

感度理論及び感度評価法の提案

三宅淳巳*, 小川輝繁*, 福山郁生*

化学物質の爆発危険性評価には、多面的な検討が必要である。

ここでは、新美の提案した感度理論に基づき、感度に影響を及ぼす因子の内、活性化エネルギーと爆発熱を用いたパラメータ q/W_A により爆発性物質の分類、評価を行なった。

次に種々の物質に対して実施した感度試験の結果と、この評価法との比較を行ない、両者の相関及び評価法の妥当性について検討したところ、良好な相関関係が得られた。

1. 緒言

化学物質の爆発感度はさまざまな因子が多数複雑に関与しており、その評価には多面的な検討が必要である。

感度は、爆発性物質を分解、発火あるいは爆発させるのに要する、外部から加えられる限界エネルギーの大きさとして表わすことができる¹⁾。しかし感度は種々の因子に依存しており、その評価は実状に即した適切なものでなければならない。

爆発危険性を純粋なる理論計算によって推定、予測することは有効な手法であるが、現時点では問題点も多い。それは、これらの計算においては、爆発危険性評価のパラメータとして主に分解反応熱を用いており、分解のしやすさというものを考慮していないためと考えられる。

そこで種々の実験によって得られた諸データや物性値を用いて理論的に危険性を把握することができれば、これは爆発危険性評価のみならず、爆発現象や爆発機構の解明に大きく役立つものと思われる。

ここでは、新美²⁾によって提案された感度に関する理論的考察を発展させ、感度に影響を及ぼす因子の内、活性化エネルギーに着目し、活性化エネルギーと爆発熱を用いたパラメータにより、爆発性物質の分類、評価を行なった。

次に、種々の物質に対して行なった感度試験の結果とこの評価法の比較を行ない、両者の相関及び評価法の妥当性について検討した。

2. 感度理論に基づく評価法

2.1 感度理論式²⁾

昭和59年8月7日受理

*横浜国立大学工学部安全工学科
〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156
TEL 045-335-1451 内線 2878

化学反応論によると、1分子が分解するためにはその内部エネルギーが一定の臨界値以上に高められることが必要であり、この様なエネルギー臨界値を活性化エネルギーという。この値は分子のもつ平均エネルギーに比べると遙かに大きいものである。

もし最初から分子が一定量のエネルギーを保有するならば、外部から与えてこれを活性化するのに必要なエネルギーはそれだけ少なくて済むわけであり、この分子の保有するエネルギーと外部からこれに与えられるエネルギーの和が活性化エネルギーよりも大きければ、分子は分解し得るはずである。

爆発性物質では、その分子塊の内、一部が何等かの手段により分解し、これと同時に隣接した多数の分子が活性化されてそこに爆発的分解が生じられ、それ以後は連鎖反応によって全体が爆発してしまうものと考えられる。この様な隣り合った多数個の分子は爆発中心を形成するものであり、ここではその数を N とする。

さて、ある温度 T にある爆発性物質1分子の有するエネルギーを E とすると、これは次式で表わされる。

$$E = \frac{1}{N_A} \int_0^T C_V dT \quad (1)$$

但し N_A : アボガドロ数 T : 絶対温度

C_V : 定容比熱

このエネルギーと活性化エネルギーとは、同種類のエネルギーである。

ある温度 T にある分子のもつ平均エネルギーを E 、活性化エネルギーを E_A とすると、この分子を活性化するのに必要なエネルギーは $(E_A - E)$ となる。従ってこの分子塊の起爆に必要なエネルギーは、 $N(E_A - E)$ である。

いま爆発性物質に外部から A なるエネルギーが加えられ、その内の $1/s$ だけが試料内の爆発中心の形成に有効に消費されると考える。このとき、 A が次式を満

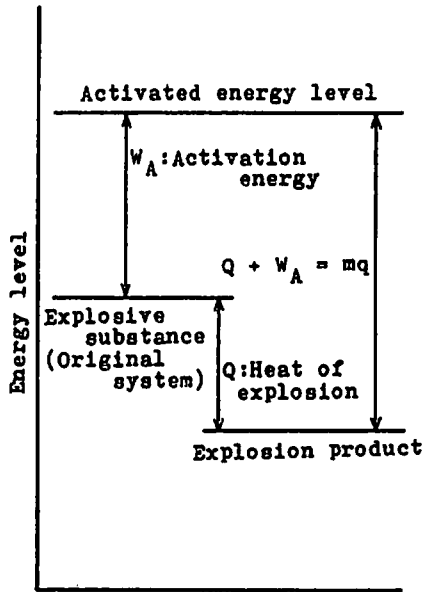


Fig. 1 Energy level diagram

足するときには試料の起爆が起こり、それ未満のときには起爆に至らないことになる。

$$A/s = N(E_A - E) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \therefore A &= sN(E_A - E) \\ &= sN \left(E_A - \frac{1}{N_A} \right) \int_0^T C_v dT \end{aligned} \quad (3)$$

ここで

$$\begin{cases} n = N/N_A \\ W_A = N_A \cdot E_A \\ W = N_A \cdot E \end{cases} \quad (4)$$

とおけば

$$A = sn(W_A - W) \quad (5)$$

となり、これが起爆の臨界条件となる。

(2)式の右辺において、 E_A は物質の分子構造によって決まるものであるから温度には無関係である。 s は試料の物理的条件、試験条件によって決まり、一定の温度範囲では温度によって変化しないとみなすことができる。 N は物質の分子のエネルギー的性質、分子構造的性質によって決まり、本質的には相当広い温度範囲に亘って一定と考えられる。よって(2)式の右辺の項の内、温度によって変化するのは E のみである。故に同一試料について各温度で感度試験を行なって A を実測すれば E は(1)式から知られるから、試験温度に相応する A と E の値を用いて(2)式からその試料に対する s 、 N 、 E_A を算出することができる。

以上が感度の理論式である。これによって、外部か

ら加えられる限界のエネルギー量、即ち感度が、物理的因子 s と化学的因子 $n(W_A - W)$ の積で表わされることがわかる。

2.2 活性化エネルギーと爆発熱を用いた感度評価パラメータ²⁾³⁾

爆発性物質が分解したときに放出されるエネルギーについて考えてみる。

爆発性物質が起爆されたときに分解生成物1molが有するエネルギー q は、爆発の際の活性化エネルギー W_A 、爆発熱 Q 及び生成物のモル数 m を用いて以下の線に表わすことができる。

$$q = \frac{W_A + Q}{m} \quad (6)$$

分子の活性化エネルギーはその安定性を示す1つの尺度であって、活性化エネルギーの値の大きい程安定性も大きいと考えられる。爆発性物質の活性化エネルギーは非爆発性物質の1分子反応の活性化エネルギーと同等であり、爆発性物質の分子そのものは必ずしも不安定ではない。しかし爆発性物質ではその一局部で起爆されるときには全体が爆発してしまい、系としては不安定である。これは一局部の爆発の際に遊離されるエネルギーが充分大きく、これに隣接する充分多数個の分子が同時に活性化されるためであると考えられる。隣接した多数分子を活性化するのは、最初に起爆された分子層の分解生成物に他ならないから、これが爆発の連鎖反応における活性中心を形成するのである。

この連鎖反応においては、連鎖の伝播及び分岐の確率は q/W_A の値の大きい程大であると考えられる。換言すれば、この値の大きい程、一度起爆された爆発が物質内を伝播して行き易い、即ち爆発性が大であると旨えるのである。

新美は、以上の考察に基づき、落種感度試験を行なって種々の温度における臨界爆点を求め、これから試料に加えられたエネルギー A 及び活性化エネルギー W を算出し、Table 1の結果を得た。

我々は、火薬類を含む種々の爆発性物質について、活性化エネルギーと爆発熱の文献値²⁾³⁾より q/W_A 値を算出してTable 2の結果を得た。Table 2の q/W_A 値の大きさにより、これらの物質は大体4種類に分類されることがわかる。即ち、

(i) $q/W_A \sim 1.5$

アジ化銅、雷承等の起爆薬類、及びニトログリセリン、ニトログリコール等の最も鋭感な物質

(ii) $q/W_A \sim 1.0$

テトリル、PETN等の伝爆薬類、及びニトロセルロース等の高感度物質

(iii) $q/W_A \sim 0.85$

TNT, ピクリン酸, RDX, HMX 等の一般火薬類

(iv) $q/W_A \sim 0.5$

硝酸アンモニウム, 過塩素酸アンモニウム, 2, 4-ジニトロトルエン等の火薬類に属さない物質や比較的鈍感な物質

3. 単一値による爆発危険性評価^{6) 7)}

前節のパラメータによる評価の妥当性を検討するために, 実際の感度試験による評価値との比較を行なった。

感度試験としては, BAMのDr. Treumann等によって提案された単一値による感度評価法を基にして, これを鈍感な物質にも適用できる様に多少手直したものである。

評価に用いた試験及び配点を Table 3 に示す。感度を熱感度, 機械的エネルギー感度, 爆轟衝撃感度の3つに分け, 各感度に100点を与え, 合計300点満点で危険性を判定するものである。即ち, 各感度評価値をそれぞれ K_{th} , K_m , K_d とすると, 総合評価値 G は

$$G = K_{th} + K_m + K_d \quad (7)$$

となる。また, 各感度値が50点を越える場合には, G 値に T, M あるいは D の指標を付すものとする。

種々の物質について実施した感度試験結果の評価値を Table 4 に示す。これらの内, 硝酸アンモニウム (AN), 過塩素酸アンモニウム (AP), 2, 4-ジニトロトルエン (DNT), トリニトロトルエン (TNT), ニトロセルロース (NC) の5種類の物質について q/W_A 値と各感度評価値を示したものが Table 5 である。ま

たこれらの関係を図示したものが Fig. 2, Fig. 3 である。

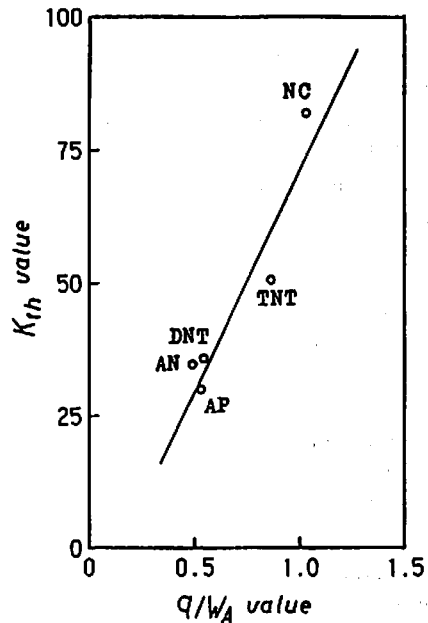


Fig. 2 Relation between K_{th} value and q/W_A value.

これらを見ると, q/W_A 値と熱感度評価値 K_{th} 値, 総合評価値 G 値との間には, 非常に良好な直線関係が認められる。

これら試験値との比較により, q/W_A 値による評価

Table 1 Evaluation of explosive characteristics by Dr. Niimi.²⁾

Sample	Mol. weight	Heat of explosion Q (kcal/mol)	Activation energy W_A (kcal/mol)	Total product m (mol)	$q = \frac{Q+W_A}{m}$	q/W_A
Trinitrobenzene	213	179	42.0	9.0	24.6	0.58
2, 4, 6- Trinitrotoluene	227	187	45.4	11.0	21.1	0.47
2, 3, 4- Trinitrotoluene	227	194	40.1	11.0	21.0	0.52
Picric acid	229	173	70.5	9.0	27.1	0.38
Trinitroaniline	228	189	48.5	10.0	23.7	0.49
Trinitrobenzoic acid	257	163	54.7	10.0	21.8	0.40
Trinitroresorcine	245	167	47.6	9.0	23.8	0.50
Tetryl	287	259	45.0	12.0	25.3	0.56
Tetranitrobenzene	258	298	35.1	9.0	37.0	1.06
Hexogen	222	280	30.9	9.0	34.5	1.12
PETN	316	465	36.3	11.0	45.6	1.26
Mercury fulminate	285	102	8.32	4.0	27.6	3.31

Table 2 Evaluation of explosive characteristics.

Sample	Mol. weight	Heat of formation -E _o (kcal/mol)	Activation* energy W _A (kcal/mol)	Heat of** explosion Q (kcal/mol)	Total product m (mol)	$q = \frac{Q + W_A}{m}$	q/W _A
Ammonium nitrate	80.0	87.3	40.5	28.3	3.5	19.7	0.49
Ammonium perchlorate	117.5	70.7	32.0	40.7	4.25	17.1	0.53
2,4-Dinitrotoluene	182.1	16.3	39.9	192.2	11.0	21.7	0.54
Ethyl nitrate	91.0	45.5	39.9	76.0	5.0	23.2	0.58
Trinitrobenzoic acid	257.1	96.3	54.7***	276.9	10.0	33.2	0.61
Trinitroresorcine	245.1	125.0	47.6***	265.8	9.0	34.8	0.73
Octogen (HMX)	296.2	-17.9	52.7	435.4	12.0	40.7	0.77
Picric acid	229.1	51.7	44.0	289.1	9.0	37.0	0.84
Trinitrobenzene	213.1	8.5	42.0***	280.1	9.0	35.8	0.85
Frinitrotoluene	227.1	14.2	34.0	289.4	11.0	29.4	0.86
Hexogen (RDX)	222.1	-16.9	47.5	329.2	9.0	41.9	0.88
Tetryl	287.1	-8.1	38.0	402.6	12.0	36.7	0.97
Trinitroaniline	228.1	27.0	30.4	274.2	10.0	30.5	1.00
PETN	316.1	127.2	47.0	474.2	11.0	47.4	1.01
Nitrocellulose (N: 13%)	67.4	41.3	43.0	76.0	2.675	44.5	1.03
Ethylene dinitramin	150.1	24.7	30.5	193.7	7.0	32.0	1.05
Silver azide	149.9	-68.9	40.0	68.7	2.5	43.5	1.09
Nitroglycerine	227.1	89.0	42.6	330.5	7.25	51.5	1.22
Mercury fulminate	284.6	-65.4	32.0	157.8	4.0	47.5	1.48
Nitroglycol	152.1	58.3	35.0	236.3	5.0	54.3	1.55
Cupric azide	211.1	-140.4	26.5	140.4	4.0	41.7	1.57

*: T. Urbanski. "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon, Oxford, (1967)

** : K. Tanaka, "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed by K-H-T Equation of State", National Chemical Laboratory for Industry, Japan. (1983)

***: M. Niimi, J. of Ordnance and Explosives Society, Japan, 32, 396, (1938)

Table 3 Tests and maximum points in this evaluation method.

Sensitivity	Test	Max. point	
Sensitivity against thermal action	Ignition temperature (Krupp's method)	20	
	Ignitability	Cerium-iron sparks	5
		Black powder fuse	5
		Small gas flame	10
		Red hot iron rod	10
	Combustion time in a red hot iron pot	20	
Pressure vessel test	30		
Sensitivity against mechanical action	Friction test (JIS K-4810)	50	
	Drop hammer test (JIS K-4810)	50	
Sensitivity against detonation impact	Steel tube detonation impact test 22mm tube, 200mm length, blasting cap No. 6	100	

Table 4 Assessment values for the sensitivity of various substances.

Sample	Thermal							Mechanical		Deto. Tube	K_{th}	K_m	K_d	G
	Ign.	Ce-Fe	Fuse	Gas	Rod	Dish	P. V.	Fric.	Hum.					
Ammonium nitrate (powdered)	7	0	0	0	10	18	0	0	39	80	35	39	80	154 ^D
Ammonium perchlorate	7	0	0	4	4	15	0	0	33	60	30	33	60	123 ^D
2, 4-Dinitrotoluene	6	0	0	0	0	13	17	20	0	80	36	20	80	136 ^D
Trinitrotoluene	7	0	0	4	0	15	25	15	8	100	51	23	100	174 ^T ^D
Nitrocellulose (N : 13%)	14	0	5	10	10	18	25	0	38	80	82	38	80	200 ^T ^D
p-Nitrophenol Na	9	0	2	10	10	19	30	0	30	0	80	30	0	110 ^T
2-Amino-4-nitrophenol Na	11	0	5	10	10	18	30	0	45	0	84	45	0	129 ^T
Benzoyl peroxide	17	0	0	10	10	20	25	0	30	30	82	30	30	142 ^T
m-Dinitrophenol	3	0	0	4	0	13	0	27	0	100	20	27	100	147 ^D
2, 4-Dinitrophenol	3	0	0	0	4	13	6	10	45	80	26	55	80	161 ^{MD}
Urea nitrate	7	0	0	4	4	16	3	16	20	100	34	36	100	170 ^D

Table 5 Relation between q/W_A value and assessment values.

Sample	q/W_A value	K_{10} value	K_m value	K_d value	G value
Ammonium nitrate	0.49	35	39	80	154 ^D
Ammonium perchlorate	0.53	30	33	60	123 ^D
2, 4-Dinitrotoluene	0.54	36	20	80	136 ^D
Trinitrotoluene	0.86	51	23	100	174 ^{TD}
Nitrocellulose (N: 13%)	1.03	82	38	80	200 ^{TD}

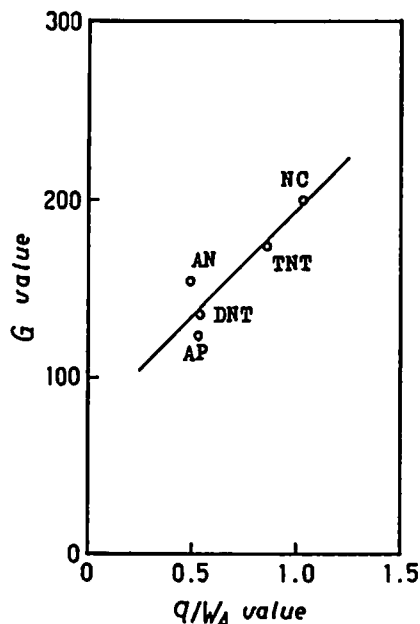


Fig. 3 Relation between G value and q/W_A value.

法は妥当なものであることがわかる。

4. 考 察

q/W_A の値の意味についてはさきに述べた通りであるが、(6)式に基づいて変形すると、

$$\frac{q}{W_A} = \frac{W_A + Q}{m \cdot W_A} \\ = \frac{Q}{m \cdot W_A} + \frac{1}{m} \quad (8)$$

の様になるから、 Q の大きい程又は m の小さい程あるいは W_A の小さい程 q/W_A の値は大きくなる。即ち爆発性の大きい火薬類は、 W_A は非爆発性物質のそれと大差ないことから、 Q が大きいか又は m が小さいものと考えられる。

一方物質の爆発性について実験によらず熱化学的な1次予測を行なうものとして、ASTM で開発された

化学熱力学とエネルギー放出の評価プログラムに CHETAH がある。Table 2 で示した物質について CHETAH を用いて危険性を評価したところ、硝酸アンモニウムと過塩素酸アンモニウムを除くすべての物質で、3種類の判定基準とも危険性大という結果になった。これは、Table 2 に示した物質は分解反応熱即ち Q が大であることによるものと考えられる。尚、CHETAH では、評価に必要な生成熱の値が充分でないこと、立体障害や環ひずみの寄与が不明瞭であること、分解反応条件についての予測能力が無いことなどの問題点があるが⁸⁾、本報で示した評価法に比べ最大の相違点として、評価のパラメータとして主に分解反応熱を用いており、分解のしやすさというものを考慮していないということが挙げられる。従って CHETAH によって得られる値は外的刺激に対する感度というよりはむしろ一旦分解した際に外部に対して為す仕事効果即ち威力の評価に近いものと考えられる。このことは、高感度物質である過酸化ベンゾイルが CHETAH によると危険性が中間あるいは小と判定されることから推定されることである。

5. 結 言

従来は、爆発性物質の感度についてはせいぜい相互間の比較値しか知り得なかったわけであるが、感度理論及びこれに基づくパラメータの提案により、感度が物理化学の意味をもつ値で定量的に変わることが可能になった。

また、活性化エネルギーと爆発熱を用いたパラメータ： q/W_A による評価は、実際の感度試験結果と良好な相関関係が認められた。

(謝 辞)

本論文作成において、CHETAH による計算を行なうにあたり御協力頂いた旭化成工業株式会社安全環境総括本部森平学氏に感謝いたします。

また、財団法人火薬技術奨励会の援助によりこの研究を行なうことができました。厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 岡崎一正, 安全工学, 5, 178, (1966)
- 2) 新美政義, 火兵学会誌, 32, 396, (1938)
- 3) 新美政義, 火兵学会誌, 30, 106, (1936)
- 4) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" Vol. 1~3, (1965), Pergamon Press.
- 5) K. Tanaka, "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Kihara-Hikita-Tanaka Equation of State." (1983), National Chemical Laboratory for Industry.
- 6) 小川輝繁, 堀山郁生, 大谷次郎, 八木昇, 清水茂雄, 工業火薬, 41, 345, (1980)
- 7) I. Fukuyama, T. Ogawa and A. Miyake, BULL. ETIN OF THE FACULTY OF ENGINEERING, YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY, 33, 59, (1984)
- 8) 吉田忠雄, 「化学薬品の安全」, P. 71 (1982), 大成出版社

A Proposal of Explosion Sensitivity Theory
and Evaluating of Explosive Substances.

by Atsumi MIYAKE*, Terushige OGAWA* and Ikuo FUKUYAMA*

Explosion sensitivity has many-sided factors. Its evaluating theory and test method has never been established. We propose an explosion sensitivity theory for explosive substances and also tested hazardous nature of these substances by an evaluating method.

According to the chemical kinetic theory, decomposition of one molecule necessitate to obtain more energy than its boundary internal energy : $(W_A - W)$. The following equation shows the boundary condition of explosive substance for decomposition

$$A/s = N(W_A - W)$$

When one mole of explosive substances is initiated, the energy of one mole of explosion product is as follows.

$$q = \frac{Q + W_A}{m}$$

Now we propose q/W_A as a parameter of explosion sensitivity, and classified explosive substances into four ranks.

For the purpose of evaluating the hazardous nature, Dr. Treumann et al. of BAM proposed a method, in which the results of various kinds of sensitivity tests were rated by marks and the degree of hazard was represented by a single value in which all of the said results were incorporated. Based on this method, for the purpose of grasping the approximate levels and characteristics of explosive substances, an evaluation method for rather simple process has been developed.

In conclusion, both theoretical and experimental values are good mutual relation.

(*Department of Safety Engineering, Yokohama National University : 156 Tokiwadai, Hodogayaku, Yokohama, Japan)