを1g用いた。また、高エネルギー物質及びフィラーはそれぞれTable 1及びTable 2に示すものをそのまま用いた。

高エネルギー物質とフィラーとの混合物は第2報²⁾に述べたように遠隔操作が可能な小型混合機を用いて3分間混合することにより調整した。

2.2 試験方法

第1報¹⁾で述べたように改良型T-P試験装置を用いて標準試験条件により、燃焼による圧力が100psiから300psi及び300psiから500psiに到達するのに要

する時間を測定し、圧力上昇の速さから燃焼の激しさを評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 BPO-フィラー系の燃焼の激しさにおよぼすフィラーの希釈効果

フィラーの種類による希釈効果を知るため、過酸化ベンゾイル(BPO)を用いてBPO-フィラー系の燃焼の激しさを調べた。結果は、BPO-CaCO₃系、BPO-タルク系、BPO-Al₂O₃系及びBPO-水系について、100~300psi及び300~500psiでの圧力上昇の速さとフィラー配合割合との関係をFig.1~Fig.4に示す。

Fig.1~Fig.4より、BPOにフィラーを配合することにより燃焼時の圧力上昇の速さはフィラーの種類によりその程度は若干異なるが、いずれの場合も低下する傾向を示す。このことは用いたフィラーの種類にかかわらずフィラー配合組成物が異状な燃焼を起こさ

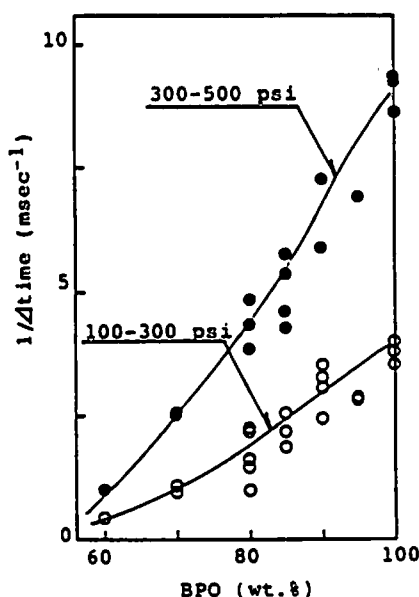


Fig. 1 Effect of CaCO_3 content on the deflagration properties of BPO- CaCO_3 system by the revised time-pressure test.

Sample : 5g, prepared by mixing for 3 minutes.

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt.%) - Si (30 wt. %), 1g.
Firing method : nichrome wire method from the lower side.

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

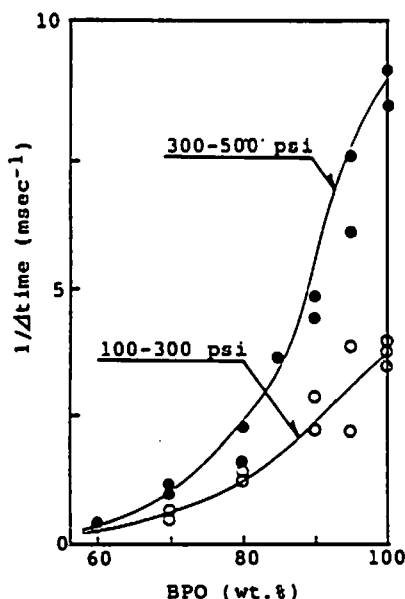


Fig. 2 Effect of talc content on the deflagration properties of BPO-talc system by the revised time-pressure test.

Sample : 5g, prepared by mixing for 3 minutes.

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt.%) - Si (30 wt. %), 1g.
Firing method : nichrome wire method from the lower side.

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

ないことを示しており、これらのフィラーは不活性フィラーであるといえる。

また、BPO、 CaCO_3 系において粒子径の異なる CaCO_3 を用いた場合の燃焼による圧力上昇の速さに及ぼす CaCO_3 の粒子径の影響について調べた結果をFig. 5に示す。Fig. 5より用いた条件の範囲内においては CaCO_3 の粒子径はBPO-フィラー系の燃焼の激しさに顕著な影響を及ぼさないといえる。

3.2 高エネルギー物質- CaCO_3 系の燃焼の激しさに及ぼす CaCO_3 の希釈効果

高エネルギー物質の種類による影響を明らかにするため、フィラーとして CaCO_3 を用い、高エネルギー物質としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、黒色火薬、トリニトロトルエン (TNT) を用いた系についての燃焼の激しさを調べ、BPOの場合と比較検討した。結果はFig. 6, 7 及び8に示す。Fig. 1. Fig. 6~Fig. 8より、 CaCO_3 の配合により、いずれの系でも燃焼による圧力上昇の速さは低下する傾向を示す。その程度はTNTのように燃焼が特に遅いものを除いて高エネルギー物質の種類による顕著な差異が認めら

れない。このことは CaCO_3 が高エネルギー物質の種類によらず不活性フィラーであることを示している。

3.1と3.2の結果によると、高エネルギー物質に不活性フィラーを配合すると、異常な燃焼を生じることなくその燃焼の激しさは低下するため、高エネルギー物質の燃焼の激しさの相対的評価にフィラー希釈法を用いることは可能であろう。

3.3 火薬類- CaCO_3 系の燃焼の激しさ

フィラーとして CaCO_3 を30 wt%配合した火薬類についての燃焼による圧力上昇の速さから、火薬類の燃焼の激しさを比較検討した。結果をTable 3に示す。

Table 3より火薬類の燃焼の激しさについてはシクロトリメチレントリニトラミン (RDX)、ペンタエリスリトールテトラナイトレート (PETN)、黒カーリットの燃焼が激しく、次いで黒色火薬、N, 2, 4, 6-テトラニトロ-N-メチルアニリン (テトリル)、ペントライトの燃焼が激しく、ピクリン酸、TNTの燃焼はかなり遅いと推定される。

4. まとめ

火薬類のような高エネルギー物質の着火時の燃焼の

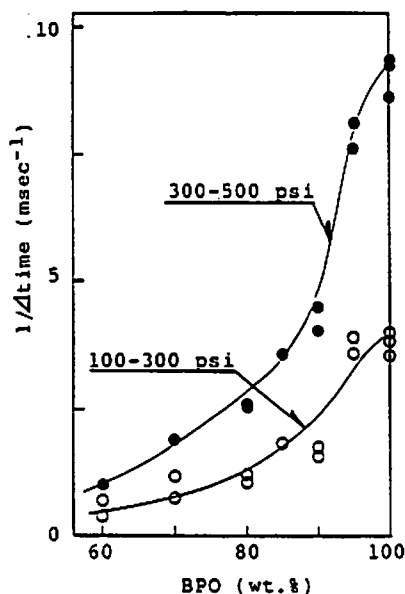


Fig. 3 Effect of Al_2O_3 content on the deflagration properties of $\text{BPO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system by the revised time-pressure test.
 Sample : 5g, prepared by mixing for 3 minutes.
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%) - Si (30wt. %), 1g.
 Firing method : nichrome wire method from the lower side.
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

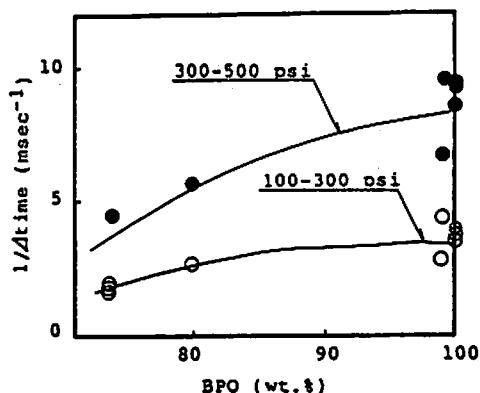


Fig. 4 Effect of H_2O content on the deflagration properties of $\text{BPO}-\text{H}_2\text{O}$ system by the revised time-pressure test.
 Sample : 5g, prepared by mixing for 3 minutes.
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%) - Si (30wt. %), 1g.
 Firing method : nichrome wire method from the lower side.
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

激しさをフィラーによる希釈法を用いて T-P 法により評価することを試みた。

高エネルギー物質-フィラー系の着火時の圧力上昇の速さは、フィラーの配合割合を増すとともにフィラ

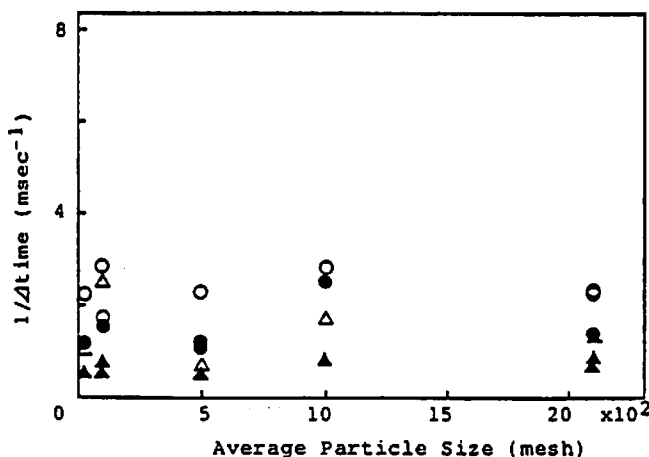


Fig. 5 Effect of average particle size of CaCO_3 on the deflagration properties of $\text{BPO}-\text{CaCO}_3$ system by the revised time-pressure test.
 ○ : $\text{BPO}/\text{CaCO}_3 = 90/10$ (wt. %/wt. %)
 ● : 80/20 △ : 70/30 ▲ : 60/40
 Δ time : 100-300 psi
 Igniter : 5g, prepared by mixing for 3 minutes.
 Firing method : nichrome wire method from the lower side.
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

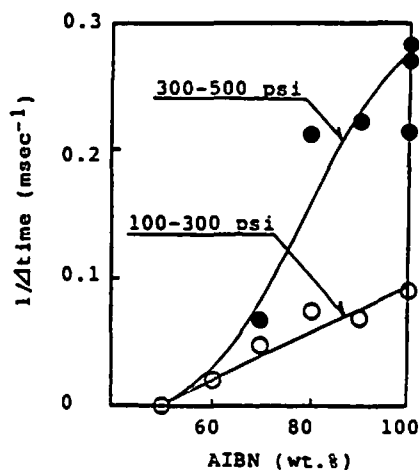


Fig. 6 Effect of CaCO_3 content on the deflagration properties of AIBN- CaCO_3 system by the revised time-pressure test.

Sample : 5 g. prepared by mixing for 3 minutes.

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) - Si (30 wt. %), 1 g.

Firing method : nichrome wire method from the lower side.

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

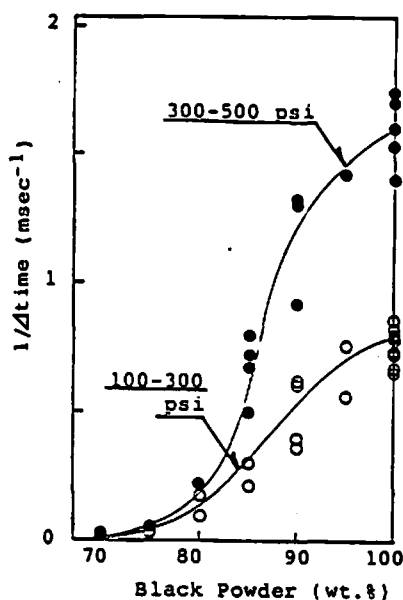


Fig. 7 Effect of CaCO_3 content on the deflagration properties of black powder- CaCO_3 system by the revised time-pressure test.

Sample : 5 g. prepared by mixing for 3 minutes.

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) - Si (30 wt. %), 1 g.

Firing method : nichrome wire method from the lower side.

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

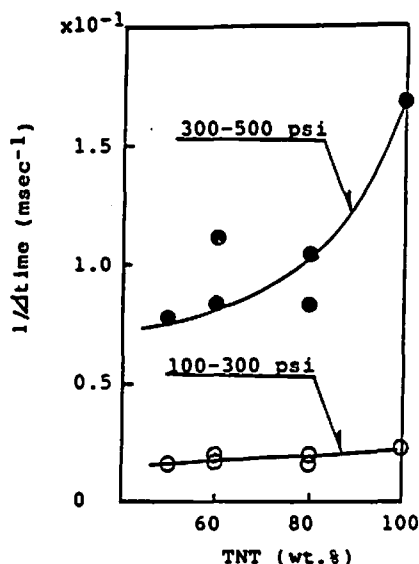


Fig. 8 Effect of CaCO_3 content on the deflagration properties of TNT- CaCO_3 system by the revised time-pressure test.

Sample : 5 g. prepared by mixing for 3 minutes.

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) - Si (30 wt. %), 1 g.

Firing method : nichrome wire method from the lower side.

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

一の種類及びフィラーの粒度による顕著な差異もなくいずれの場合も逆線的に低下する傾向を示す。また、その低下の程度は燃焼の特に遅いものを除いて、高エネルギー物質の種類による差異が認められないため、フィラー希釈法により高エネルギー物質の燃焼の激しさに関する相対的評価が可能となる。

そこで、フィラーの配合割合を 30 wt % とした場合の火薬類—フィラー系の圧力上昇の速さを調べ、その値より火薬類の燃焼の激しさに関する知見を得た。すなわち、RDX, PETN, 黒カーリットの着火時の燃焼は激しく、ピクリン酸、TNT の燃焼はかなり遅いと推定される。

謝 辞

本研究は火薬工業技術奨励会および宇宙科学研究所岩間教授のお世話による宇宙科学研究所特別事業費からの研究助成により行なった。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部陸幸, 森崎繁, "タイム-プレッシャー法による反応性物質の燃焼

Table 3 Deflagration properties of reactive material-filler system
by the revised time-pressure test

Sample : 5 g, material/filler = 70/30 (wt. % / wt. %),
prepared by mixing for 3 minutes.

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) - Si (30 wt. %), 1 g.

Firing method : nichrome wire method from the lower
side.

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness.

Material	Filler	Time of pressure rise (ms)	
		100-300psi	300-500psi
BPO	CaCO_3	2.1	0.8
	talc	1.9	1.0
	Al_2O_3	0.7	0.4
	H_2O	1.0	0.4
AIBN	CaCO_3	21.6	15.5
Black powder	CaCO_3	4.2	3.3
TNT	CaCO_3	55.6	11.0
PETN	CaCO_3	4.8	1.1
		9.0	2.7
RDX	CaCO_3	1.7	0.5
Tetryl	CaCO_3	7.5	2.4
		13.7	3.4
Pentolite (50/50)	CaCO_3	9.9	2.9
		10.9	2.6
No. 5 Kuro Carlit	CaCO_3	4.8	1.3

挙動に関する研究 (第1報)", 工業火薬協会誌, 47, 46 (1986)

- 2) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁, "タイム-プレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究 (第2報)", 工業火薬協会誌, 47, 17 (1986)
- 3) 伊藤葵, 三浦真一, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁, "タイム-プレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究 (第3報)", 工業火薬協会誌, 47, 206 (1986)

4) B. C. Turner, OECD-IGUS Committee Paper (1984)

5) B. C. Turner, "The Time/Pressure Test Part 1 Design and Experimental Method", RARDE, Branch Memorandum EM 2/1/73 (1973)

6) 武井秀一, 伊知地哲朗, 大内博史, 村永浩太郎, 安部隆幸, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬協会誌, 45, (4), 204 (1984)

7) 村永浩太郎, 松永猛裕, 新井充, 中村順, 田村昌三, 吉田忠雄, 安全工学, 24, (1), 17 (195)

**A Study on the Deflagration Properties of Reactive Materials by
using the Revised Time-Pressure Test (IV)**

Its Application to High Energetic Materials

by Kotaro MURANAGA*, Sinichi MIURA**, Hidefumi ISHIDA***,
Takehiro MATSUNAGA**, Mamoru ITOH***, Masatoshi WATANABE****,
Masamitsu TAMURA***, Tadao YOSHIDA***, Takayuki ABE*
and Shigeru MORISAKI*****

We have attempted to apply the revised time-pressure test for estimating the deflagration properties of such high energetic materials as explosives by using a dilution method with an inert filler.

First, we have examined the validity of the dilution method. The results showed that the rate of pressure rise for all energetic material-filler systems used continuously decreased with an increase of a filler content without any abnormal pressure rise due to the interaction between the material and filler.

We have then estimated the deflagration properties of explosives by using the dilution method with CaCO_3 as the filler. From the results we suggest that RDX, PETN and No. 5 Kuro Carlit should have high deflagration properties and such aromatic nitrocompounds as TNT and picric acid should have relatively low deflagration properties.

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

**Chemical Project Department, Engineering Division, Kobe
Steel Ltd. : 2-4-1 Shiba Koen, Minato-ku, Tokyo 105

***Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo : 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

****Technical Dept., Nippon Peroxide Co., Ltd. :
2-54 Tanishima-cho, Koriyama 963

*****Research Institute of Industrial Safety, Ministry of
Labour : 5-35-1 Shiba, Minato-ku, Tokyo 108)