

硝安の非理想爆轟に関する研究(第1報)

— 4 インチ鋼管試験による爆速測定 —

三宅 淳巳*, 小川 輝繁*

A. C. van der Steen**, H. H. Kodde**

形状の異なる5種類の硝安について、EC(ヨーロッパ共同体)で工業用肥料硝安の爆発危険性評価試験に定められている試験方法と同等の4インチ鋼管起爆試験を行ない、爆速を測定した。

その結果、粉状及びマイクロブリル硝安については定常爆速が得られたが、高純度結晶及び高比重ブリルは不爆となった。また、低比重ブリルについては5回の試験中3回が定常爆轟し、2回は不爆となった事から、本試験条件は定常爆轟が伝播するための限界条件に近いものと推定された。

さらにこれらの値をTIGERコードによる理論爆速計算値と比較したところ、計算値の40~75%となり、いずれも非理想的な爆轟状態で伝播していることが確認された。

1. 緒 言

産業用爆薬や工業用肥料の主原料である硝酸アンモニウム(硝安)は、最近ではGAP等との組合せによるロケット推進薬や医療用冷媒の組成としても需要の増加が見込まれている含エネルギー物質(Energetic Material)である。

硝安の爆轟は非理想的であると言われており、これは例えば、通常の状態では容易に理論計算値に達しない爆速値によって示される。非理想爆轟とは、定常的に伝播する爆轟波ではあるがその特性値が試験条件に依存し、無限大薬径を想定した理想値よりも低い速度、低い圧力で進行する状態をいう。これは主に試料自身の分解反応速度の遅さとこれに基づく反応帯長の長さ、さらに分解速度の低下を招く側方への熱損失や側方、後方からの希薄波の投入によると考えられている。

硝安の爆速に関しては従来より多くの実験データが発表されているが、それらは用いた試料の物性や試験条件によって大きく異なっており、系統的な把握や定量的な理解を困難にしている¹⁾。

硝安は通常酸化性物質として分類されており、その貯蔵、輸送時には各省庁の指定する方法により取扱いが規定されている。一方、EC(ヨーロッパ共同体)加盟各国間の流通においては、窒素含有量28%以上の肥料用硝安について4インチ鋼管を用いた起爆試験を実施し、その結果定常爆轟を起こさないと判断されることが条件となっている²⁾。

ここでは形状の異なる5種類の硝安についてEC指針と同等の爆発性試験を実施し、爆速を測定した。さらに種々の状態方程式を用いて行なった爆轟特性計算結果との比較を行ない、硝安の非理想爆轟挙動について検討を行なったので報告する。

2. 爆轟特性値計算

爆轟速度や爆轟圧力等の爆轟特性値は1次元で定常伝播する平面爆轟波の状態量である。この爆轟特性値を計算により求める場合にはChapman-Jouguet仮説に基づき、試料の組成と初期条件から、熱力学、流体力学及び爆轟生成物の高温高圧下に於ける状態方程式により算出する。本来爆轟特性値は試験条件とは無関係に一意的に決まる数値であるが、計算によって得られる特性値は用いる状態方程式により異なる値を示すことが知られている³⁾。

ここでは広く一般に用いられているTIGERコードを用い、状態方程式としてJCZ3及びBKWを用いた場合の硝安単体の爆轟特性値を求めた⁴⁾。さらに、日本で開発されたKHTコード⁵⁾及びA. Bauer等のグ

1990年7月9日

*横浜国立大学工学部物質工学科
〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156
TEL 045-335-1451

**Prins Maurits Laboratory TNO
P. O. Box 45, 2280 AA, Rijswijk,
The Netherlands
TEL 015-842842

ループがCIL(Canadian Industries Ltd.)で開発されたDTONATEコードを用いて行なった計算結果⁶⁾を併せて示す。尚、KHT, DTONATEではそれぞれKHT, Cookの状態方程式が使われている。

Fig.1 に装填比重500~1500kg/m³における爆速計算結果を、Table 1 に850kg/m³の時の各特性計算値を示す。爆発熱についてはある一定の範囲にあるが、その他のパラメータについてはばらつきが著しく、信頼性の高い実測が困難である現在ではどの状態式が適切なものであるかの判断はできない。尚、計算の結果、爆速及び爆轟圧についてはTIGER(BKW) > KHT > TIGER(JCZ3) > DTONATEの順であり、爆轟温度はその逆順となった⁷⁾。

3. 試料

今回試験に用いた5種類の試料の物性値をTable 2に示す。試料Aは粉状、Bは笑気ガスで処理した高純度結晶、Cは比較的高比重のプリル、Dは低比重のANFO用プリル、Eは粒径の小さなANFO用マイクロプリルである。これらはいずれも工業製品で、十分に乾燥した硝安である。また、分析の結果検出された不純物のほとんどは固化防止剤として添加された界面活性剤であるが、本報告においてはこれらが試料の起爆、伝爆特性に及ぼす影響については検討していない。

走査型電子顕微鏡による各試料の表面状態観察によると、試料Aの表面には微細なクラックが多数見られるのに対し、Bの表面は滑らかでクラックは見られなかった。また、Cの表面は密に詰まっているのに対し、Dは多孔性であり、比表面積が大であった。EはC、Dに比べ粒径は小さいが、Dと同等の比重を有し、比較的表面状態も似ていて、空隙が多くみられることが確認されている⁸⁾。

4. 実験方法

Fig.2 に今回用いた鋼管試験の概略図を示す。ECの規定によれば、外径113mm以上115mm以下、肉厚5mm以上6.5mm以下、管長1005±2mmの継目無し鉄管に装填された常温(15—25℃)の試料をプラスチック爆薬を

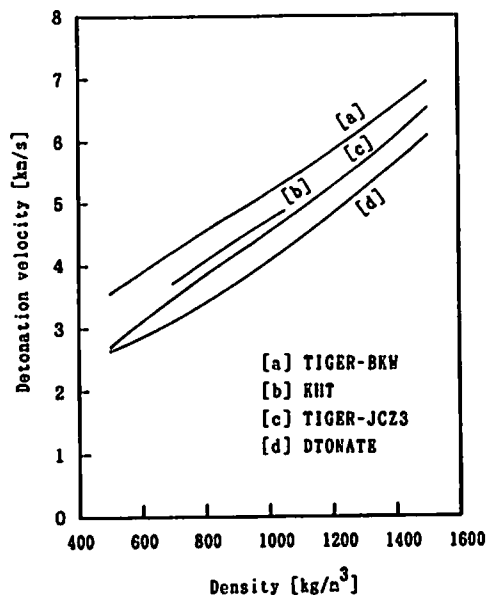


Fig. 1 Calculated detonation velocity of ammonium nitrate as a function of initial density by different codes.

ブースターとして用いて爆轟波を注入し、試料の爆轟伝播性を試験することになっている。ここでは、上記の条件に合うものとして、外径114mm、肉厚5mm管長1000mmの継目無し鉄管(JIS G 3445: STKM13A相当)、ブースターとしてプラスチック爆薬(PETN/Oil=88/12、装填比重: 1550kg/m³、爆速: 7.5km/s) 500gまたは水中免爆用GX-1ダイナマイト(ニトゲル55%、装填比重: 1600kg/m³、爆速: 7.0km/s) 600gを用い、各々8号または6号電気雷管1本で起爆した。

ECの規定では試料の爆轟伝播性は、水平に横たえた鉄管の下部に150mm間隔に設置した高さ100mmの鉛柱の破壊状況で確認するが、ここでは鉄管中央に管軸方向に設置した抵抗線プローブまたは起爆源とは反対

Table 1 Calculated detonation properties of ammonium nitrate by different codes for a initial density of 850kg/m³.

Name of code	EOS	Detonation velocity (km/s)	C-J pressure (GPa)	C-J temperature (K)	Heat of detonation (J/g)
TIGER	JCZ3	4.01	3.5	1660	1470
TIGER	BKW	4.71	4.9	1080	1480
KHT ⁵⁾	KHT	4.23	3.9	1290	1480
DTONATE ⁶⁾	Cook	3.60	2.7	1820	1620

Table 2 Physical properties of used ammonium nitrate

Sample	A	B	C	D	E
Loading density (kg/m ³)	910-980	960-1050	920-940	800-860	800-850
Purity (wt. %)	>99.0	>99.9	>99.0	>99.0	>99.0
Water content (wt. %)	0.06	0.07	0.09
Nitrogen content (wt. %)	34.1	34.3	34.0	33.7	33.8
Particle distribution (wt. %)					
< 125μm	52				
125- 210	38	2			
210- 350	10	6			1
350- 600		27			13
600- 850		57			32
850-1000		8	5		52
1000-1400			23	2	2
1400-1700			46	11	
1700-2000			18	21	
2000-2400			18	51	
>2400				15	

(*not be detected)

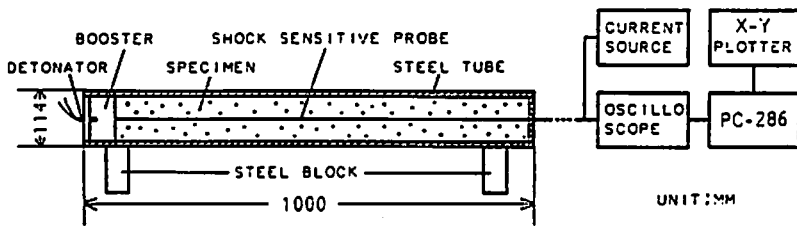


Fig. 2 Experimental set-up of 4 inches steel tube test.

側に50mm間隔で鉄管に垂直に挿入した光ファイバーにより爆速を測定した。

抵抗線プローブは、内径1mmのステンレス管にナイロン被覆を施した抵抗線(271Ω/m)を挿入して先端を短絡し、これに定電流(100mA)を与えた。衝撃波の進行に伴う短絡によるプローブの抵抗変化をデジタルストレージオシロスコープ(菊水電子製COM-7061A)で捉え、その傾きから爆速値を算出した⁹⁾。また次報以降で報告する爆轟圧力測定を同時に行なう場合には、電気的ノイズを極力抑える目的から光ファイバー法を用いた。光ファイバー(三菱レイヨン製エスカSH-4001)からの爆発光をパルス発生回路を介してCOM-7061Aに導き、到達時間差とファイバー設置間距離から爆速を算出した。尚測定データはパソコン(EPSON:PC-286LS)に転送し、フロッピーディスク上に記録した。

5. 実験結果及び考察

得られた試験結果をTable 3に示す。表中、 V_{ob} は爆速測定値、 V_{cal} は各装填比重におけるTIGERコード(JCZ3-EOS)による爆速計算値を示す。また、

右側には爆轟の非理想性を表わす指標として、両者の比(V_{ob}/V_{cal})を示した。装填比重、爆速測定値及び爆速計算値はそれぞれ10kg/m³、0.05km/s及び0.01km/s単位で表示してあり、不爆の際の表現としては、試験法に未反応試料が確認された場合にはfailure、試料はすべて反応したが衝撃波の減衰がみられ、定常爆轟に至らなかった場合にはdecayと記した。

抵抗線プローブによる測定波形はいずれも、当初はブースターによる充分強力な衝撃波の入射のためオーバードライブした衝撃波がみられ、それが距離とともに減衰し、ある一定距離の後に定速で伝播するようになる。この距離は各試料によって概ね一定値であり、例えば試料Aでは約400mmであった⁹⁾。以下各試料の試験結果について述べる。

試料Aはいずれも定常爆速が得られた。本試料は粉状のため装填の仕方によって比重が異なり、爆速値として2.40~2.80km/sが得られた。これらはTIGERコードによる理想爆速計算値の60%程度の値であり、非理想的な爆轟状態であると冒える。

試料Bはいずれも不爆となった。装填比重が1000kg

Table 3 Detonation velocities of five types of ammonium nitrate in 4 inches steel tubes

Sample	Density (kg/m ³)	V _{ob} * (km/s)	V _{cal} ** (km/s)	V _{ob} /V _{cal} (-)
A	910	2.45	4.20	0.58
	920	2.70	4.24	0.64
	960	2.80	4.37	0.64
	960	2.40	4.37	0.55
	980	2.55	4.44	0.57
B	960	failure	4.37	...
	990	failure	4.47	...
	1040	decay	4.65	...
	1050	decay	4.69	...
C	930	failure	4.27	...
	930	failure	4.27	...
	930	failure	4.27	...
D	800	decay	3.85	...
	830	1.80	3.94	0.46
	850	decay	4.01	...
	850	1.75	4.01	0.44
	860	1.70	4.04	0.42
E	810	2.85	3.88	0.73
	820	2.80	3.91	0.72
	830	2.85	3.94	0.72
	830	2.70	3.94	0.69

* : Observed detonation velocity

** : C-J detonation velocity calculated by the TIGER code with the JCZ3 EOS

1/m²以下の場合には試験後に未反応試料が認められたのに対し (failure), これ以上では試料はすべて反応しているものの衝撃波の減衰が認められ (decay), 定常爆轟には至らなかった。試料Aと同等の比重においても爆轟せず, 粒径及び表面状態の相違が起爆感度に影響していると考えられる。事実, 試料Aの表面には微細なクラックが多数あり, これが衝撃波の通過に伴って感度を高める原因になったと考えられる。

試料Cは3回の試験でいずれも不爆であり, その内2回は多くの未反応試料が圧縮されて底板上に残存した。

試料Dは5回の試験の内, 3回は定常爆轟が得られたが, 2回は不爆となった。不爆となったときの抵抗線プローブの出力波形は, プースターによる衝撃波の急激な減衰の後, 非常に緩やかではあるが減衰を続けており, 本試験条件は試料Dが定常爆轟を呈するための限界条件に近いものと推定された。測定された爆速は1.70~1.80km/sで計算値の45%程度であり, きわめて非理想的であるといえる。尚, 同試料については,

鉄管の肉厚を8mmにして同様の試験を行なったところ, 2.20km/s, 肉厚10mmでは2.60km/sの定常爆速が得られている⁹⁾。

試料Eはいずれも定常爆轟を生じ, その爆速は2.70~2.85km/sであった。これは計算値の70%程度であり, 今回用いた5種類の試料の内でも高爆速でしかも再現性の良いものであった。

本試験条件におけるブリル硝安3種類の起爆, 伝爆性を比較してみると, 試料CとDの結果より, 粒径が同等であればその比重が低い方, 即ち空隙率の高い方が, また, 試料DとEの結果より, 比重や表面状態が同等であれば粒径の小さい方が起爆性が良いという結果が得られた。一般に不均質爆薬の衝撃波起爆機構に関しては, 断熱圧縮や粒子間の摩擦, 粒子の粉碎, 飛散等に伴うエネルギー移動の媒介として内包空間が有効に働くと考えられており, 本試験の結果は, 比重や粒径が起爆性や爆轟限界に影響を及ぼすという従来の研究成果と一致するものである¹⁰⁾¹¹⁾。これに対し, 結

品状の試料Bに関しては、比重の増加とともに起爆性及び反応持続性が良くなっていることから、より均質で表面のスムーズな結晶は、空隙が多く不均質なブリルとは起爆機構に違いがあることが示唆された。また、通常の高性能爆薬や液体爆薬では、LVDなどの場合を除いては、理論計算値の50%以下の爆速で定常に爆轟波が伝播することはないが、硝安や硝安を含む混合爆薬ではそうなることが一般に知られており¹²⁾、非理想爆轟領域がきわめて広い特異な物質であるといえる。理論計算値との比較において、爆速の遅さは、反応帯で生成されるエネルギーのすべてが爆轟波面へ供給されるわけではなく、そこに幾らかの損失があることを物語る。これは、薬径が有限であることに起因する側面からの希薄波の効果として現われる圧力、温度の低下及び波面背後の反応速度の低下がもたらす反応帯長の増加によるエネルギー損失である。しかしそれにもかかわらず、爆轟を呈すための限界薬径と、理想爆轟を呈する最小薬径の間で広い非理想爆轟領域を有し、そこにおいて試験条件により異なる速度の爆轟波の伝播が可能であるところに硝安の爆轟の特徴がある。硝安の非理想爆轟に関するより定量的な解釈のためには、今後、異なる試験条件、特に大薬径や強密閉下での爆轟パラメータの測定、分解反応機構の解明、反応帯内部における圧力、温度分布の測定等が必要である。

6. 結 言

硝安の非理想爆轟に関して実験を行なった結果、以下の事柄が明らかとなった。

- (1) 5種類の硝安についてEC指針に基づく鋼管起爆試験を実施したところ、試料A、Eは定常爆轟が得られ、B、Cは不爆となった。また、肉厚5mmの鋼管を用いた本試験法はDの定常爆轟の伝播限界に近い条件と推定された。
- (2) 得られた定常爆速はTIGERコードによる理論計算値の40~75%であり、いずれも非理想的な状態での爆轟伝播であった。
- (3) 各物性値や表面状態の観察により、これらが起爆性に及ぼす影響について検討したところ、比重の小さい方が、また、粒径の小さい方が起爆性が良く、従来の結果と一致した。

最後に、EC各国では、肥料用硝安の爆轟危険性を因べる試験法の確立に関して引続き検討が続けられており、特に化学工業界からの要請により、薬量を増やした場合の爆轟挙動についての研究が望まれているこ

とを付記しておく。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、ご協力と実験場所及び実験装置の一部を提供して頂いた日本化薬㈱姫路工場、吉田信生氏に感謝致します。また本研究の一部は㈱火薬工業技術奨励会の研究助成金により行いました。ここに記して謝意を表する次第です。

文 献

- 1) 三宅淳巳:硝安の爆速測定データについて、工業火薬、Vol. 52, p131 (1991)
- 2) Commission Directive of 8 December 1986 (87/94/EEC), Official Journal of European Communities, No L 38 (1987)
- 3) 工業火薬協会編:火薬ハンドブック、共立出版(1987)
- 4) M. Cowperthwaite and W. Zwisler: TIGER Programme Documentation, SRI Publ. No. Z106, Stanford Research Institute (1973)
- 5) 田中克己:爆薬の爆轟特性解析、化学技術研究所(1983)
- 6) A. W. King, A. Bauer and R. D. Heater: The Explosion Hazards of Ammonium Nitrate and Ammonium Nitrate-Based Fertilizer Compositions, Queen's University, Ontario (1982)
- 7) A. Miyake and A. C. van der Steen: Detonation properties of ammonium nitrate as calculated by the TIGER code, Paper presented at OECD-IGUS meeting, BAM, Berlin (1987)
- 8) A. Miyake: Detonation properties of the non-ideal explosive ammonium nitrate, Technical Report of PML-TNO, (in press)
- 9) A. Miyake, A. C. van der Steen, and H. H. Kodde: Detonation velocities of the non-ideal explosive ammonium nitrate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 15, p 58 (1990)
- 10) D. Price: Contrasting patterns in the behavior of high explosives, Proc. 11th symposium on Combustion, p 693, Berkely (1966)
- 11) 福山郁生, 小川輝繁:硝安の爆発性(第1報), 工業火薬協会誌, Vol. 44, p 78 (1983)
- 12) M. A. Cook: The science of high explosives, Reinhold (1958)

Non-Ideal Detonation Properties of Ammonium Nitrate (I)

—Detonation velocities in 4 inches steel tubes—

by Atsumi MIYAKE*, Terushige OGAWA*

A. C. VAN DER STEEN** and H. H. KODDE**

In order to obtain a better understanding of the non-ideal detonation behaviour of ammonium nitrate (AN), the detonation velocities of five types of AN were measured in the 4 inches steel tubes.

Although powdered and micro-prilled AN showed stable detonations, crystalline and high density prilled AN failed to detonate. As low density prilled AN showed a stable detonation three times out of five trials, the testing condition seemed to be the critical one for a self-sustained stable detonation.

The ideality of observed detonation velocities were evaluated as 40 to 75% of the theoretically predicted values calculated by the TIGER code with the JCZ3 EOS.

(*Department of Safety Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai
156, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan

**Prins Maurits Laboratory TNO,
P. O. Box 45, 2280 AA, Rijswijk, The Netherlands)