

有機過酸化物・ニトロ化物の鉄管試験

水島容二郎・田中 幸雄*

1. はしがき

不安定性化合物の感度測定法の一つに鉄管中に充填し一端で起爆し、試料が爆発するか、伝爆するかを検する鉄管試験があり実用されている^{1)~6)}。本法の特徴は他の感度試験法すなわち落錘感度試験法、発火点試験法、摩擦感度試験に比して試料の量が100倍~1,000倍の100g程度を用いるので現実の取扱量により近く、本法の結果は実際の信頼できる。

元来本法は爆薬よりも鈍感な物質に適用すべきものでその取扱保安上の目安にすることができる。今回代表的有機過酸化物と低ニトロ化合物等について実験する機会を得たので報告する。

2. 試験

大久保の法¹⁾と全く同じ、およびプースター鼠のみを変更した方法でFig.1に示すように鉄管(鋼管) JIS G-3452 SGP 25A (黒管) に装填し所定の方法で起爆させる。その後管の膨脹、開裂、寸断、破片重量、残葉量、燃焼、溶解の有無を観察、測定し試料が(A)起爆されなかつたか、(B)部分的に爆轟また爆燃したか、あるいは完全に伝爆したかを判定する。

(A)の場合は不活性試料(タルク、食塩、流動パラフィン)を対照として用いたときと同程度の変化を鉄管に発生したことであり、(B)の場合はより大きな変化を示したことによって決めることとする。(B)項中の爆燃の概念は明確なものでないので、これがどの程度の機械的破壊を来すべきかは判つきりしていない。しかしながらとにかく鉄管に明らかな変化が1回でも発生したときは完爆の場合と同一のカテゴリー(B)に含まれることにする。これは不安定性物質取扱保安の観点より妥当である。

次に(A)と(B)を区別をするときに中間状態が出現して判定に苦しむことが起り得るのは他の感度試験法と同様である。判定には残存鉄管長、鉄管の膨脹程度、開裂の有無、長さ、破片の大きさ、数、残葉の有無、煙、爆音等を観測し不活性試料の場合と差を検するわけである。このとき同一爆発を少くも3回以上繰返すのが望ましい。所が不活性試料の場合との差

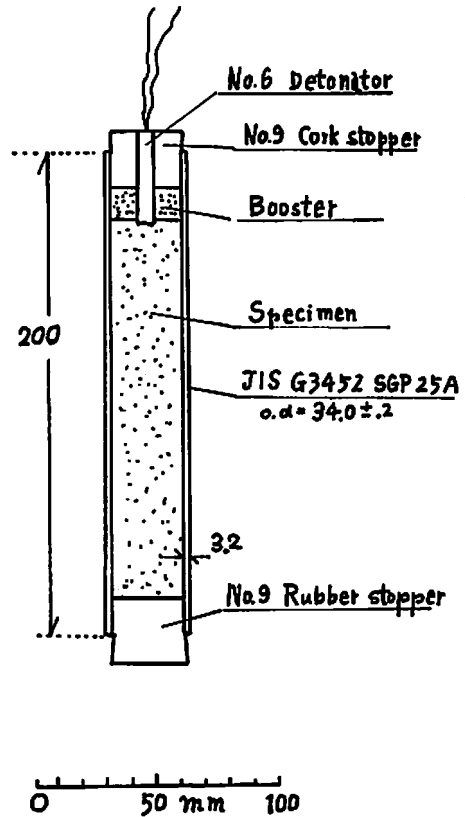


Fig. 1 Cross section of the tube

Table 1 Initiator charge

Initiator	Charge (g)	Ratio
Detonator (No.6)	0.4*	1
Detonator (No.6) RDX 2g	0.4+2.0=2.4	6
Detonator (No.6) RDX 10g	0.4+10.0=10.4	26

* JIS K 4807 (1968)

が、この3回の間の差に近いときは判定が困難になる。このときは判定者によって結果の異なることがあつても止むを得ない。落錘試験の場合も同様のことが起つている。

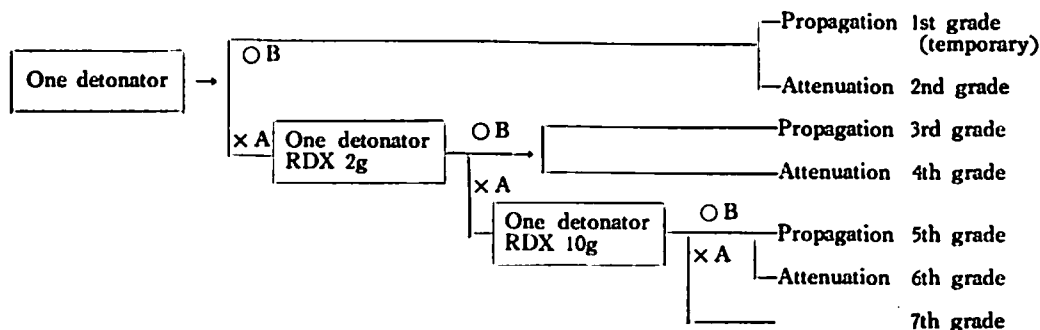
昭和45年4月23日受理

* 神奈川県平塚市新宿85 東京工業試験所第7部

本来この種の試験結果は統計的のものであるから正確には統計学的に処理することが必要で、たとえば up and down 法⁷⁾がある。しかしこの方法は多数(100回)の実験回数を必要とし実際的でないので、実験を容易にするためブースター薬量を大幅に変化させ同一爆発を3回繰返した。(Table 1) 実験精度は悪

くなるが現在の目的には十分であろう。最大ブースター量は10gとしたが、より多量を必要とする鈍感な試料の実験では本実験の呼称時パイプよりも太いものが必要である⁸⁾が試みなかつた。

システムを次に示す。



ここでは番号の若い程不安定性で危険度が大きいことになっている。1-3-5あるいは2-4-6の間には問題はないが、2-3, 4-5の間では順序に考察の余地がある。起爆は起り易くても伝爆しないならば被害の回数は多くても、小事故に止まる。

その一方起爆は起り難くても、一度起れば伝爆して終い、従つて大薬量が爆発することになるので、被害回数は少なくとも、大きい事故となる。どちらが経済

的、心理的に統計として影響が大きいかは放出エネルギーの大小、工場自動化の程度、取扱所の立地条件、法規的および社会的条件も考慮して決まることである。これらの条件は一義的に決められないのでここでは1~7級のように示したわけである。

工業用ダイナマイトは仮称1級、鋳造TNTは仮称3級に属する。実験実施の順序としては必ずしも上表の矢印の順に行なう必要はない。その場合「B」が異

Table 2 Chemical formula and purity

Name	Water (%)	Purity calc. from active oxygen (%)	Structural formula
Benzoyl peroxide	K. F. method can not be applied.	99.0	
Methylethylketone-peroxide* (55% solution)	"	98.1	
Lauroyl peroxide	"	98.7	$C_{11}H_{23}-CO-O-O-CO-C_{11}H_{23}$
Dinitrosopenta-methylenetetramine	0.5	—	
Dinitronaphthalen*	0.2	—	
Dinitrotoluene*	0.1	—	

* Samples used were commercial products which contained many isomers.

** An example of formula is given.

なったブースター量で同様に得られたときは severe の方向に結果を採るべきで、このように決めておけば実験順序が変わっても差支えない。

本実験に用いた試料の水分をカールフィッシャ法、有効酸素分をヨード滴定法で定量した結果を Table 2 に構造式と共に示す。ただし構造式は代表的なものを探った。異性体は大抵の場合、多量に混在していると考えてよい。

3. 結果と検討

結果を Table 3, 4 に示す。等級を Table 5 に示す。本成績に仮称が付してあるのは本法の感度表示法が従来ないからである。

起爆の判定は前述の通りであるが、鉄管の太さ、材質、熱処理が異なれば起爆状況が変わり、感度表示値も従って変わってくることは十分予想できる。また伝爆の有無は管全長に変形が起つたか否かであるから、非定常的伝爆の場合管長によつて伝爆についての測定結果が左右されることは十分考えられる。しかしこの試験は実用的に限界を求める試験であるから一応試験の仕様を決定しておかねばならない。厳密な意味での爆轟、爆燃、燃焼、伝爆等の有無を鉄管破壊の状況のみから判定することは必ずしも容易でない。現実的にはこの試験の仕様に従つて起爆、伝爆を逆に定義することになる。

この非論理性は落植感度試験、摩擦感度試験における爆否の判定にも同様に伴うものである。

爆薬について起爆性、伝爆性が装填比重、粒度、温度によつて影響されることは周知である。本試験の試料についても恐らく同様であろう。ジニトロペンタメチレンテトラミンとジニトロナフタリンにつき30%の装填比重の差で試みたが、影響は認めなかつた (Table 3)。一つにはブースター薬量の各段階の差が大きいために隠蔽されたのであろう。ブースターに RDX (ヘキソゲン) を用いたのは大久保²⁾に従つたので、PETN, Tet でも同じ結果を示すであろう。

試料の粒度については検討していない。試料はメーカーより送付されたものをそのまま用いた。ただしジニトロトルオールは鋳造物であつたので、粉碎した。

温度が高ければ起爆伝爆共に容易になると考えるのが普通である。これについて検討するために常温 (10~15°C) で実験した (Table 4) 外、-20°C に24時間以上、および40°C に12時間以上保存し、使用直前に1本宛取出して手早く起爆部 (雷管と RDX) をとりつけた。

試料はラウリル酸過酸化物とジニトロナフタリンのみである。Table 4 に示すように差が認められた。こ

の程度の温度差では大差を示さないが、発火点近くでは当然さらに鋭感になるだろうから、燃焼中では加熱が甚しく鋭感であろう。

このことは一般的に言えることである。

低温の実験の際には鉄 (銅) が脆性破壊しやすいために、不活性試料 (タルク, Table 3, 4) を用いたとき破壊程度が常温と低温で甚しく異なっていることが判る。低温の破片は延びが少なく、厚いままで開裂している。温度差によつて破壊強度が甚しく異なるのでダミー (不活性試料) を用いた対照試験は必ず実施する必要がある。

ダミー (不活性試料) に何を採用すべきかについては特に実験を行なわなかつた。試験すべき試料と物理的性質 (硬度、空隙率、粒度等) が等しいものが理想的であろう。しかし Initiator 量が大幅の段階差をとればあまり神経質になることもない。

十分感度のよい爆薬では爆轟状態が定常的に成立し、反応進行中の伝熱、物質の拡散を無視して比較的簡単な数学的解析ができていますが、この実験のように非定常爆轟または爆燃が起つていると思われる場合の計算は極めて複雑で厳密には殆んど不可能である。

原理的には分解熱と損失熱のバランスがとれず不安定になり圧力蓄積により、衝撃波の生成になつて行く経過の中途の状態と思われる。薬種によつては、例えばジニトロペンタメチレンテトラミンのように鉄管が完全に小さな破片になつたことは完全爆轟しているとしてよいので、このような場合は従来の爆轟理論で処理できるであろう。

そうでない場合でも物質の逃散がなく、熱損失のみならば Frank-Kamenetsky, Rice³⁾ 流の計算が適用できる。物質の逃散が伴う場合は取扱が困難になる。ここではこの議論に立ち入らない。

次に鉄管破壊の面より内圧を検討する。材料力学の教科書に従つて薄肉円筒の内圧による破壊の式は⁹⁾

$$p = \frac{2\sigma t}{d}$$

p は内圧, d は直径 (3.2 cm), t は肉厚 (0.32 cm), σ は引張り応力で JIS G 3452 の 30kg/mm² の最低規格値を入れると、 $p=600$ kg/cm² となる。なおこれまでの経験で同一規格の管でも、購入の度に同じブースターによる破壊の状況は大きく変動することを知つたので、引張り破壊強度に相当の差があると想像される。

一方、材料強度は静荷重と衝撃荷重では異なり、安全に設計する立場で4倍を要する¹⁰⁾としている。破壊の面から見ると必ずしも4倍でないかも知れない。文

Table 3 Initiation and propagation at room temperature (10~15°C)

Sample	Weight (g)	Initiator	Result	Observation
NaCl	128	One detonator RDX 2g	×(No)	Expansion of the tube at the circumference near the end: 34 mm ϕ (original diameter) to 39 mm ϕ
"	118	"	×	The same as the above, the diameter (38.0 mm ϕ) after initiation
Paraffin	90	One detonator RDX 2g	×	The same as the above, the diameter (36.5 mm ϕ)
Talc	75	One detonator RDX 10g	×	The half of the tube in length was split into five flaps of 70 mm length. The ends of the flaps were connected to the original tube which did not show any change.
Benzoyl peroxide	65	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 34.5 mm ϕ . No material was found inside the tube.
"	"	"	×	The same as the above.
"	"	"	×	The same as the above.
"	"	One detonator RDX 2g	×	Expansion of the tube was found at both the ends. Diameters of them were 40 mm ϕ and 38.5 mm ϕ .
"	"	"	○((.o)	One flap (length:80 mm) was split from the tube.
"	"	"	○	Ninety percents of the tube in length was widely opened in a fan shape.
Methylethylketone-peroxide 55% Dimethyl phthalate 45% (Liquid)	100	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 36.5 mm ϕ . No material found inside the tube.
"	"	"	×	The same as the above
"	"	"	×	The same as the above
"	"	One detonator RDX 2g	×	The same as the above
"	"	"	○	Three splits (85 mm, 28 mm, 28 mm) were formed along the expanded tube.
"	"	"	○	Four flaps (77 mm in length) were generated. They were connected to the tube whose length was reduced to 118 mm.
Lauroyl peroxide	65	One detonator RDX 2g	×	Expansion of the tube near the end: 34 mm ϕ (original) to 37.8 mm ϕ . Length of the remained powder column was 88 mm. Rubber stopper remained.
"	"	"	×	Expansion: 39.5 mm ϕ . Length of the remained powder column was 65 mm.
"	"	"	×	Expansion: 39.5 mm ϕ . Asplit of 20 mm in length was formed along the tube. Length of the remained powder column was 65 mm.
"	"	One detonator RDX 10g	○	Six flaps of 125 mm in length were formed. Fifty-two mm length of the tube remained. No powder was found.
"	"	"	×	Six flaps of 100 mm length were fomed. Eighty-one mm of the tube length remained. No powder was found.
"	"	"	×	The same as the above excepting the remained length of the tube was 86 mm instead of 81 mm.
Dinitrosopenta-methylene-tetramine	81	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 34 mm ϕ (original) to 36.0 mm ϕ , powder column of 119 in mm length remained.
"	"	"	×	Expansion: 36.0 mm ϕ , powder column of 140 mm length remained.
"	"	"	×	Expansion: 36.0 mm ϕ , powder column of 125 mm length remained.
"	69	One detonator RDX 2g	○	Thirteen fragments of 2g to 99g weight were recovered. The longest fragment was 180 mm in length.

Sample	Weight (g)	Initiator	Result	Observation
Dinitrosopentamethylene-tetramine	81	One detonator RDX 2 g	○	Ten fragments of 3 g to 37 g weight were recovered. The largest one was 125 mm in length and 40 mm in width.
"	69	"	○	Thirteen fragments of 3 g to 37 g were recovered. The largest one was 170 mm in length and 20 mm in width.
"	81	"	○	Twenty-one fragments of 2 g to 39 g were recovered. The largest one was 170 mm in length and 20 mm in width.
Dinitronaphthalene	71	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 34 mm ϕ (original) to 35.0 mm ϕ , powder column of 58 mm in length remained. The inner surface of the tube and the surface of the column end were covered by soot.
"	"	"	×	The same as the above, powder column: 70 mm
"	"	"	×	The same as the above, powder column: 73 mm
"	72	One detonator RDX 2 g	×	Expansion: 40 mm ϕ , powder column: 80 mm. Much soot was formed. Powder was pushed out 10 mm.
"	91	"	○	A split of 45 mm in length was formed, expansion: 54 mm ϕ
"	69	"	○	An opening of triangle (50 \times mm \times 50mm \times 50mm) was formed at the end of the tube. Powder column: 60 mm Much soot was formed.
"	84	"	○	Six fragments of 5 g to 75 g were recovered. The tube of 64 mm in length remained. Some powder remained.
"	60	One detonator RDX 10 g	○	Eighteen fragments of 1 g to 65 g was recovered. These fragments were covered with soot.
"	"	"	○	Twenty-two fragments of 1 g to 118 g were recovered. These fragments were covered by soot.
"	"	"	○	Twenty-three fragments of 2 g to 119 g were recovered. These fragments were covered by soot.
Dinitrotoluene	100	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 41 mm ϕ , powder column of 110 mm remained. Much soot was found inside the tube.
"	"	"	×	Expansion: 36 mm ϕ . Powder column: 130 mm. Soot was found.
"	"	"	×	Expansion: 39 mm ϕ . Powder column: 110 mm. Soot was found.
"	"	One detonator RDX 2 g	○	Thirty-nine fragments of one g to 21 g were recovered. The longest one was 111 mm in length. The widest one was 25 mm in width.
"	"	"	○	Sixteen fragments of 1 g to 85 g were recovered. The longest was 180 mm in length, the widest was 30 mm in width.
"	"	"	○	Fourteen fragments of 2 g to 86 g were recovered. The longest was 180 mm in length, the widest was 22 mm in width.

Table 4 Effect of temperature difference (-20°C to 40°C) on initiation and detonation propagation of lauroyl peroxide and dinitronaphthalene

Sample	Weight (g)	Initiator	Result	Observation
Talc (-20°C)	74	One detonator RDX 2 g	×	One flap of 61 mm in length connected with the tube whose remained length was 138mm. One split (30 mm) formed. Talc and a rubber stopper remained.
Talc (-20°C)	"	One detonator RDX 10 g	×	Four flaps of 70mm connected with the tube whose remained length was 110mm. No talc was found.
Talc (40°C)	"	One detonator RDX 2 g	×	Expansion of the tube near the end: 39mm ϕ

Sample	Weight (g)	Initiator	Result	Observation
Lauroyl peroxide (-20°C)	60	One detonator RDX 2 g	×	Expansion: 39.5 mmφ, one split of 28mm, Powder column of 80 mm remained.
"	"	"	×	Expansion: 42.0mmφ, one split of 18mm in length, powder column of 90mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 43mmφ, three split of 15mm in length, powder column of 90mm in length remained.
"	"	One detonator RDX 10 g	×	Four flaps of 70mm in length and 25mm in width connected to the tube whose length was 110 mm in length. No powder was found.
"	"	"	○	Two flaps of 65mm in length and 30mm in length connected with the tube whose length was 37mm. Two fragments were found.
"	"	"	○	Two long flaps (92 mm×20 mm) and three short flaps connected with the tube whose length was 69 mm. One large fragment was found.
" (40°C)	"	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 34.5 mmφ. Powder column of 120 mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 35.0 mmφ, powder column of 130mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 34.0mmφ, powder column of 130mm in length remained.
"	"	One detonator RDX 2 g	○	A large fan-type opening (50mm×50 mm×40mm) was formed. Powder column of 110 mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion of the tube near the end: 43mmφ. One split of 28 mm in length near the end. Powder column of 110mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 40.5 mm, No split, powder column of 100 mm in length remained.
Dinitronaphthalene (-20°C)	71	One detonator	×	Expansion: 34.3mmφ, powder column of 125mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 34.5mmφ, powder column of 130mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 34.5 mmφ, powder column remained.
"	"	One detonator RDX 2 g	○	Four flaps. Length of the remained tube was 132 mm. Powder column of 120mm in length remained. Somewhat sooty. One fragment was found.
"	"	"	○	Three large flaps. Length of the remained tube was 131 mm. Powder column of 120mm in length remained. Sooty.
"	"	"	○	Two large flaps, length of the remained tube was 128 mm. Powder column of 110 mm in length remained. Two fragments were found. Sooty.
" (40°C)	60	One detonator	×	Expansion of the tube near the end: 34.5 mmφ, Powder column remained was 120 mm.
"	"	"	×	Expansion: 35.0 mmφ. Powder column of 130mm in length remained.
"	"	"	×	Expansion: 34.0 mmφ. Powder column of 130mm in length remained.
"	"	One detonator RDX 2 g	○	Two flaps of 40mm in width and 50mm in length connected to the tube whose length was 150 mm. Sooty.
"	"	"	○	Four flaps of 35mm in width and 65mm in length connected to the tube whose length was 124mm.
"	"	"	×	Expansion of the tube near end: 52 mmφ. One split of 32 mm in length. Sooty.

Table 5 Summary and Grade

Material	One No. 6 detonator	One No. 6 detonator + RDX 2 g	One No. 6 detonator + RDX 10 g	Grade
Benzoyl peroxide	0/3	(2+0)/3		4
Methylethyl ketone peroxide 55% Dimethyl phthalate 45% (Liquid)	0/3	(2+0)/3		4
Lauroyl peroxide	0/3	<u>0</u> /3, 0/3, $\overline{(1+0)}/3$	(1+0)/3, (2+0)/3	<u>6</u> , 6, $\overline{4}$
Dinitrosopenta- Methylenetetramine	0/3	(0+4)/4		3
Dinitronaphthalene	<u>0</u> /3, 0/3, $\overline{0}/3$	$\overline{(3+0)}/3$, (3+0)/4, $\overline{(2+0)}/3$	(0+3)/3	<u>4</u> , 4, $\overline{4}$
Dinitrotoluene	0/3	(0+3)/3		3

Fraction means: $\frac{(\text{No. of case of initiated and not propagated} + \text{No. of propagated case through the total length of the tube})}{\text{No. of test}}$

Under line means: Tested at -20°C

Overline means: Tested at 40°C

No-line means: Tested at 10°C

献¹⁰⁾により

$$\left(\frac{\text{衝撃応力}}{\text{静応力}}\right) = 1 + \sqrt{1 + \frac{2h}{\lambda_s}}$$

λ_s は静荷重による変形, h は衝撃印加速度を自由落下高で表わしたものである。

これらの式が爆燃のような相当早い現象に適用できるか、発生熱が鋼管に伝わりその材料強度を減じないかについて不明の点が多いが、何れにしても衝撃的とすれば前述の $600\text{kg}/\text{cm}^2$ の破壊限界より低い内圧値を採用すべきである。

4. 結 語

本鉄管試験は次のようである。(1) 実施に爆発実験設備を要すること、(2) 精度よき実験値を得るためには多数の爆発回数を要することが不利な点だが、(1) 本実験程度の精度ならば定量的に得ることは容易で、(2) 試料の量が多い点で現実的に意味の大きい結果を得る、(3) 特別に高価な測定装置を要しない。

本試験に用いるような強い衝撃(特に RDX 10g 使用時)が現実に、これらの物質取扱時に起り得るかについては即答はできない。勿論常時起こっている筈はないが、事故が予期できない諸因子が重なって起きることは従来経験の示す所である。例えば不測の加熱現象があつたときに衝撃が重なる、あるいは発火燃焼中に重量物の落下がある等の場合に起爆を惹起する条件が成立しないと限らない。

元来保安対策は有り得る状況を十分考慮すべきである。RDX 10g の爆轟衝撃が現実に極めて稀であると

は言い切れない。鉄管試験に代替すべきよりよい試験法が現在ない以上、Table 5 はこの危険物取扱上の目安として極めて有意義であつて、さらに他の危険物についても同様な数値を求めて行くことが望ましい。

付記 本実験用試料入手、結果発表に関し東大工学部難波桂芳教授の御厚意を得た。また伊藤功一氏(日本カーリット K.K.) 外の助官もあつた。分析については当所椎野和夫技官の助力を得た。ここに謝意を表す。

Literature

- 1) 大久保正八郎, 飯田稔, 工火誌, 24, 329 (1963)
- 2) 大久保正八郎, 飯田稔, 工火誌, 27, 101 (1966)
- 3) D. C. Noller, D. J. Bolton, Anal. Chem., 35, 887 (1963)
- 4) J. B. Armitage, H. W. Strauss, Ind. Eng. Chem., 56, No. 12, 28 (1964)
- 5) 北川宏, 津田武夫, 中島義弘, 小山田盛方, 安全工学, 4, 131 (1965), 7, 171 (1968)
- 6) H. Kenen, K. H. Ide, K. H. Swart, Explosivstoffe, 9, 1 (1961)
- 7) K. A. Brownlee, J. L. Hodges, M. Rosenglatt, Amer. Statistical Assoc. J., 48, 262 (1953)
- 8) O. K. Rice, J. Chem. Phys., 8, 729 (1940)
- 9) 機械設計ハンドブック編集委員会編, 機械設計ハンドブック, 3-2 (昭30) 共立出版
- 10) 同上 1-12

Initiation Test of Some Peroxides and Others in Steel Tubes

by Jojiro Mizushima and Yukio Tanaka

Initiation tests of benzoyl peroxide, methylethylketone peroxide, lauroyl peroxid, dinitrosopentamethylenetetramine, dinitronaphthalene and dinitrotoluene in "1 inch" steel tubes of 200 mm in length showed that sensitivty and propagation trend of explosion of these unstable substances could readily be estimated by observing deformation or breakage of the tubes. The deformation or breakage of the tubes was compared with those of the tubes in which inert materials were loaded. The initiators were (1) a No.6 electric detonator, (2) a No.6 electric detonator and RDX 2g and (3) a No.6 electric detonator and RDX 10g. Tables 3 and 4 show observation of the tubes. According to the sensitivity and propagation trend the above six materials were classified (Table 5). These figures are useful information in handling these materials, especially because of a large quantity of the materials tested. The quantity (100 g ca.) is not so far from the real quantity of daily handling while the quantities in the friction test and the percussion test are of the order of tens of milligram.

(The Government Chemical Industrial Research Institute,
Hiratsuka. Japan)