



れぞれ正確に40mmとした。通常、硝安系の爆薬のイオンギャップ試験ではその吸湿性のために電気導通の不具合を起こしやすい。本実験では応答速度を高く保ちつつ現象前の導通をさけるため、イオンギャップ電極間をビニール被覆でおおい、応答を速めるため被覆に通気孔を設けた。

## 2. 4 落つい感度試験

火薬学会規格<sup>7)</sup>の落つい感度試験(1)に従って、ANA(1)、ANA(2)およびANFOそれぞれに対して試験を行った。

## 2. 5 摩擦感度試験

火薬学会規格<sup>7)</sup>の摩擦感度試験に従って、ANA(1)、ANA(2)およびANFOそれぞれに対して試験を行った。試料はすべてプリル硝安を基材とするので、それぞれの粒度は大きい、純粋に現状の形態に対する摩擦感度を把握するため、すり潰す等の前処理は行わないで試験を行った。

## 2. 6 静電気感度試験

静電気感度試験装置は固定電極装置を使用し、上部電極は高力黄銅の先端が直径3mmの球状電極、下部電極は高力黄銅の平板電極である。下部電極に厚さ0.5mm、幅20mm×20mmのテフロンシートの中央部に直径4mmの穴を開けた平板をおき、試料を開口部に入れる。試料部に針でピンホールを開けたマイラータープをピンホールが試料の中心になるように貼り付ける。試験方式は解放方式である。ハイトゲージの目

盛りで、放電間隔を0.1~1mmに合わせ所定の放電エネルギーを放電する。湿度の影響を除くために、試験室内は調湿空調装置で室温23℃前後、相対湿度50%以下に調整する。電気回路は、火薬学会規格<sup>7)</sup>の静電気感度試験に従っている。ANA(1)、ANA(2)およびANFOそれぞれについて1水準に対し10回ずつ試験を繰り返した。

## 2. 7 圧力容器試験

火薬学会規格<sup>7)</sup>の圧力容器試験に準じて、ANA(1)、ANA(2)およびANFOそれぞれについてオリフィス孔径1mmと9mmで試験を2回ずつ繰り返した。

## 2. 8 示差走査熱量測定(DSC)

熱分析は理学電機(株)製の示差熱分析-熱重量測定装置TAS-100型を用い、空気中で試料量3mg、昇温速度10℃/min、SUS製の密閉した試料容器(外径5mm、高さ5mm)を用いて行った。測定した試料は、ANA(1)、ANA(2)、ANFOおよびプリル硝安である。ANA(1)、ANA(2)については、それぞれプリル硝安とアルコールの質量比を変えて測定した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 雷管起爆感度試験

ANA(1)62.8g±0.2g(容積76.0cm<sup>3</sup>、装填密度0.83g/cm<sup>3</sup>)について3回試験を行い、いずれも2級判定で完爆した。ANA(2)62.4g±0.4g(装填密度0.82g/cm<sup>3</sup>)について3回試験を行い、いずれも2級判定

Table 1 Result of detonation velocity test

Mixtures or explosives	Charge density (g/cm <sup>3</sup> )	Detonation velocity: section 1 (km/s)	Average (km/s)	Detonation velocity: section 2 (km/s)	Average (km/s)
ANA(1)	0.84	2.94	3.08 ±0.10	3.10	3.13 ±0.05
ANA(1)	0.84	—		3.05	
ANA(1)	0.84	3.13		3.18	
ANA(1)	0.86	3.18		3.18	
ANA(2)	0.84	—	3.02 ±0.02	3.28	3.27 ±0.04
ANA(2)	0.85	2.99		3.23	
ANA(2)	0.85	3.03		3.23	
ANA(2)	0.84	—		3.28	
ANA(2)	0.85	3.03		3.33	
ANFO <sup>9)</sup>	0.75	2.82*			
ANFO <sup>9)</sup>	0.87	2.98*			

\*Literature (Measurement points were not reported.)

で完爆した。大久保らは<sup>9)</sup>ANFO爆薬は鉄管等強い外筒に入ると完爆するが、紙筒等弱い外筒に入れた場合完爆は困難であると報告している。今回ANAについて、紙筒での実験は行ってないが鉄管を用いた試験ではANFOと同様の結果が得られた。

### 3. 2 爆速試験(イオンギャップ法)

本実験では、爆轟波が3箇所におかれたイオンギャップを通過する時間差から爆速を求めた。測定箇所を雷管側から区間1、区間2とする。Table 1に実験結果を示す。ANFOの爆速の文献値<sup>9)</sup>も並記した。ANA(1)の場合、装填密度 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ で区間1:  $3.08 \pm 0.10\text{km}/\text{s}$ 、区間2:  $3.13 \pm 0.05\text{km}/\text{s}$ である。ANA(2)の場合、装填密度 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ で区間1:  $3.02 \pm 0.02\text{km}/\text{s}$ 、区間2:  $3.27 \pm 0.04\text{km}/\text{s}$ である。区間2と区間1の爆速を比較すると、ANA(1)で約1%、ANA(2)で約8%、区間2のほうが爆速が大きい。これはANAの場合、区間2でまだ定常爆速に達していないことが示唆されANAの定常爆速はもう少し大きいことが予想される。伊藤らによればANFOの鋼管爆速は、鋼管の内径 $35.7\text{mm}$ 、装填密度 $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ 、ブースタとしてペントライト(PETN50% : TNT50%) 20gを用い、6号電気雷管起爆で $2.98\text{km}/\text{s}$ である<sup>9)</sup>。本実験では、ブースタは使用しておらず、しかも装填密度もこの値よりも2~3%低いにも関わらず、測定されたANA(1)、ANA(2)の爆速はこの文献値を5~10%上回った。

一方、テトリルブースタ(質量 $31.0\text{g}$ 、圧填密度 $1.42\text{g}/\text{cm}^3$ )を用いて火薬学会規格<sup>7)</sup>に従い、ANA(1)、ANA(2)およびANFOそれぞれについてイオンギャップ法で爆速を測定した。イオンギャップ2箇所の間隔は正確に $80\text{mm}$ とした。1回ずつのデータであるが、爆速は装填密度 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ で、それぞれ $3.39\text{km}/\text{s}$ 、 $3.45\text{km}/\text{s}$ および $3.28\text{km}/\text{s}$ である。爆速 $6.679\text{km}/\text{s}$ <sup>10)</sup>のブースタを用いているため、爆速の絶対値は6号電気雷管だけで起爆した場合よりそれぞれ大きく、ANA(1)、ANA(2)の爆速はANFOの爆速を3~5%上回った。これらの結果から、ANA混合物が既存の産業爆薬以上の性能を有する可能性が高く有用であることが示唆された。

### 3. 3 落つい感度試験

ANA(1)、ANA(2)ともにANFOと同様、それぞれ $50\text{cm}$ で6回とも発火せず、最も鈍い8級と判定された。大久保ら<sup>8)</sup>も、ANFOは非常に鈍感で一般爆薬に比して取り扱い上安全であると報告しているが、ANAについても同様であった。

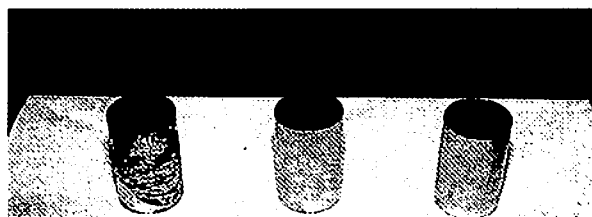


Fig. 1 Test vessels after pressure vessel tests

### 3. 4 摩擦感度試験

ANA(1)、ANA(2)ともにANFOと同様、それぞれ $36\text{kgf}$ で6回とも発火せず、最も鈍い7級と判定された。大久保ら<sup>8)</sup>も、ANFOは非常に鈍感であると報告しておりANAも同様であることが確かめられた。

### 3. 5 静電気感度試験

ANA(1)、ANA(2)ともにANFOと同様、それぞれ $200\text{mJ}$ で10回とも発火せず、静電気感度も非常に鈍いことが確認された。

### 3. 6 圧力容器試験

ANA(1)、ANA(2)ともにANFOと同様、それぞれオリフィス孔径 $1\text{mm}$ および $9\text{mm}$ で連続2回とも破裂板は破裂しなかった。Fig. 1に試験後の試験容器を示す。ANAの試験容器はANFOの試験容器より非常にきれいであり、後ガスはANAのほうがANFOより優れていることが示唆される。

### 3. 7 示差走査熱量測定(DSC)

#### 3. 7. 1 ANA(1):メチルアルコール系

Fig. 2にANFO、プリル硝安、Fig. 3にANA(1)および、Fig. 4にANA(2)のDSC曲線をそれぞれ示す。硝安には融点を含め3つの転移点が存在するが、融点を除いた2つの転移点はANA(1)、ANA(2)ともにプリル硝安およびANFOと同じであり、分解開始温度を含め文献値<sup>11)</sup>とよく一致している。

Table 2にDSC曲線から読みとった各特性値を示す。プリル硝安-メチルアルコール系(ANA(1))でメチルアルコールの組成が約7%以上になると2つの転移点が観測されるにも関わらず、融点だけが消失する。しかしながらメチルアルコールの組成が約7%以下の場合、もしくはメチルアルコールの組成が約7%以上のものでも試料をすり潰して測定すると融点は観測されプリル硝安と同等な値となる。すなわち、メチルアルコールの組成が約7%以上で初めて融点消失し、プリル硝安を用いた場合においてのみ起こる特有な現象である。従って、この特異な反応が開始される

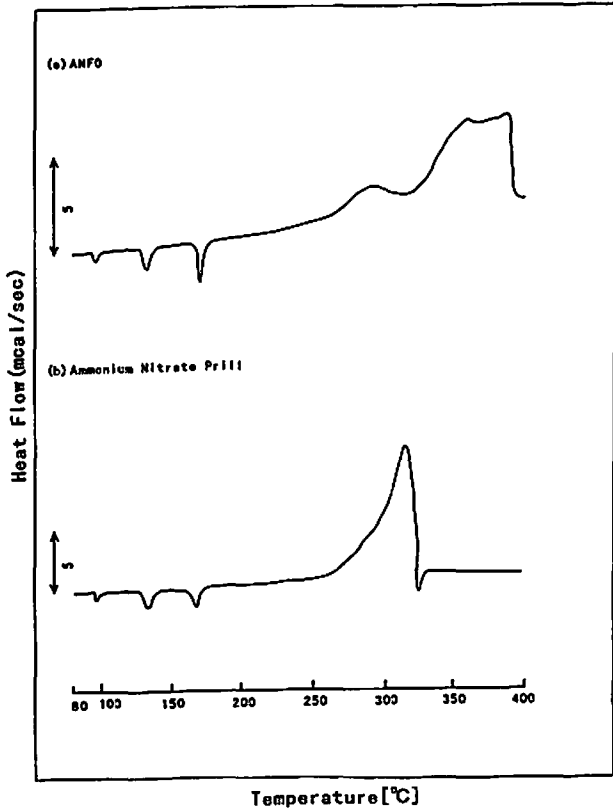


Fig 2 DSC curves of ANFO and ammonium nitrate prills (Sample cell: SUS closed pan, Heating rate: 10°C/min)

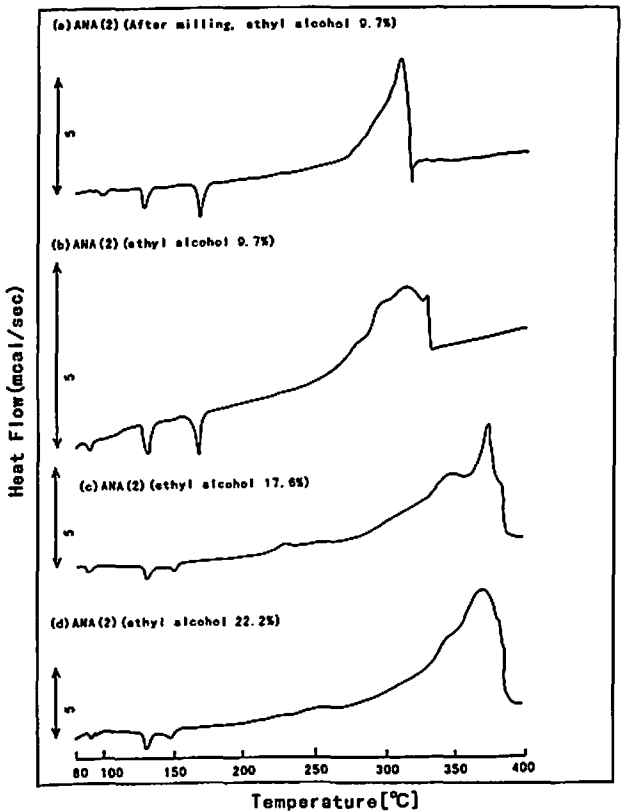


Fig 4 DSC curves of ammonium nitrate prills-ethyl alcohol mixtures (Sample cell: SUS closed pan, Heating rate: 10°C/min)

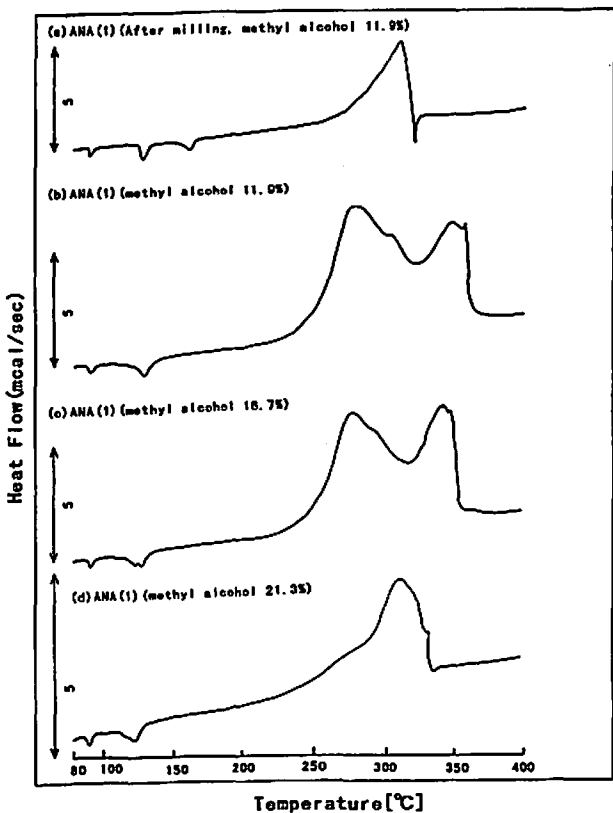


Fig 3 DSC curves of ammonium nitrate prills-methyl alcohol mixtures (Sample cell: SUS closed pan, Heating rate: 10°C/min)

際の初期反応過程において、原因となる基本的な分子間の反応が存在する可能性が考えられる。さらに、融点が消失している事から、この混合物の凝縮相での反応が従来の硝安系の化合物の反応と大きく異なっている可能性も示唆している。

この様な極めて興味深い実験結果をふまえて、現在主に分子軌道法の立場からANA(1)の初期反応過程の詳細を明らかにする研究を進行中である。

### 3. 7. 2 ANA(2) : エチルアルコール系

ANA(2)では融点は観測されてプリル硝安と同等な値となる。プリル硝安-エチルアルコール系(ANA(2))でエチルアルコールの組成が約17%以上になると融点の吸熱曲線は消失はしないが、それに相当すべき第3の吸熱を示す温度が150°C付近にシフトし、その変化量も減少する。現段階で結論をくだすことはできないが、この低温側にシフトした第3の吸熱信号は、転移点と考えられるが、第2番目のピークに相当する分解反応が枝分かれしたものであることを否定する根拠もない。ANA(2)を発射薬として使用した場合、粉状硝安と比較してプリル硝安を用いた場合のみエチルアルコール添加の効果が表れ、弾の出口速度は極大値をとる<sup>3)</sup>。この現象はプリル硝安のもつ吸着率に起因

Table 2 Characteristic values from DSC curve of ammonium nitrate prills-alcohol mixtures

Sample	Composition AN:Alcohol (Alcohol%)	Transition point °C[K]				Melting point °C[K]		Decomposition start temperature °C[K]		Decomposition peak temperature °C[K]	
AN (Literature <sup>11)</sup> )		84.2	(357.4)	125.2	(398.4)	169.6	(442.8)	約210	(483.2)		
Ammonium Nitrate Prill		91.7	(364.9)	126.5	(399.7)	161.9	(435.1)	209.5	(482.7)	315.5	(588.7)
ANFO		92.9	(366.1)	127.2	(400.4)	168.3	(441.5)	224.3	(497.5)	290.3(First point)	(563.5)
ANA (1)	14 : 0.6 (4.1%)	91.1	(364.3)	126.4	(399.6)	159.1	(432.3)	249.1	(522.3)	277.5(First point)	(550.7)
ANA (1)	14 : 1.1 (7.3%)	89.7	(362.9)	124.4	(397.6)	disappearance		214.3	(487.5)	275.8(First point)	(549.0)
ANA (1) (after milling)	14 : 1.9 (11.9%)	90.3	(363.5)	125.9	(399.1)	159.1	(432.3)	237.9	(511.1)	310.3	(583.5)
ANA (1)	14 : 1.9 (11.9%)	89.1	(362.3)	125.5	(398.7)	disappearance		191.6	(464.8)	277.8(First point)	(551.0)
ANA (1)	14 : 2.8 (16.7%)	89.5	(362.7)	124.8	(398.0)	disappearance		209.0	(482.2)	278.8(First point)	(552.0)
ANA (1)	14 : 3.8 (21.3%)	90.3	(363.5)	122.3	(395.5)	disappearance		199.1	(472.3)	312.6	(585.8)
ANA (2) (after milling)	14 : 1.5 (9.7%)	96.2	(369.4)	126.3	(399.5)	166.7	(439.9)	206.9	(480.1)	308.9	(582.1)
ANA (2)	14 : 1.5 (9.7%)	87.0	(360.2)	126.3	(399.5)	163.5	(436.7)	215.1	(488.3)	315.1	(588.3)
ANA (2)	14 : 3.0 (17.6%)	87.1	(360.3)	127.1	(400.3)	147.9(weak)	(421.1)	203.5	(476.7)	230.7(First point)	(503.9)
ANA (2)	14 : 4.0 (22.2%)	89.1	(362.3)	126.9	(400.1)	145.0(weak)	(418.2)	201.2	(474.4)	371.3	(644.5)

することが大きいと考えられる。プリル硝安は、その製造過程からも、多孔状であり、完全な結晶構造からは大きく異なっていると考えられる。従って、その構造は格子欠陥等を多く有する分子間のパッキングに基づく構造からなるものと考えられ、結晶表面の状態も大きく異なることが推定される。また、DSCの解析結果より考察されるアルコール添加の際の粉状硝安とプリル硝安の違いによる初期反応経路の差もその一因であると考えられる。さらに最近、エネルギー物質の結晶中の空孔について理論的研究<sup>12), 13)</sup>が行われており、我々も注目している。

メチルアルコール系との反応性及び反応経路の違いについての検討も併せて、これら興味深い特異な現象に関しては、分子軌道法による量子化学的な計算等を含めて、更なる研究を要する。

### 3. 7. 3 考 察

プリル硝安では、約210℃で分解を開始し約330℃で分解し水と酸化二窒素を生じる( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ )。ANFOおよびプリル硝安-アルコール系では、分解開始温度はほぼ同じであるが分解ピークが2つに分かれることがしばしば観測された。これは上記の分解反応以外の反応( $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ やアルコールとの反応等)が起こっている可能性を示すものと考えられる。

今後、反応分解生成物の時間に依存した測定等による、更なる検討が必要であろう。

## 4. 結 論

プリル硝安を用いたANA混合物が、ANFO以上の

爆速を示す一方、感度特性についてはほぼANFOと同様であることを実験的に明らかにした。DSC試験結果の更なる考察や、アルコールの揮発に対する保存性の確認試験等を含めた、実用化を目指した更なる実験が今後必要である。

## 文 献

- 1) 社団法人火薬学会編, 「エネルギー物質ハンドブック」, p. 27 (1999), 共立出版
- 2) A. Sasoh, T. Ogawa and K. Takayama, *Shock Waves*, 9, 291 (1999)
- 3) A. Sasoh, K. Takayama, K. Ikuta, N. Nagayasu and S. Ohtsubo, *AIAA paper* 99-2917 (1999)
- 4) S. A. Felix, *Braz. patent* 9302573 (1995)
- 5) J. R. Post, *US patent* 3930910 (1976)
- 6) R. B. Clay, *US patent* 4294633 (1981)
- 7) 社団法人火薬学会編, 「火薬学会規格 (IV) (感度試験方法)」, (1996), 社団法人火薬学会
- 8) 大久保正一郎, 水島容二郎, *工業火薬協会誌*, 25 (2), p.85 (1964)
- 9) 伊藤功一, 大森正義, 筒井央, *工業火薬協会誌*, 29 (4), p.269 (1968)
- 10) 田中克己, 「爆薬の爆轟特性解析」, 化学技術研究所, p.107 (1983)
- 11) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典 4」, p.772 (1989), 共立出版
- 12) J. Simons, *J. Phys. Chem. B*, 103, 8650 (1999)
- 13) M. M. Kuklja and A. B. Kunz, *J. Phys. Chem. B*, 103, 8427 (1999)

## Explosive characteristics of ammonium nitrate prill-alcohol(ANA) mixture

Nobuo NAGAYASU\*, Yuji KOHNO\*, Shinobu OHTSUBO\*, Kazunari IKUTA\*\*  
Akihiro SASOH\*\*\* and Kazuyoshi TAKAYAMA\*\*\*

Explosive characteristics of ammonium nitrate prill-alcohol(ANA) mixture were experimentally investigated. It adopted methyl alcohol or ethyl alcohol as the alcohol at a mixing ratio to ammonium nitrate prill for the oxygen balance condition. It was experimentally validated that this mixture showed a detonation velocity exceeding that of ANFO while its sensitivities were at the same level as of ANFO.

(\* Chuugoku Kayaku Co., Ltd., 5-1-1 Koyou, Etajima-cho, Aki-gun, Hiroshima 737-2121, JAPAN

\*\*The Japan Steel Works, Ltd., 1-1-2 Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0006, JAPAN

\*\*\*Shock Wave Research Center, Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, JAPAN)