

産業用爆破薬のSC-DSC測定

矢橋英郎*, 忝沢俊雄**, 和田有司*, 黄 東栄*
阿久津好明*, 田村昌三*, 吉田忠雄*

産業用爆破薬の性能試験の一環としてSC-DSC試験を行い伝爆性境界ラインと比較した。また、SC-DSCの測定結果から産業用爆破薬の不伝爆となる限界希釈率を推定した。

その結果、ANFO爆薬以外は伝爆性有りという推定が得られ、ANFO爆薬はSC-DSC試験で正しい伝爆性の評価ができない物質であることが分かった。

そこで、DSCセル中の反応がどのように進んでいるかを推定するためにREITP 2によって爆発熱の計算を行い、SC-DSCの試験の反応熱測定値と比較した。

その結果、計算値は測定値とほぼ等しいかまたは若干大きくなることが分かった。

1. はじめに

密封セル示差走査熱量測定(SC-DSC)法は、微量試料量で分解熱(Q_{DSC})および分解開始温度(T_{DSC})を測定でき、火薬類や不安定物質等の自己反応性物質の危険性のスクリーニング試験法として有用な方法である¹⁾²⁾。

筆者らの一部は先に、 Q_{DSC} および T_{DSC} を組み合わせることによって自己反応性物質の伝爆性の有無を推定できることを示し³⁾、更に伝爆性境界物質について検討を重ねた⁴⁾。また、別の報告では4つのDSCおよび示差熱分解(DTA)データについて比較を行い、装置間でかなりのデータのバラツキがあることがわかった⁵⁾。このバラツキの1つの原因は密封セルの漏れである。ここでは、最近、信頼性の高くなった日本化薬特製密封セルを使用して実験した。

SC-DSC試験は、1988年に改正された消防法第5類の危険物の判定試験に用いられることになった⁶⁾⁷⁾⁸⁾。消防法では、80%BPOおよび70%DNTが境界物質として採用されている。

火薬類取締法で規制される火薬類は消防法の適用を受けないことになった⁹⁾が、産業用爆破薬において、ダイナマイト類はニトログリセリンを基剤とし、TNT系粉状爆薬、アンモン爆薬は、ニトロ化合物を含有している。これらは第5類危険物を含有している。

カーリットは、過塩素酸塩を主とした爆薬、硝酸油剤爆薬、含水爆薬、エマルジョン爆薬は、硝酸塩を主とした爆薬であるが、ここでは産業用爆破薬の性能試験法の一環としてSC-DSC測定を行い伝爆性境界ラインと比較した。

2. 実験

2.1 試料

産業用爆破薬は次のものを用いた。3号桐ダイナマイト、2号椗ダイナマイト、3号特白梅ダイナマイト(以上A社製)、エマルジョン爆薬A、硝酸油剤爆薬(以上B社製)、含水爆薬A(C社製)、カーリットA、カーリットB(以上D社製)、含水爆薬B(E社製)、TNT系粉状爆薬(F社製)、およびアンモン爆薬(G社製)である。

2.2 測定装置と測定法

示差走査熱量測定装置は、島津製作所特製DT-40、SC-41型示差走査熱量計を用いた。 Q_{DSC} は、島津製作所特製のデータ処理プログラムを用いて日本電気特製パーソナルコンピュータPC9801で計算して求めた。計算に用いたDSCの装置定数Aは次の数値を用いた¹⁰⁾。

$$A = 3.62 \times 10^{-4} (B=0, C=0, D=1)$$

T_{DSC} は、DSC曲線のベースラインの2点を結ぶ直線と発熱ピークの最大勾配の延長線との交点から得られる温度でASTM E537¹¹⁾によるExtrapolated onset temperature(外挿分解開始温度)に相当するものである。

測定条件は次の通りである。

試料量: 約1mg

昇温速度: 10°C/min

1990年3月5日受理

*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 03-3812-2111 内線7293

**日本化薬特製化工品事業部

〒100 東京都千代田区丸の内 1-2-1

TEL 03-3212-4365

窒素ガス流量:40ml/min
 密封セル内の雰囲気:空気

3. 結果および考察

3.1 産業用爆破薬の伝爆性判定関数値

産業用爆破薬のSC-DSC測定結果を表1に示す。80% BPO及び70% DNTについては、 T_{DSC} は純物質の T_{DSC} とほとんど差がないこと、不活性物質によって希釈された物質の Q_{DSC} は純物質の Q_{DSC} にその濃度を乗じた値に等しいことが解っている¹²⁾純物質について測定を行った。これら測定値を $T_{DSC}-25$ の対数と Q_{DSC} の対数にプロットしたのが図1である。本実験における伝爆性判定関数(EP関数)の式は次のようになった。

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.60 \cdot \log (T_{DSC} - 25) - 1.26 \quad (1)$$

硝安油剤爆薬を除いた産業用爆破薬は6号雷管1本で起爆され伝爆する。硝安油剤爆薬においてもブースター起爆により伝爆する。SC-DSCによるEP関数値は硝安油剤爆薬の-0.10を除いて全て正の値となり、筆者らの一部が提案した方法に従えば伝爆性有りと判定された。但しこの方法は粉状の化合物について適用されたもので、産業用爆破薬のような混合物に適用できるかどうかは未だ未検討である。EP関数値の大きいものは、3号桐ダイナマイト0.45、カーリットAの0.44、2号匭ダイナマイトの0.40等である。3号特白梅ダイナマイトはその成分に食塩が含有されているので3号桐ダイナマイト、2号桐匭ダイナマイトに比べ低い値となっている。含水爆薬A及びB、エマ

ルション爆薬のようにその成分に水を含有しているものはそれぞれ0.12、0.11、0.15と従来の爆薬に比べ低い値となっている。カーリットB、TNT系粉状爆薬、アンモン爆薬はこれらの中間の値となっている。

硝安油剤爆薬は硝酸アンモニウムと軽油の混合物である。硝酸アンモニウムの自体が爆発性を有するが、EP関数値は負であり、EP関数値による伝爆性の評価が適価でない物質である。また、硝酸アンモニウムと硝安油剤爆薬を比較すると Q_{DSC} はそれほど大きく違わない。これはDSCセル内の分解では硝酸アンモニウムが分解した時に軽油と反応しないことが考えられる。その理由の一つとして硝酸アンモニウム分解時に軽油が酸化してしまう可能性があげられる。そこで、ピンホールセルを用いた硝安油剤爆薬と硝酸アンモニウムのDSC測定を行った。その結果を図2に示す。

常圧ピンホールセルを用いたときの発熱量は、硝酸アンモニウム225 cal/g及び硝安油剤爆薬83.0 cal/gで密封セルを用いた硝酸アンモニウムの分解熱401 cal/gよりともに少ない。これはピンホールセルでは硝酸アンモニウムが一部発熱分解せずに蒸発することを示している。硝安油剤爆薬では硝酸アンモニウム単独より更に発熱量が小さい。これは沸点範囲200~350℃の軽油の蒸発が硝酸アンモニウムの蒸発を促進しているものと思われる。硝安油剤爆薬のREITP 2による爆発熱計算値は900 cal/gである。しかし、 Q_{DSC} は401 cal/gなので、DSCのセル中では軽油はかなり蒸発して凝縮相での硝酸アンモニウムとの反応にあまり

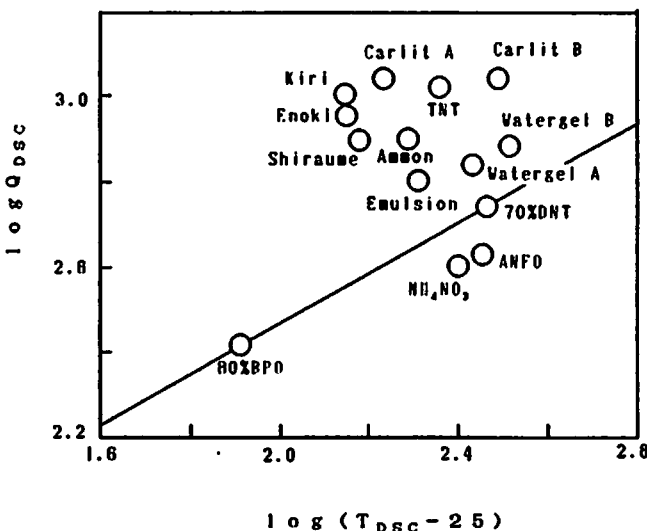


Fig. 1 Plot of $\log Q_{DSC}$ VS. $\log (T_{DSC} - 25)$ for commercial blasting explosives

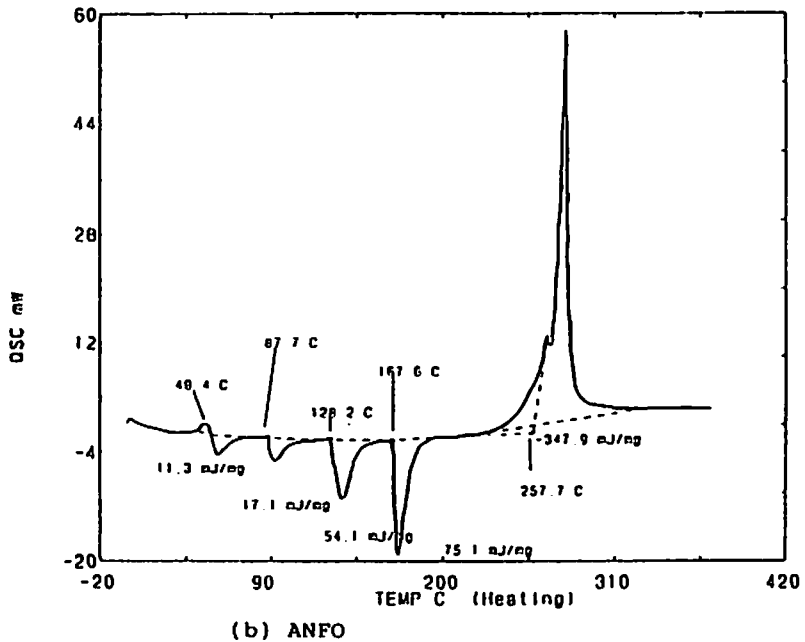
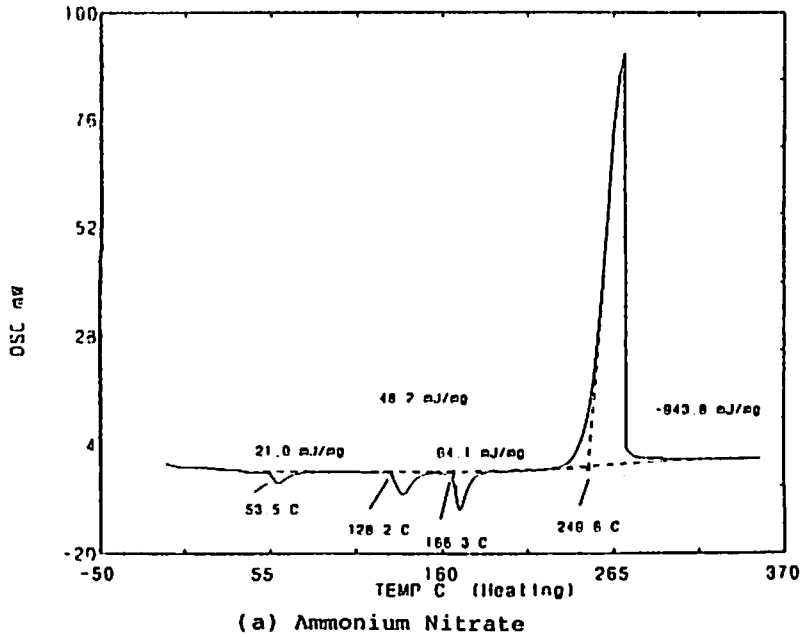


Fig. 2 DSC curves for ammonium nitrate and ANFO explosive using pinhole cells.

関与していないものと思われる。

含水爆薬のエマルジョン爆薬の場合も、DSC中では硝酸アンモニウムと他成分との反応が完全に行われないうちに Q_{DSC} が小さくなっている可能性が高い。

3.2 50/60鉄管試験で不伝爆となる希釈率の期待値

爆発物は不活性希釈剤で希釈していくと伝爆しなくなる。この伝爆性の有無の判定は、爆ごう性物質の場合にはBAM 50/60鉄管試験¹²⁾で行うことができる。粉状化合物の場合にはSC-DSCの測定結果から50/60鉄管試験の予測が可能なが示されている³⁾ので、ここでは産業用爆破薬を不爆とする限界希釈率の推定

Table 1 Results of SC-DSC Test for Commercial Explosives

Sample	T _{DSC} (°C)	Q _{DSC} (cal/g)	log(T-25 _{DSC})	log Q _{DSC}	EP _{VALUE}	Q _{crit} /Q _{DSC}
80%BPO	107 107	334×0.8 313×0.8	1.91	2.41	...	
70%DNT	315 316	795×0.7 761×0.7	2.46	2.74	...	
No.3 Kiri D.	164 165	1005 981	2.15	3.00	0.45	0.35
No.2 Enoki D.	167 166	886 882	2.15	2.95	0.40	0.40
No.3 Toku Shiraume D.	176 176	831 773	2.18	2.90	0.33	0.47
Emulsion Expl. A	227 228	612 638	2.31	2.80	0.15	0.71
ANFO Expl.	305 307	411 442	2.45	2.63	-0.10	
Watergel Expl. A	295 296	724 675	2.43	2.84	0.12	0.76
Watergel Expl. B	344 346	751 761	2.51	2.88	0.11	0.78
Carlit A	192 193	1105 1095	2.23	3.04	0.44	0.36
Carlit B	328 334	1074 1117	2.49	3.04	0.29	0.51
TNT Powder Expl.	256 254	1039 1044	2.36	3.02	0.34	0.46
Ammon Expl.	210 226	800 806	2.29	2.90	0.27	0.54
Ammonium Nitrate	278 280	409 393	2.40	2.60	0.18	0.66

を試みた。この限界ではEP関数値=0となる。このときの分解熱をQ_{crit}とすると式(1)から、

$$\log Q_{crit} \log(T_{crit}-25) - 1.26 = 0 \quad (2)$$

が導かれる。(1)から(2)をひくと、T_{DSC}-T_{crit}なので

$$EP = \log(Q_{DSC}/Q_{crit}) \quad (3)$$

が得られる。

したがって、不伝爆の時の希釈物中の産業用爆破薬の含有率は、

$$Q_{crit}/Q_{DSC} = 10^{-EP} \quad (4)$$

となる。

この計算結果を表1に示した。

この推定が正しいかどうかは50/60鉄管試験を行わないとわからない。もし、正しければ爆破薬のような混合物でもSC-DSCを用いて爆発性の有無の推定ができることになる。

3.3 産業用爆破薬のDSC分解熱(Q_{DSC})とREITP 2爆発熱(Q_{REITP2})との比較

REITP 2による爆発熱計算値(Q_{REITP2})は酸素バラ

Table 2 Calculated Heat of Explosion of Commercial Explosives by REITP2

Sample	Q_{REITP2} (cal/g)
No.3 Kiri D.	1000
No.2 Enoki D.	810
No.3 Toku Shiraume D.	770
Emulsion Expl. A	780
ANFO Expl.	900
Watergel Expl. A	930
Watergel Expl. B	1010
Carlit A	1280
Carlit B	1070
TNT Power Expl.	1170
Ammon Expl.	1020
Ammonium nitrate	385

ンスが0以上のものについては実測値とかなりよい一致を示すことが知られている¹²⁾。産業用爆破薬は酸素バランスがほぼ0になるように設計されており、REITP2計算値は実際の爆発熱に近い値を示すことが期待されている。

混合物、特に酸化剤-可燃物系混合物のDSC分解熱(Q_{DSC})と爆発熱との関係は、DSCセル内で反応性混合物がどのような反応をするかに関して興味もたれる。

産業用爆破薬の Q_{REITP2} を表2に示した。組成データは火薬ハンドブック¹³⁾記載の値の平均値を採った。生成熱はJ. D. Cox¹⁴⁾及びR. Meyer¹⁵⁾の文献から採用した。硝酸アンモニウムのREITP2計算値は350 cal/gであるが、これは2つの転移による吸熱と溶解による吸熱及び分解による発熱の和である。 Q_{DSC} は分解による発熱だけを測定しているため、それに合わせるためSC-DSCによる吸熱測定値(35 cal/g)を補正して385 cal/gとした。これは実測値401 cal/gと非常に近い。したがって硝酸アンモニウムは密封セル

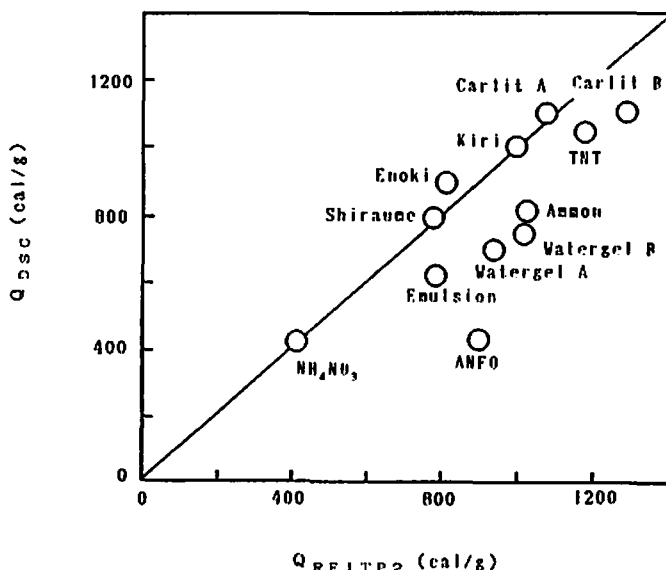
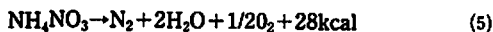


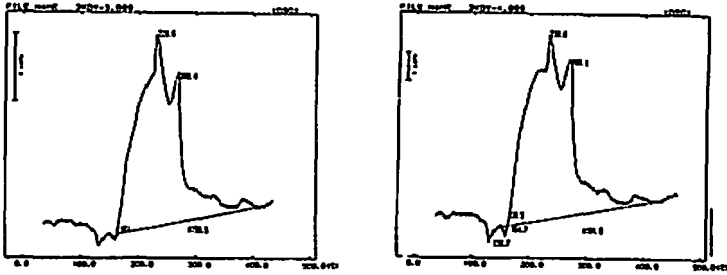
Fig. 3 Plot of Q_{DSC} VS. Q_{REITP2} for blasting explosives and ammonium nitrate

DSC中では下記の式にしたがって分解しているとみられる。

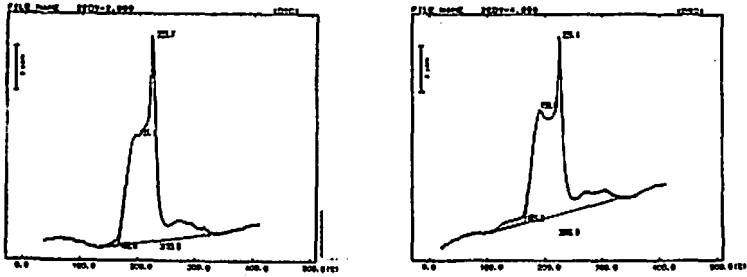


Q_{DSC} を Q_{REITP2} に対してプロットしたのが図3である。これらの爆発物はDSCセル内の反応に関して2つに大別できると考えられる。1つはDSCセル内

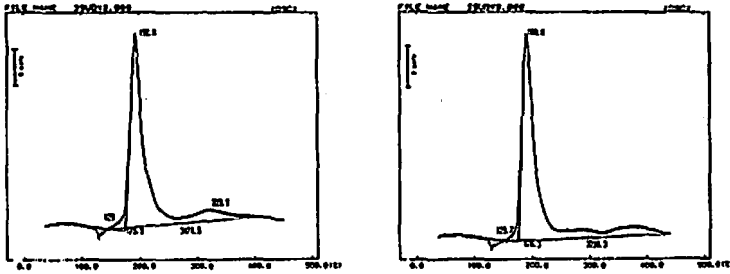
で爆発反応の場合と同じ完全酸化反応(N_2 , N_2O , CO_2 生成)が起こっているものである。硝酸アンモニウム、ダイナマイト類および一部の過塩素酸塩爆薬がこの例である。ダイナマイトの Q_{DSC} が計算値に近いのは成分の1つであるニトログリセリンが比較的低温で分解して、その中間生成物が他の可燃物成分である



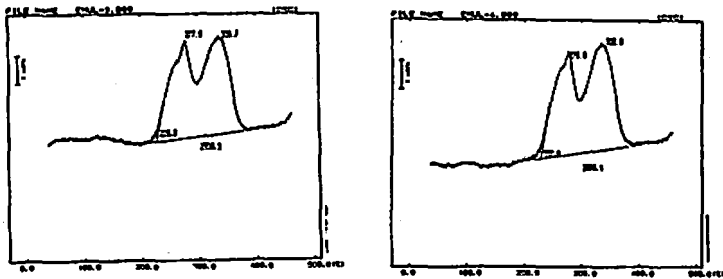
(a) No.3 Kiri Dynamite



(b) No.2 Enoki Dynamite

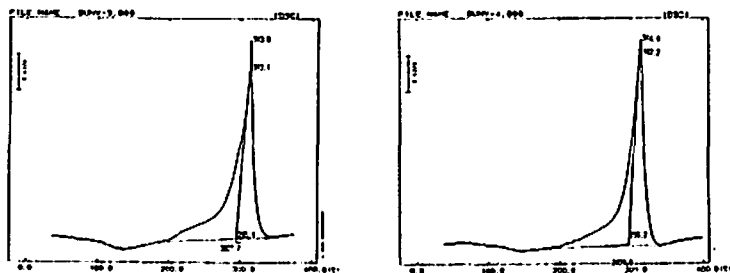


(c) No.3 Toku Shiraume Dynamite

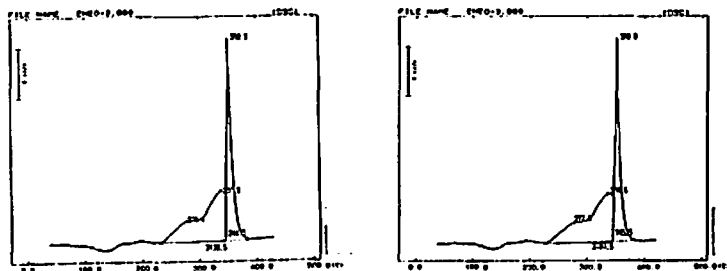


(d) Emulsion explosive

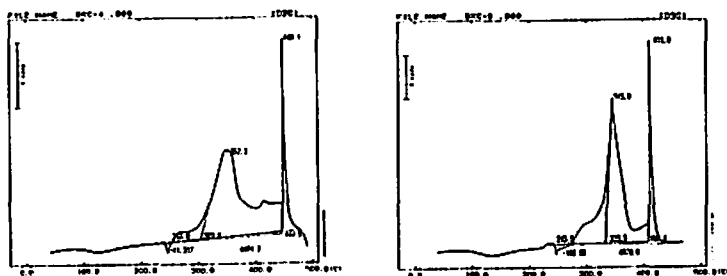
Fig. 4(i) DSC curves for explosives using sealed cell



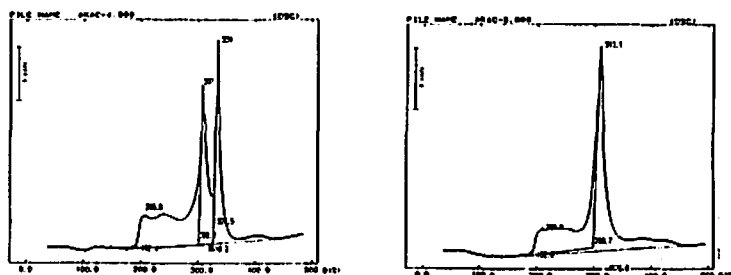
(c) Water gel explosive A



(d) Water gel explosive B

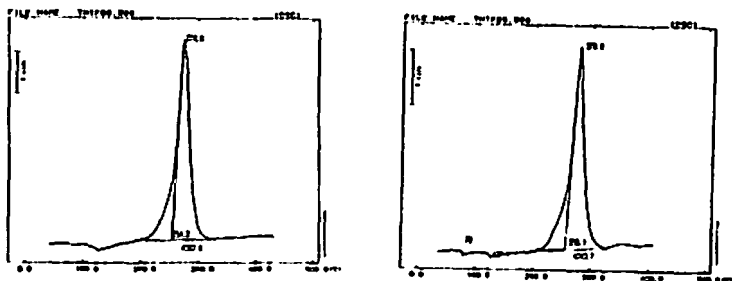


(g) Kuro Carlit

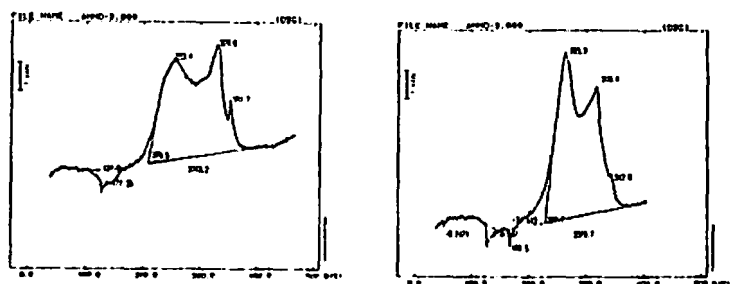


(h) Akatsuki Carlit

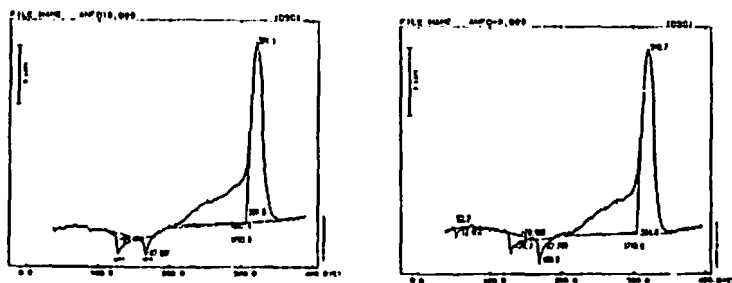
Fig. 4(2) DSC curves for explosives using sealed cell



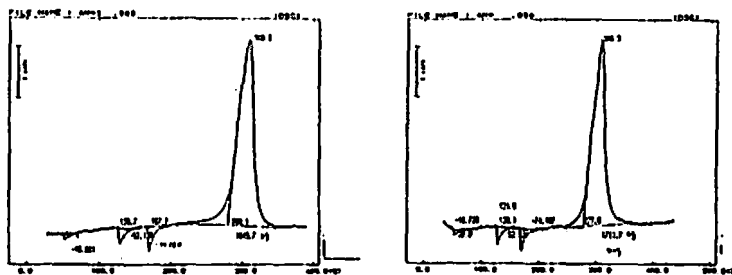
(i) TNT powder explosive



(j) Ammon explosive



(k) AN-FO explosive



(l) Ammonium Nitrate

Fig. 4(3) DSC curves for explosives using sealed cell

でんぶんや本粉，ニトロ化合物等を活性化して，硝酸アンモニウムによる完全酸化を促進しているためである。

もう一つのグループは $Q_{DSC} < Q_{REITP2}$ のもので粉状爆薬類，硝安油剤爆薬などがこれに属する。これらはDSC分解開始温度の範囲では成分同士の完全な酸化還元反応が起こらずDSCセル内で発生し測定系に捕捉されるエネルギーが爆発で放出されるエネルギーに比べて小さいものと思われる。これは硝安油剤爆薬において特に著しい。

3.4 産業用爆薬のSC-DSC曲線の形状

産業用爆薬のSC-DSC曲線を図4に示した。それぞれ特徴を持った形状を持っており，その特徴から定性的に爆薬の種類を見分けることも可能である。しかし，これらの詳細な解析は今後の課題である。

4. まとめ

産業用爆薬のSC-DSC及びREITP2による爆発熱の計算を行った。SC-DSCの分解熱測定から産業用爆薬の限界伝荷積率を推定した。この推定が正しいかどうかは50/60鉄管試験などの実際の伝爆性試験を行って確かめる必要がある。

また，酸素バランスが0に近いある種の混合物についてはREITP2の計算によってDSCの測定値に近い反応熱を得られることが分かった。こうした計算法はDSCセル中の反応を推定する手がかりとする事ができる。

文 献

- 1) 吉田忠雄編者，「化学薬品の安全」，大成出版社（1982）
- 2) 吉田忠雄，田村昌三編者，「反応性化学物質と火工品の安全」，大成出版社（1988）
- 3) 吉田忠雄，吉沢三千六，伊藤 葵，松永猛裕，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（第1報）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，48，311（1987）
- 4) 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，「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測（第3報），伝爆性境界物質」，工業火薬，49，168（1988）
- 5) 伊藤 葵，吉沢二千六，渡辺正俊，金子良昭，森崎 繁，田村昌三，吉田忠雄，「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測（第2報），複数のDSCおよびDTAデータの比較検討」，工業火薬，49，47（1988）
- 6) 法律第55号，消防法の一部を改正する法律，昭和63年5月24日・官報号外第61号
- 7) 政令第358号・危険物の規制に関する政令等の一部を改正する政令，昭和63年12月27日・官報号外第179号
- 8) 自治省令第1号・危険物の試験及び性状に関する省令，平成元年2月17日・官報号外第21号
- 9) 自治省令第1号，「危険物の規制に関する規則等の一部を改正する省令」，平成2年2月5日，官報第294号
- 10) 委沢俊雄，社内報告書「平成元年4月度東大吉田研における研究概況」
- 11) ASTM，"Standard Test Method for ASSESING THE THERMAL STABILITY OF CHEMICALS BY METHODS DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS"，ASTM E 537-84（1984）
- 12) 長井和俊，吉田忠雄，「火薬類の爆発熱計算」，工業火薬，38，85（1977）
- 13) 工業火薬協会編，「火薬ハンドブック」，共立出版（1987）
- 14) J. D. Cox and G. Pilcher，"Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds"，Academic Press，London（1970）
- 15) R. Meyer，"Explosives"，Verlag Chemie（1977）

The Measurement for Commercial Explosives with SC-DSC Test

by Hideo YABASHI*, Toshio MATSUZAWA**, Yuji WADA*
Dong-Rong HWANG*Yoshiaki AKUTSU*, Masamitsu TAMURA*
and Tadao YOSHIDA*

We carried out the SC-DSC test for commercial explosives as a part of performance tests of them and compared these data with a critical detonation line. From the results of the SC-DSC test we estimated the dilution limit of commercial blasting explosives for no-detonation propagation.

As a result, all samples but ANFO explosive were shown to have detonation propagation possibilities by the SC-DSC method. The detonability of ANFO explosive can not be evaluated by the SC-DSC test because its two components will not react with each other completely in the DSC cell.

Then, we calculated the heats of explosion of the explosives by the REITP2 to estimate the explosion heats of the explosives and compared them with the reaction heats by the SC-DSC.

Some calculated explosion heats of the explosives were similar to the DSC reaction heats (Q_{DSC}) and others heats were larger than Q_{DSC} probably because of the incomplete reaction in SC-DSC cell.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University.
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Explosives & Catalysts Division, Nippon Kayaku co., Ltd., 1-2-1
Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan)