

高感度物質の安全性評価(Ⅰ)

高感度物質の着火性, 落球および SC-DSC 試験

波多野日出男*, 吉沢二千六**, 矢橋英郎**, 和田有司**

田村昌三**, 細谷文夫*, 吉田忠雄**

高感度物質は火工品用原料として重要なものであるが、外部からの刺激に対して鋭感であるため度々災害が発生する。従って新しい高感度物質を取扱う場合は、必ず安全性の事前評価を行わなければならない。

本報ではアジ化鉛, DDNP, トリシネート, テトラセン, ジニトロベンゾフロキサソ(DNBF)およびカリウムジニトロベンゾフロキサソ(KDNBF)について落球試験, セリウム-鉄火花着火性試験及びSC-DSC試験を適用したところ, いくつかの問題点はあるものの, これらの試験が高感度物質の安全評価及び性能の予備的評価に有効であることが判った。

1. はじめに

高感度物質は雷管, 煙火, その他の火工品用原料として重要なものである。今後とも精密火工品の必須の要素として使用されていく可能性が高い。

一方, 高感度物質は外からの刺激に対して発火し易く, しかも, 爆燃から爆轟への転移(DDT)を起し易いので, 取り扱い中に爆発事故を起し易い。特に新しい高感度物質の開発に当たっては, 事故を起さないための安全の事前評価(Safety Assessment)が必要である。

高感度物質も自己反応性物質の一種である。著者らは, 自己反応性物質の危険性評価に当たって, 4つの危険反応(爆轟, 爆燃, 熱爆発および混触反応)と4つの危険性の種類(起こる可能性, 起こり易さ, 大きさおよび激しさ)に注目する必要があると提案した¹⁾。

高感度物質は爆発反応の起こり得ることはわかっている。したがって, もし爆発の可能性を論ずるならば, どのような条件下で爆発が起こらなくなるかを知ることが取り扱いの安全上から重要である。反応の起こり易さを調べる試験法は種々知られているが, 高感度物質は危険性が高いので大量の試料を用いることはできない。一般の自己反応性物質のスクリーニング試験法

として用いられる, 落球式打撃感度試験²⁾, セリウム-鉄火花着火性試験³⁾およびSC-DSC試験⁴⁾が高感度物質の感度を調べるのに最も適した標準的試験法と思われる。

単位質量当たりの分解熱または爆発熱は, その物質が弱い爆轟をするか激しい爆轟をするかに関係する。安全な取り扱いをするための取り扱い単位をきめるのに参考となろう。正確な値は求められないが, DSC分解熱 Q_{DSC} が参考となろう。

反応の激しさは安全の面から特に重要である。高反応物質はその性質上DDTを起し易い。高感度物質は何らかの原因で発火することは避けられないと考えた方がよいので, DDTによって爆発する可能性を考えておくべきである。このために, 乾燥した高感度物質純品については, 爆発の激しさから取り扱いの最大単位をきめた方がよい。あるいは, それ以上を扱うことが必要ならば, その工程を爆発が起こっても安全なフェールセーフ方式にするか, 無人化した方がよい。

打撃, 着火, 加熱によって爆発するかどうかは, それぞれ, 落球試験, 着火性試験およびDSC試験の結果からある程度推定できる。これらの試験は数mgの微小量の試験であるが, これでは爆発的に燃えるものは大量, または密閉条件下では必ずDDTを起すからである。

本報告では従来知られた起爆薬:アジ化鉛, DDNP, トリシネート及びテトラセンと起爆薬として使われていないが, 高感度物質と考えられるカリウムジニトロベンゾフロキサソ(KDNBF)(Ⅱ)並びにその前駆体で

平成元年3月15日受理

*細谷工工(株)技術開発センター

〒197 東京都秋川市菅生大沢1847

TEL 0425-59-2578

**東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

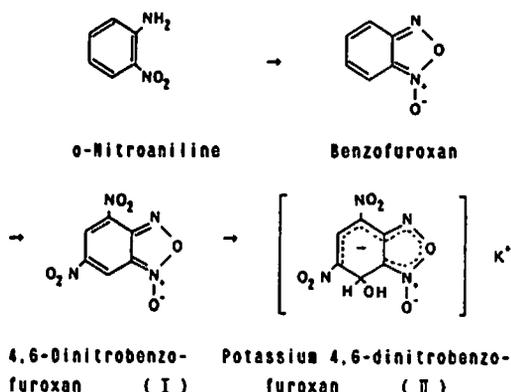
TEL 812-2111 内線 7383

あるジニトロベンゾフロキサソ(DNBF) (I)²⁾に、落球試験、セリウム-鉄火花着火性試験及びSC-DSC試験を適用した結果を述べる。

2. 実験

2.1 試料

高感度物質として用いた試料の中、DDNP、アジ化鉛、テトラセン及びトリシネートは細谷火工機で火工品原料として製造されているものを用いた。DNBF及びKDNBFはDrost³⁾に従って下記のルートで合成したものを用いた。



試料は小サンプルビン中で水中に沈めたものを用意し、これから落球試験用の鋼柱(12mmφ×12mmh)の上に濡れた状態で約5mg(乾燥品として)を採る。この鋼柱をシリカゲルを入れたデシケータ中に置いて、一昼夜乾燥する。

2.2 実験装置

2.2.1 落球式打撃感度試験機

葎特科学器機(株)製の落球式打撃感度試験機¹⁾を用いた。打撃方法は直撃式で全てについて試験し、アジ化鉛、DDNP及びテトラセンについては間接式打撃法でも試験した。用いた落球はJIS B 1501-1983鋼球で36g、173g、397g及び535gのものを用いた。試料をのせるあるいははさむ鋼柱はJIS B 1506-1976の12mmφ×12mmhのものを用いた。

2.2.2 着火性試験器

着火性試験器としてはアセチレンガス着火用セリウム-鉄火花着火器(正英産業製、商品名ロッキライター)及び家庭用簡易小ガス炎着火具(東海製、商品名チャッカマン)を用いた。

2.2.3 SC-DSC

DSC装置はセイコー電子機DSC-200を用いた。密封セルは同じくセイコー電子機製のステンレス鋼製の密封セル(SC)である。

2.3 試験手順

2.3.1 落球試験(直接打撃法)

- (1) 径12mm、高さ12mmの鋼柱上面に、約5mgの粉末試料を置く。
- (2) 試料をのせた鋼柱を落球試験機の金床の中央部に置く。
- (3) 適当な質量の落球を選び、落球試験機に取り付ける。
- (4) 落球の下端と鋼柱の上面との間の距離(落高H(cm))が次の値になるような値を選ぶ。
 $\log H = 1.0$ を基準とし、 $\Delta \log H = 0.1$ の等間隔となるようにHを決める。
- (5) 落球を試料の上に落して、爆(爆音の発生)または不爆を見る。
- (6) 試行を繰り返し、爆から不爆または不爆から爆へ変る落高を見いだす。
- (7) 爆から不爆に変化したら、1段高い落高を選んで実験する。不爆から爆へと変化した時は落高を1段下げて実験をする。以後爆となれば落高を1段下げ、不爆となれば落高を1段上げて実験を続ける。
- (8) 爆・不爆の変化が起こった2つの実験を含めて計20回の実験を行う。

- (9) 535gの落球を用いて $\log H = 1.7$ ($H = 50.1$ cm)でも不爆となるものは、その高さで6回実験を行い、爆の回数を記録する。

2.3.2 落球試験(間接打撃法)

- (1) 下のように部分的に手順を変える。
- (2) 試料を乗せた鋼柱の上に同じ大きさの鋼柱を乗せ、試料が2つの鋼柱間に平均に分布するようにならしてから、落球試験機の金床の中央部に置く。

2.3.3 落球試験のデータ処理

得られたデータを昇降法⁴⁾によって、50%爆点の対数($\log H_{50}$)を求め、同時に $\log H_{50}$ の標準偏差(σ)を求めた。さらに下の式で50%爆点 $E_{50}(J)$ を求めた。

$$E_{50} = 0.098 \times M \times H_{50}$$

ここに、 M は落球質量(kg)である。

2.3.4 着火性試験

- (1) 約5mgの試料を鋼柱の上からスパチュラではがして直径5.5cmの濾紙上にとる。
- (2) セリウム-鉄火花を5mmの位置から吹き付ける。
- (3) 着火しない場合は1秒おきに10回これを着火するまで繰り返す。
- (4) セリウム-鉄火花で着火しない場合は、小ガス炎を当て着火するまでの時間を計る。
- (5) 発火した時の音の大きさを記録する。

2.3.5 SC-DSC試験

- (1) 試料セルとふたの重さを計る。

Table 1 Results of drop ball test

No. of trial	Sample ball mass (kg) Impact	PbN ₆ 0.173 indirect	PbN ₆ 0.173 direct	DDNP 0.397 direct	DDNP 0.535 indirect	KDNBF 0.173 direct	DNBF 0.535 direct	tricinate 0.535 direct	tetracene 0.535 direct	tetracene 0.535 indirect	RDX ¹⁾ 0.535 direct	SPC ¹⁾ 0.036 direct
1		Y(1.4)	Y(1.0)	Y(0.7)	Y(1.5)	N(0.8)	N(1.7)	N(0.7)	N(1.7)	N(1.7)	Y(1.0)	Y(1.2)
2		N(1.3)	N(0.9)	N(0.6)	N(1.4)	Y(0.9)	N(1.7)	Y(0.8)	N(1.7)	N(1.7)	N(0.9)	N(1.1)
3		N(1.4)	Y(1.0)	Y(0.7)	N(1.5)	Y(0.8)	N(1.7)	Y(0.7)	N(1.7)	N(1.7)	Y(1.0)	Y(1.2)
4		N(1.5)	N(0.9)	N(0.6)	Y(1.6)	N(0.7)	N(1.7)	N(0.6)	N(1.7)	N(1.7)	Y(0.9)	Y(1.1)
5		Y(1.6)	Y(1.0)	N(0.7)	Y(1.5)	N(0.8)	N(1.7)	Y(0.7)	N(1.7)	N(1.7)	Y(0.8)	N(1.0)
6		N(1.5)	Y(0.9)	Y(0.8)	Y(1.4)	N(0.9)	N(1.7)	N(0.6)	N(1.7)	N(1.7)	N(0.7)	Y(1.1)
7		Y(1.6)	N(0.8)	Y(0.7)	N(1.3)	Y(1.0)	N(1.7)	Y(0.7)	N(1.7)	N(1.7)	N(0.8)	N(1.0)
8		N(1.5)	Y(0.9)	Y(0.6)	N(1.4)	Y(0.9)	N(1.7)	N(0.6)	N(1.7)	N(1.7)	Y(0.9)	N(1.1)
9	Y=go	N(1.6)	Y(0.8)	N(0.5)	Y(1.5)	N(0.8)	N(1.7)	N(0.7)	N(1.7)	N(1.7)	N(0.8)	Y(1.2)
10	N=no go	N(1.7)	Y(0.7)	Y(0.6)	N(1.4)	Y(0.9)	N(1.7)	Y(0.8)	N(1.7)	N(1.7)	N(0.9)	Y(1.1)
11	numeral=logH	Y(1.8)	Y(0.6)	Y(0.5)	Y(1.5)	Y(0.8)		Y(0.7)			Y(1.0)	N(1.0)
12		N(1.7)	Y(0.5)	N(0.4)	Y(1.4)	N(0.7)		Y(0.6)			Y(0.9)	Y(1.1)
13		Y(1.8)	N(0.4)	Y(0.5)	N(1.3)	Y(0.8)		N(0.5)			N(0.8)	N(1.0)
14		N(1.7)	N(0.5)	N(0.4)	Y(1.4)	Y(0.7)		N(0.6)			Y(0.9)	N(1.1)
15		Y(1.8)	N(0.6)	N(0.5)	N(1.3)	Y(0.6)		Y(0.7)			Y(0.8)	Y(1.2)
16		N(1.7)	N(0.7)	Y(0.6)	Y(1.4)	N(0.5)		N(0.6)			N(0.7)	N(1.1)
17		Y(1.8)	N(0.8)	Y(0.5)	Y(1.3)	Y(0.6)		Y(0.7)			N(0.8)	Y(1.2)
18		Y(1.7)	Y(0.9)	N(0.4)	N(1.2)	Y(0.5)		N(0.6)			Y(0.9)	N(1.1)
19		N(1.6)	N(0.8)	Y(0.5)	Y(1.3)	N(0.4)		N(0.7)			Y(0.8)	Y(1.2)
20		Y(1.5)	Y(0.9)	N(0.4)	N(1.2)	N(0.5)		N(0.8)			N(0.7)	N(1.1)
logH ₅₀		1.64	0.76	0.55	1.38	0.73		0.66			0.84	1.11
logE ₅₀		-0.13	-1.01	-0.86	-0.10	-1.04	>0.41	-0.62	>0.41	>0.41	-0.44	-1.34
σ of logH ₅₀		0.27	0.45	0.18	0.14	0.43		0.057			0.09	0.044

* SPC : Sporting paper cap

Table 2 Results of ignitability test

Sample	Iron-cerium spark test		Small gas flame test	
	number of times	noise	time (s)	noise
Pb ₃ N ₆	>10	—	5	loud bang
DDNP	1	no noise	<1	no noise
Tricinate	1	loud bang	<1	loud bang
Tetracene	1.3	no noise	<1	no noise
KDNBF	1	bang	<1	bang
DNBF	>10	—	>10	—
PETN	>20	—	10	no noise

- (2) セルに1~2mgの試料を入れて全体の重さを計る。差し引きして試料正味重量を知る。
- (3) セルに蓋をして密封機で密封する。
- (4) 密封されたセルを試料側セルホルダー上に置く。同様にして α -Al₂O₃を密封して標準側セルホルダー上に置く。
- (5) 昇温速度10℃/minでDSC操作を行う。
- (6) DSC曲線が得られたら、DSC操作を止め、セルの重さを計かって潮れのないことを確かめる。
- (7) 記録されたDSC曲線から、発熱量(Q_{DSC})、外挿分解開始温度(T_{DSC})及び最大発熱速度を統まとる。

3. 結果と考察

3.1 落球感度

落球打撃感度試験の結果はTable 1に示した。測定された打撃感度は次ぎのようであった。

高感度物質	銃枝用紙箔管	>KDNBF
logE ₅₀ (J)	-1.34	-1.04
>アジ化鉛	>DDNP	>トリシネート
-1.01	-0.86	-0.62
>RDX	>テトラセン	~DNBF
-0.44	>0.41	>0.41

テトラセン及びDNBFについては535g落球による直撃法では打撃によって発火させることは出来なかった。他の試験法で安全なことがわかったら、小型ギャップ試験によって鈍感なことを確認する必要がある。KDNBFは起爆薬と同程度の打撃感度があることがわかった。

3.2 着火性試験

着火性試験の結果をTable 2に示した。

以上の試験結果の範囲内で着火性の順序は次のよう

である。

DDNP ~ トリシネート ~ KDNBF > テトラセン > Pb₃N₆ > DNBF ~ PETN

起爆薬の着火性の差異を調べるためには更に低いエネルギーの着火性試験が必要である。起爆薬の中で

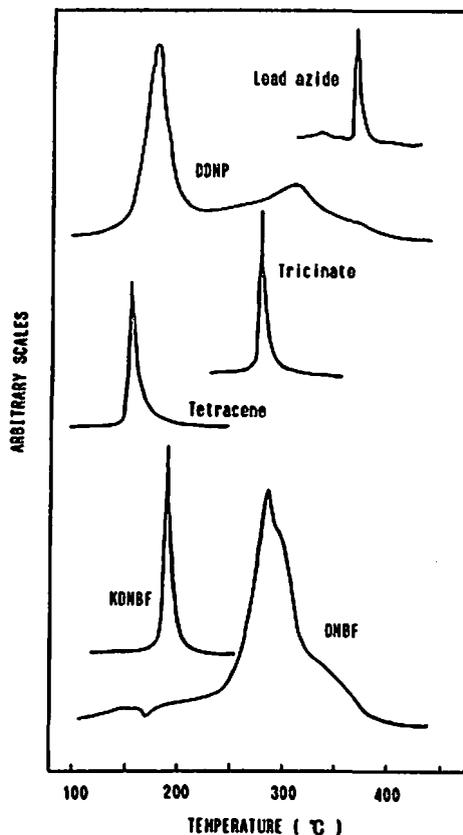


Fig. 1 SC-DSC curves of highly sensitive compounds.

Table 3 SC-DSC results for high-sensitive and other energetic compounds

Sample	T_{DSC} (°C)	Q_{DSC} (cal/g)	$(dQ/dt)_{max}$ (mW/min)	Heat of explosion (cal/g)
Pb(N ₃) ₂	327	234	228	391 ⁷⁾
	326	255	245	
DDNP	149	812	11.0	820 ⁶⁾
	148	832	10.0	
Tricinate	270	453	364	370 ⁷⁾
	270	461	300	
Tetracene	149	795	325	664 ⁶⁾
	KDNBF	182	823	
DNBF	184	815	450	
	252	1196	7.3	
	250	1123	7.3	

はアジ化鉛の着火性が小さい。アジ化鉛及びトリシネートは少量であっても着火すると大きな音をたてて爆発する。砲弾にDDTを起こす性質を持っている。DDNP及びテトラセンは数mgの少量の着火では急速な分解はするが爆発はしない。これらの物質を起爆薬として用いるためには十分な密閉度が必要と思われる。

トリシネートはかなりの爆発事故を起こしてきたが、その原因の一つは静電気によって着火しやすいためと言われている⁹⁾。今回の実験で乾燥した高感度物質を銅柱の上からはがして濾紙上に移す際にトリシネートだけがスパチュラに付着した。これはこの物質が静電気帯電を起こし易いことを示している。

3.3 SC-DSC

4つの高感度物質と2つのジニトロベンゾフロキサンのSC-DSC曲線をFig. 1に示した。又、SC-DSC測定結果をTable 3に記した。

試験した物質の範囲内で安定性の順序は下のようである。

物質	アジ化鉛	>トリシネート	>DNBF
T_{DSC}	372°C	270°C	252°C
>KDNBF	>DDNP	~テトラセン	
	182°C	149°C	149°C

分解熱の順序は下のようである。

物質	DNBF	>KDNBF	>DDNP
Q_{DSC} (cal/g)	1196	823	812
	>テトラセン	>トリシネート	>アジ化鉛
	795	453	234

Q_{DSC} のみでは高感度物質の起爆薬としての性能を論ずることはできない。トリシネートやアジ化鉛は Q_{DSC} は小さいが着火した時には砲弾に爆発する。 Q_{DSC} が小さいのは密封セル内で爆発が起こって、発生した

熱がDSC装置にとり切れなかったためかも知れない。

SC-DSC曲線の最大勾配 $(dQ/dt)_{max}$ は下のような順序になった。

物質	KDNBF	>トリシネート
$(dQ/dt)_{max}$ (mW/min)	511	364

>テトラセン >アジ化鉛 >DDNP >DNBF
325 228 11 7

着火試験の結果からアジ化鉛やトリシネートはセル内で爆発している筈である。本装置では $(dQ/dt)_{max}$ >200mW/min以上のものは激しい分解をするものと見られる。但し、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルパレオニトリル)のようにDSCでは最大勾配は大きくないのに、圧力容器試験ではかなり激しい分解をするものもあるので、上の記述を一般化するためには更に試験が必要である。

4. 結 論

従来知られた4種の起爆薬及びKDNBFとDNBFに落球試験、着火性選試験及びSC-DSCを適用して、これらの試験が起爆薬の性質を持つ物質の安全評価及び性能の予備的評価に有効なことを示した。一方、テトラセンの打撃感度は落球試験では評価できないこと、起爆薬の着火性試験としては鉄-セリウム火花着火性試験より低エネルギーの試験法が必要なこと、SC-DSC試験の分解熱は起爆薬については必ずしも正しい値が得られないことが示唆された。

文 献

- 1) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社(1988)
- 2) R.J.Spear and W.P.Norris, Structure and Properties of the Potassium Hydroxide-Dinitrobenzen

- furoxan Adduct (KDNEF) and Related Explosive Salts", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 8, 85 (1983)
- 3) P.Drost, Ann., 307, 49 (1899)
- 4) W.J.Dixon and F.J.Massey.Jr., "Introduction to Statistical Analysis," McGraw Hill (1969)
- 5) 水島容二郎, 「火薬類の電気火花感度」, 工業火薬, 39, 124 (1978)
- 6) 工業火薬協会, 「工業火薬ハンドブック」, 共立出版, p.509 (1966)
- 7) R.Meyer, "Explosives", Verlag Chemie (1977)

Safety Assessment of High-Sensitive Materials (I)

Ignitability, Drop Ball and SC-DSC Tests of High-Sensitive Materials

by Hideo HATANO* Fuziroku YOSHIZAWA** Hideo YABASHI**
 Yuji WADA** Masamitsu TAMURA** Fumio HOSOYA*
 and Tadao YOSHIDA**

High-sensitive materials are important for making pyrotechnic products. These materials are very sensitive to outside stimuli and can easily cause accidents. Safety assessments must be performed to avoid accidents when dealing with new high-sensitive materials.

We have investigated the properties of lead azide, diazodinitrophenol, lead styphnate, tetracene, dinitrobenzofuroxan (DNBF) and potassium-dinitrobenzofuroxan (KDNEF) using the ignitability, the drop ball and the SC-DSC tests. The results are summarized as follows :

- 1) The sensitivity of tetracene cannot be evaluated with the drop ball test.
- 2) When testing primary explosives it is necessary to use a test which is more precise than the ignitability test used in this work.
- 3) Proper values for decomposition heat are not always obtained when testing primary explosives using the SC-DSC test.

(*Technology Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd. 1847, Osawa, Sugao, Akigawa-City, Tokyo 197.

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