

反応性化学物質の火災爆発性予測(Ⅲ)

—伝爆性境界物質—

金子良昭*, 木村 歩**, 和田有司***, 松永猛裕***,
吉田信生**, 田村昌三***, 吉田忠雄***

爆ごう及び爆燃の伝爆性の境界物質を見出すために砂中爆発を用いたBAM50/60鉄管試験と水中爆発と30mm内径の塩ビ管を用いた可変試料量試験を行った。伝爆性を失わせるための不活性希釈剤として不活性アルミナを用いた。爆ごう伝爆性の境界物質としては、95—100%硝酸アンモニウム、70—80% 2, 4-ジニトロトルエン(DNT), 60—70%-ジニトロベンゼン(DNB)及び70—80%ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)が見出された。

30mm内径の塩ビ管中でAIBN(100%), カヤヘキサYD(DMDBPHY90%), パープチルIF乾燥品(DBPIP100%)及びパープチルIF(DBPIP80%, 水20%)を5gのペントライト伝爆薬で起爆したが、伝爆しなかった。最初の3物質は弾動振子や弾動臼砲中では伝爆するので30mm内径の塩ビ管は伝爆性試験には不適当なことがわかった。

1. はじめに

自己反応性物質の典型的な危険反応として爆ごう、デフラグレーション、及び熱爆発がある。これらの中で爆ごう及び激しいデフラグレーション(爆燃)が持続的に起こるかどうかが(伝爆性の有無)は自己反応性物質の危険を知る上で重要な項目である。

伝爆性の有無を調べる試験法としては、BAMの50/60鉄管試験、TNOの50/70鉄管試験、米国鉱山局のギャップ試験などの知られている¹⁾。これらの試験法は爆ごう伝播の有無を調べるのに有用である。

しかし、爆ごうはしないが爆燃を伝播する物質の評価には上記方法は必ずしも適当ではない。それは爆燃では鉄管が破壊されなかったり、証拠板が変形しなかったりして伝爆の有無の判定が困難だからである。

この様な物質の判定にはMkⅢ弾動臼砲や弾動振子を用いた可変試料量試験が有用なことが示された^{2,3)}。弾動臼砲、弾動振子は爆燃の起こった割合をその振れから示すことができるからである。しかし、爆ごう伝播物質はこれらの装置を破損するおそれがあるので、この方法を爆ごうする物質に適用することはできない。

昭和62年8月12日受理

*日本化薬株式会社火薬研究所

山口県厚狭郡山陽町大字部 2300

**日本化薬株式会社火薬研究所姫路分室

兵庫県姫路市豊高町豊富 3903—39

***東京大学工学部反応化学科

東京都文京区本郷 7—3—1

筆者らは先に以上の方法によって得られたデータを使って、DSCデータから伝爆性を推定する方法を提案した⁴⁾。ここではその推定精度を上げるために伝爆性境界物質を見出すことを試みた。伝爆性境界物質は伝爆性物質に不活性アルミナを混合して希釈してつくった。爆発物を不活性物質で希釈することによって伝爆性を失わせうことは既に示されている⁵⁾。

爆ごう性物質を希釈してつくる伝爆性境界物質は砂中爆発法⁶⁾を併用した50/60鉄管試験¹⁾により試験した。爆燃性物質を希釈してつくる伝爆性境界物質は水中爆発法⁷⁾を併用した可変試料量試験^{2,3)}により試験した。

2. 実 験

2.1 試 料

硝酸アンモニウム(和光1級, 014-03245)及びアルミナ(和光特級, 012-01965, 74 μ パス80%)は試薬を用いた。2, 4-ジニトロトルエン(2, 4-DNT, 日本化薬⁸⁾, 2, 4-DNT 99.3%, 粉状), m-ジニトロベンゼン(m-DNB, 日本化薬⁸⁾, m-DNB 再結晶品), ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT, 大塚化学⁹⁾), アゾビスイソブチロニトリル(AIBN, 大塚化学⁹⁾), 2, 5ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(YD, 化薬ヌーリー⁸⁾, 90%), 及びジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート(パープチルIF, 日本油脂⁸⁾, 90%+水10%及び乾燥品)は工業製品を用いた。

RDX(95)ーワックス(5)伝爆薬ペレットは径30mm, 高さ43mm, 中央に雷管挿入用の径7mm, 深さ20mmの孔のあいた質量50gのもので1500kg/g・の圧力で圧縮成型されたものを用いた(日本工機銑製)。

ペントライト(PETN(50)ーTNT(50))伝爆薬は径20mm, 高さ10mmで, 中央に径7mm, 深さ5mmの孔のあいた5gの円柱状のものである(日本化薬銑製)。雷管は日本化薬銑製の6号電気雷管を用いた。PETNは粉状品(日本化薬銑製)を用いた。

2.2 実験設備

砂中爆発を用いた50/60鉄管試験は120cmの深さの砂層を持つ日本化薬銑製工場内の爆発実験場で行った。水中爆発を用いた可変試料量試験は同工場にある, 上部径6.0m, 下部径4.0m, 深さ2.1mの水槽を使用した。

2.3 試料容器

50/60鉄管試験用鉄管には肉厚5mm, 内径50mm, 長さ500mmの無継目鋼管を用いた。910mlの試料が入る。底は溶接した。上端は展性のある鋳鉄でつくられた蓋でねじ込むようになっている。この蓋には直径7.5mmの孔があけてあり, 6号電気雷管が挿入できるようにになっている。

鉄管と塩ビ管の差異を調べるための塩ビ管としては内径50mm, 外径58mm, 長さ500mmのVP50塩ビ管を用いた。

水中爆発を用いた可変試料量試験用試料容器としては内径31mm, 外径38mmのVP30塩ビ管を長さ5, 10, 20, 30及び40cmに切って用いた。両端は塩ビシート, ガムテープ等を用いて防水した。

2.4 計測

水中爆発の試料及び計測機固定にはFig. 1に示す構造の装置を用いた。一辺が1mの正方形の鋼製の枠の中央に細い針金で試料を固定し, 枠の一辺の中央に圧力センサーを取り付けた。また, 枠の上方2mの位置にマイクロホンを取り付け, 装置全体を試料が1mの深さになるまで沈めた。

水中での圧力波の測定は, 豊田工機銑製圧力変換器モデルPMS-10M-500Hを使用した。検出された圧力波はブリッジを通してデジタルストレージオシロスコープ(日立モデルVC-6015)に表示して, X-Yレコーダ(日本電気三栄銑製XY-8U16)に出力して解析した。水中より空気中に投射された圧力波の測定には, 試料の真上2m(水面より1m)に固定されたダイナミックマイクロホン(アイワDM-3)を用い, 同じくオシロスコープを通してX-Yレコーダ上に記録した。

2.5 実験方法

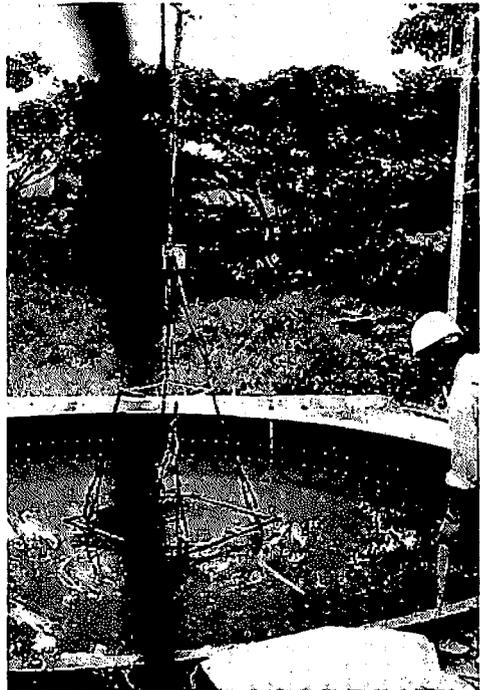


Fig. 1 The photograph of the supporting devices for the sample and instruments in the underwater explosion test.

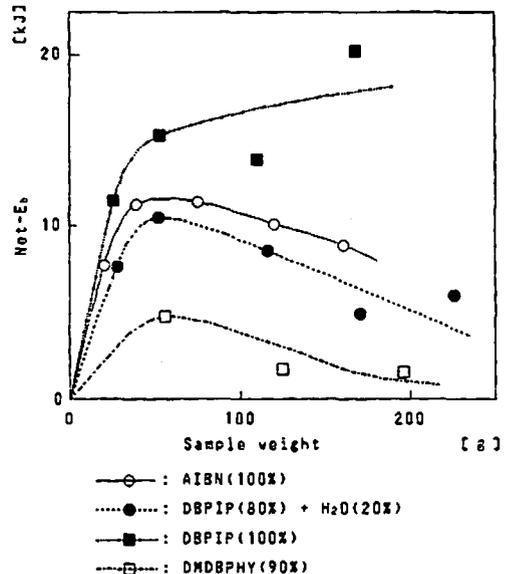


Fig. 2 Plot of net- E_0 vs. sample weight in the underwater explosion of unstable substances.

2.5.1 砂中爆発を用いた50/60鉄管試験

50/60の鉄管に試料を入れ, 上端にRDX伝爆薬を埋め込み, 6号雷管を挿入して, 蓋をしめる。この鉄管

Table 1 Results of the 50/60 steel tube test using the undersand explosion. depth : 60 cm

Run	explosive material (%)	phlegmatiser (%)	charge weight (g)	crater				fragment	unreacted material	detonation propagation
				a (cm)	b (cm)	c (cm)	V (l)			
1	NH ₄ NO ₃ (90)	Al ₂ O ₃ (10)	842	144	127	16	77	NO	YES	NO
2	DNT (90)	Al ₂ O ₃ (10)	741	238	208	44	570	YES	NO	YES
3	DPT (90)	Al ₂ O ₃ (10)	590	210	190	46	481	YES	NO	YES
4	DNT (80)	Al ₂ O ₃ (20)	773	225	225	56	742	YES	NO	YES
5	DPT (80)	Al ₂ O ₃ (20)	566	220	195	25	281	YES	NO	YES
6	NH ₄ NO ₃ (95)	Al ₂ O ₃ (5)	844	130	125	23	98	NO	YES	NO
7	DNT (70)	Al ₂ O ₃ (30)	699	165	155	29	194	NO	YES	NO
8	DPT (70)	Al ₂ O ₃ (30)	614	180	170	33	264	NO	NO	NO
9	NaCl (100)	981	75	75	20	29	NO	YES	NO
10*	DNT (90)	Al ₂ O ₃ (10)	902	210	200	54	594	YES	YES	NO
11	DNB (90)	Al ₂ O ₃ (10)	597	182	173	44	363	YES	NO	YES
12	DNB (80)	Al ₂ O ₃ (20)	639	198	195	54	546	YES	NO	YES
13	DNB (70)	Al ₂ O ₃ (30)	674	201	198	39	406	YES	NO	YES
14	DNB (60)	Al ₂ O ₃ (40)	717	127	116	15	58	NO	YES	NO

*VP50 (50mm i. d., 58mm o. d.) PVC tube of 500mm long was used. DNT: 2,4-dinitrotoluene DPT: dinitroso pentamethylene tetramine
DNB: m-dinitrobenzene

を管の中央から砂面まで60cmの深さに水平に埋める。起爆して、できた漏斗孔の長径(a)、短径(b)及び深さ(c)を測り、次式により漏斗孔容積(V)を計算する。

$$V = \frac{\pi}{12} abc$$

砂中に埋まった鉄管の破片を集め写真撮影して記録する。

鉄管が完全に破片となったものを伝爆したと判定し、鉄管が一部でも裂けないうちに残っているものは不伝爆とした。

2.5.2 砂中爆発を用いたVP50塩ビ管試験

上と同じ実験をVP50塩ビ管を用いて行った。この場合の判定は残薬の有無によって行った。

2.5.3 水中爆発を用いた可変試料量試験

5, 10, 20, 30及び40cmの長さに切ったVP30塩ビ管(内径31mm, 外径38mm)の底を塩ビシートとガムテープでふさぐ。これに試料をつめ秤量する。上端にベントライト伝爆薬を装着し、6号雷管を取り付けて、塩ビシート及びビニールテープで水が入らないように密閉する。水中1mの深さに沈め、起爆して、爆発気泡の脈動第一周期(T_b , msec)を圧力センサー及びマイクロホンで測定、記録する。これから下式によって気泡エネルギー(E_b , kJ)を測定する。

$$E_b = 6.84 \times 10^7 \times P_0^{5/2} \times T_b^3$$

ここに P_0 は試料の置かれた位置の静水圧である。

3. 結果

砂中爆発実験の結果をTable 1に示した。

水中爆発実験の結果をTable 2に示した。

4. 考察

4.1 伝爆性境界物質

砂中での50/60鉄管試験の結果、爆ごう伝爆性の境界物質は、不活性鈍化剤としてアルミナ(Al_2O_3)を用いた場合にはTable 3のようになることがわかった。

爆燃伝爆性の境界物質を探すために、VP30塩ビ管を用いた水中爆発による可変試料量試験を行った。これは、AIBN(100), DBPIP(100), 及びDMDBPHY(90)はいずれも起爆感度が高く、水中のVP30塩ビ管中でも伝爆することが期待されたからである。しかし、実験の結果はFig. 2に示されたように、実験を行った4種の自己反応性物質はいずれも不伝爆であった。

一方、弾動臼砲や弾動振子を用いた可変試料試験ではAIBN(100), DBPIP(100)及びDMDBPHY(90)はいずれも伝爆している²⁾³⁾。DBPIP(80)に

Table 2 Results of the variable sample test using the underwater explosion.

Booster : 5g pentlite (PETN/TNT = 50/50) + No. 6 detonator

Run	material (%)	others (%)	charge		pulsation period		bubble energy				$\Delta_{net}E_b$
			weight (g)	length (cm)	T_{b1} (ms)*	T_{b2} (ms)**	E_{b1}	E_{b2}	net- E_{b1}	net- E_{b2}	
1	AIBN (100)	-----	36	10	62.6	62.0	21.2	20.6	11.6	11.0	+0.6
2	AIBN (100)	-----	74	20	62.6	62.0	21.3	20.7	11.7	11.1	+0.6
3	AIBN (100)	-----	120	30	61.4	61.1	20.1	19.8	10.5	10.2	+0.3
4	AIBN (100)	-----	162	40	60.4	60.1	19.1	18.8	9.5	9.2	+0.3
5	DBPIP (80)	H ₂ O (20)	51	10	61.4	61.2	20.1	19.9	10.5	10.3	+0.2
6	DBPIP (80)	H ₂ O (20)	116	20	59.6	59.7	18.4	18.5	8.8	8.9	-0.1
7	DBPIP (80)	H ₂ O (20)	170	30	55.3	55.5	14.7	14.8	5.1	5.2	-0.1
8	DBPIP (80)	H ₂ O (20)	224	40	56.3	56.5	15.5	15.6	5.9	6.0	-0.1
9	DMDBPHY (90)	-----	56	10	55.0	54.9	14.4	14.3	4.8	4.7	+0.1
0	DMDBPHY (90)	-----	124	20	50.6	50.7	11.2	11.3	1.61	1.71	-0.1
11	DMDBPHY (90)	-----	196	30	50.3	50.3	11.1	11.0	1.45	1.41	+0.06
12	Pentlite (50/50) + No. 6 detonator		5	---	48.0	48.0	9.60	9.60	9.60	9.60	0.0
13	AIBN (100)	-----	19	5	58.5	58.2	17.4	17.1	7.8	7.5	+0.3
14	DBPIP (80)	H ₂ O (20)	26	5	58.5	58.5	17.4	17.4	7.8	7.8	0.0
15	DBPIP (100)	-----	24	5	62.5	62.5	21.1	21.1	11.5	11.5	0.0
16	DBPIP (100)	-----	52	10	66.6	65.8	25.6	24.7	16.0	15.1	+0.9
17	DBPIP (100)	-----	110	20	65.4	64.3	24.3	23.0	14.7	13.4	+1.3
18	DBPIP (100)	-----	167	30	70.5	69.5	30.4	29.1	20.8	19.5	+1.3

*observed by the pressure transducer **observed by the dynamic microphone AIBN : azobisisobutyronitrile

DBPIP : di-t-butylperoxyisophthalate DMDBPHY : 2, 5-dimethyl-2, 5-di (t-butylperoxy) hexyne-3

Table 3 Border-line compositions for explosion propagation

material	phlegmatizer	composition (%)	explosion classification	ref.
NH ₄ NO ₃	Al ₂ O ₃	95-100	detonation	a)
DNT	Al ₂ O ₃	70- 80	detonation	a)
DNB	Al ₂ O ₃	60- 70	detonation	a)
DPT	Al ₂ O ₃	70- 80	detonation	a)
BPO	H ₂ O	80- 90	deflagration	b)

a) This work. b) Ref. 2), 3).

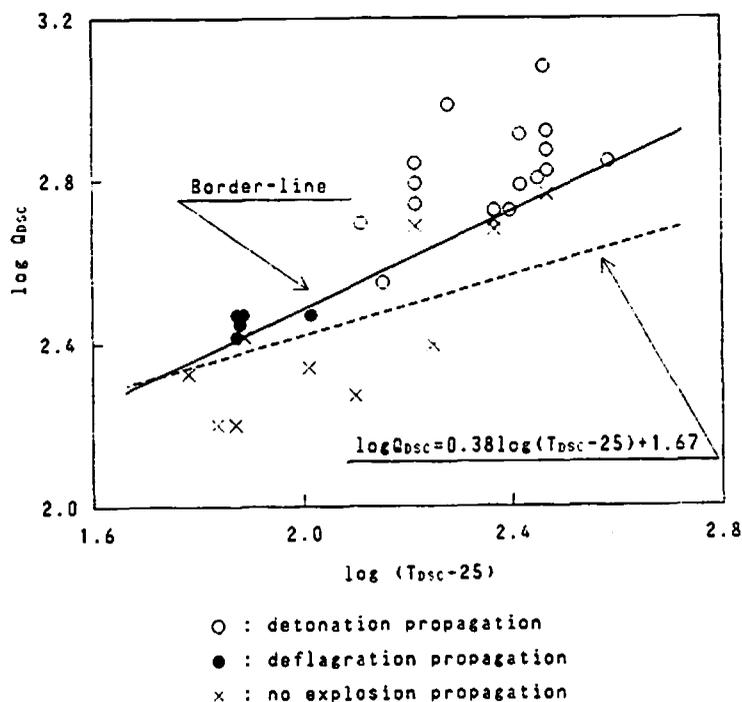


Fig. 3 Plot of $\log Q_{DSC}$ vs. $\log (T_{DSC}-25)$

については従来のデータはない。これらの結果を比較すると、VP30塩ビ管を用いた水中爆発では爆燃性物質の伝爆性は判定できないことがわかる。

この問題を解決するためには、弾動臼砲または弾動振子による可変試料量試験を行うか、または密閉度の大きい鉄管を用いた水中爆発による可変試料量試験を行う必要がある。

現在までに知られた実験結果の範囲内では、爆燃伝爆の境界物質としては水で希釈した過酸化ベンゾイル (BPO) だけが知られている²⁾。この結果を Table 3 に記した。これらの結果をもとに $\log Q_{DSC}-\log (T_{DSC}-25)$ プロットを行うと Fig. 3 のようになった。前回の推定境界線 (図中破線)、

$$\log Q_{DSC} = 0.38 \log (T_{DSC}-25) + 1.67$$

よりやや高いところに推定境界線 (図中実線) がきた。

これは BPO, NH₄NO₃, TNT などの DSC 測定値が前回のものは低すぎることがわかったためである。信頼性の高い境界線を得るためには信頼性の高い DSC データを再取得する必要がある。

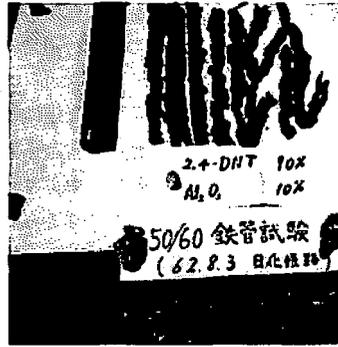
4.2 伝爆性に対する密閉度の効果

砂中爆発実験では、DNT—Al₂O₃ 組成物について 50/60 鉄管試験と VP50 塩ビ管を用いた伝爆性試験を行った。その結果、同じ径では鉄管中の方が塩ビ管中より伝爆し易いことが示された。

DNT (90)—Al₂O₃ (10) 組成物は塩ビ管中では不伝爆であったが、鉄管中では DNT (80)—Al₂O₃ (20) は完爆し、伝爆性を示した。DNT (90)—Al₂O₃ (10) の塩ビ管中での伝爆性試験結果は漏斗孔容積、破裂状況及び未反応残留物から判断したが、結局、回収未反応物があったため不伝爆と判定した。しかし、回収され



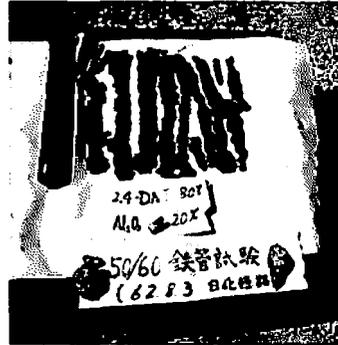
(a) From left to right
100% NaCl, 90 and 95% NH_4NO_3



(e) 90% DNT+10% Al_2O_3



(b) 90% DPT+10% Al_2O_3



(i) 80% DNT+20% Al_2O_3



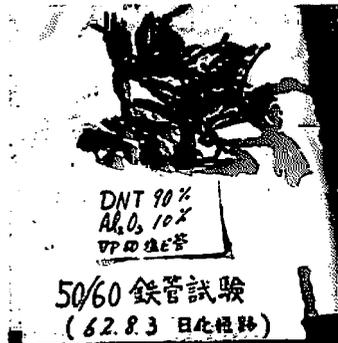
(c) 80% DPT+20% Al_2O_3



(g) 70% DNT+30% Al_2O_3



(d) 70% DPT+30% Al_2O_3



(h) 90% DNT+10% Al_2O_3
50mm i. d. PVC tube was used

Fig. 4 Photographs of the results of the 50/60 steel tube test under sand.

た未反応DNT量が少ないこと及び生成した漏斗孔容積が大きいことから、伝爆と不伝爆の境界付近であったと思われる。

50/60鉄管中でのDNT— Al_2O_3 組成物の伝爆性境界組成はDNTが70%と80%の中間程度と推定されるので、50/60鉄管中では同じ太さの塩ビ管中より15%程度低い爆発エネルギーでも伝爆を維持できるといえよう。

VP30塩ビ管を用いた水中爆発実験では、径25mmφの弾動臼砲中で伝爆するものが不伝爆であった。この場合も塩ビ管中では密閉度が小さいために伝爆性が損なわれるものと思われる。

弾動臼砲と弾動振子では砲孔の径はそれぞれ25mmと55mmでかなり異なる。これらを用いた可変試料量試験の試料の径はそれぞれ23mmと50mmであった。しかしこの2つの試験で得られた伝爆性の結果はあまり違わない。爆燃性物質の伝爆性については薬径効果より密閉度効果の方が重要であることがうかがえる。

4.3 砂中爆発実験における漏斗孔容積と伝爆性の判定

50/60鉄管試験を砂中で行うことは、爆発騒音を非常に減少させ、破片の高速飛散を抑制して実験施設を保護するので有効である。一方、実験の結果形成された漏斗孔の容積から新たな情報が得られる可能性がある。今回の実験結果からは次のようなことが言えよう。

漏斗孔容積の測定にはかなりの誤差を伴うので、鈍化剤の添加率の爆発威力に及ぼす影響を漏斗孔容積から見ることはできない。また、漏斗孔容積を伝爆・不伝爆の判定を用いることはできない。しかし、不伝爆の場合には、どの程度まで誘発爆発が進んだかの判断材料に使うことができよう。

4.4 鉄管の破損程度と伝爆性の判定

砂中での50/60鉄管試験では伝爆性の判定は全面的に裂けて破片になったかどうかで行った。本実験で用いた爆ごう性物質は比較的弱い爆ごうをする物質である。これらの物質についてはこの判定法が適当であると思われる。鉄管が破片にならないで部分的に管状物が残ったものは大部分未反応物が残留していたからである。

鉄管の部分的な破壊の状況は不伝爆の場合の誘発的な爆発の割合を示す尺度として役立つ。爆発物成分が増していくと、誘発的な爆発の割合が増していき遂に伝爆するようになる。各実験における鉄管の裂け具合をFig. 4に示した。また、鉄管の破裂した部分の長さとして漏斗孔容積の関係をFig. 5に示した。鉄管の破裂部

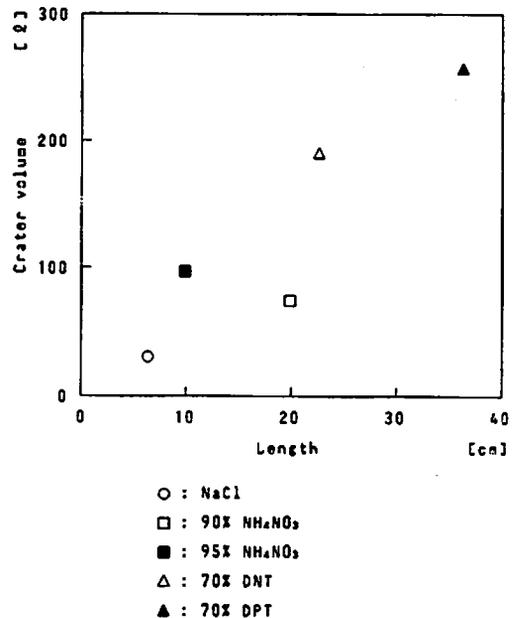


Fig. 5 Plot of crater volume vs. length of the steel tube bursted.

分の長さとして漏斗孔容積とは比例関係にあることが分かる。

4.5 未反応残留物

鉄管試験の場合は鉄管が完全に裂けたかどうかで伝爆性の判定ができた。しかし、VP50塩ビ管を用いた実験では、塩ビ管は不伝爆でも裂けてしまう。したがって、管状の残留部分があるかどうかで伝爆性の判定はできない。したがって、この場合は未反応残留物の有無で判定を行った。

謝 辞

本研究の一部は火薬工業技術奨励会の助成によって行った。ここに謝意を表する。また、実験を手伝っていただいた矢内一成氏に謝意を表する。

文 献

- 1) United Nations, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Test and Criteria", ST/SG/AC.10/11 (1986)
- 2) T. Yoshida, K. Muranaga, T. Matsunaga, and M. Tamura, "Evaluation of Explosive Properties of Energetic Materials using Mk III Ballistic Mortar", Annales des Mines, Janvier-Février 1986, 46
- 3) 松永匡裕, 池田義之, 平井靖男, 荻井英彦, 吉田忠雄, 「弾動振子による有機過酸化物の伝爆性及び静的爆発威力試験法の研究」, 安全工学, 24, 247(1985)
- 4) 吉田忠雄, 吉沢二千六, 伊藤 葵, 松永匡裕, 渡

- 辺正俊, 田村昌三, 「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(I). DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定」, 工業火薬, 48(1987) (印刷中)
- 5) 村永浩太郎, 松永猛裕, 新井 充, 中村 順, 田村昌三, 吉田忠雄, 「Mk III 弾動臼砲の性能と応用(V). 不活性物質希釈による爆発物の安全化」, 安全工学, 24, 17(1985)
- 6) 松永猛裕, 村永浩太郎, 黒田英司, 伊藤 葵, 田村昌三, 安部隆幸, 斉藤照光, 吉田忠雄, 「砂中爆発の性質と応用(I). 漏斗孔容積と伝爆性」, 工業火薬, 47, 309(1986)
- 7) 松永猛裕, 田村昌三, 岩間 彬, 斉藤照光, 吉田忠雄, 「HMX入りコンボジット推進薬の衝撃感度及び伝爆性評価法の研究(III). 砂中爆発及び水中爆発法による評価」, 工業火薬, 48, 105(1987)

Prediction of Fire and Explosion Hazards of Reactive Chemicals (III)

Border-line Materials of Explosion Propagation

by Yoshiaki KANEKO*, Ayumu KIMURA**, Yuji WADA***,
Takehiro MATSUNAGA***, Nobuo YOSHIDA**,
Masamitsu TAMURA*** and Tadao YOSHIDA***

The BAM 50/60 steel tube test under sand and the variable sample test using 30mm i.d. PVC tube under water were carried out, in order to find out the border-line materials of detonation and violent deflagration propagations, respectively. Inactive alumina was used as a phlegmatizer. 95—100% NH_4NO_3 , 70—80% DNT, 60—70% DNB and 70—80% DPT were found to be the border-line compositions. AIBN(100%), Kayahexa YD, and dried Perbutyl IF did not propagate violent deflagrations, though these materials had propagated the deflagrations in the tests using the ballistic mortar and pendulum. Therefore, 30mm i.d. PVC tube was not suitable as the tube for testing explosion propagation using the under water explosion.

(*Asa laboratory, Explosives Division, Nippon Kayaku CO., LTD., sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi-ken 757, Japan

**Himeji Branch, Explosives Research Laboratory, Explosives Division, Nippon Kayaku CO., LTD., Toyotomi, Himeji, Hyogo-ken 679-21, Japan

***Faculty of Engineering, Tokyo University, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)