





を指定すると、爆発時に最高断熱温度となる様な混合比を与え、その時の最高断熱温度、および爆発熱を与える出力例である。図の最後に混合比が表となって表わされている。この入力については、やはり2種類の化合物のインデックスのみである。この結果として、硝安の混合比が重量比で94.6%という値は現在使用されているANFO爆薬の組成と一致している。また、ここで得られた組成は酸素バランスがほとんど0であり、任意の2種類の化合物のその様な組成を選ぶのに有効であると考えられる。

このプログラムに類似して、やはり特定の組成物の爆発危険性を予測する計算機プログラムとしてアメリカのASTMによりつくられたCHETAH<sup>®</sup>がある。しかし、CHETAHは2.1、2.2と同様の事は可能であるが、2.3の様な事は不可能で、この点、本プログラムの意義のある所である。

### 3. EITPの予測精度

EITPによって計算された反応熱および反応温度は幾つかの仮定の下に計算されたものである。この方法が有効かどうかの判定には実験データとの対比が必要である。

#### 3.1 火薬類の爆発熱

火薬類の爆発熱の実測値<sup>®</sup>とEITPによる計算値をFig.5に示した。横軸に酸素バランスを、縦軸に爆発熱をそれぞれとると図の様にプロットさせる。これにより、良い相関関係が見られ、酸素バランスを知ることにより、計算機で、かなりの精度で火薬類の爆発熱の予測計算ができることがわかった。

#### 3.2 弾動きゅう砲との比較

弾動きゅう砲の実測値<sup>®</sup>とそのEITP計算値をFig.6に示した。硝安とn-デカンの混合物組成を横軸にとり、その組成に対する弾動きゅう砲による実測値とEITPの計算値を縦軸にそれぞれプロットと曲線で表わされている。これより、かなり良い近似で実際の最

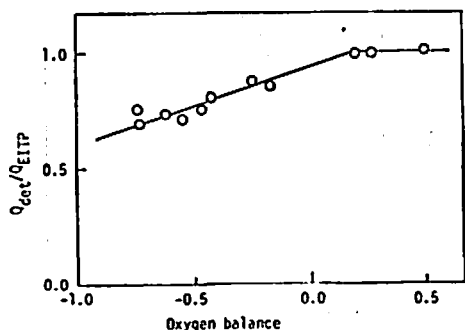


Fig. 5 Plot of  $Q_{det}/Q_{EITP}$  VS. oxygen balance in some explosives

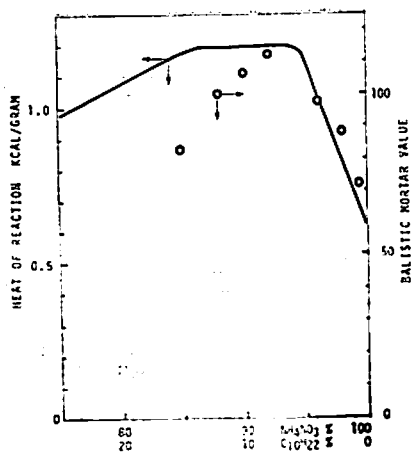


Fig. 6 comparison of EITP reaction heat with ballistic mortar value of  $NH_4NO_3-C_{10}H_{22}$  mixtures

高エネルギーを与える組成をEITPにより予測でき、現在使用されているANFO爆薬と同じく、硝安94.6%で、共にピークを示していることがわかる。また、特に酸素バランスが正の領域では計算と実験値が良く一致しているが、EITPの計算において仮定した生成物が、実際に実験において生ずる生成物とほぼ一致したためと考えられる。酸素バランスが負の領域ではFig.5と同じ傾向が見られる。すなわち、酸素バランスが負となると、計算値は実測値より大きくなる。

### 4. EITPの適用例

#### 4.1 2成分混合物のエネルギー放出能

2成分系のエネルギー放出性混合物で最も良く知られているのは酸化剤と還元剤の組合せである。多くの工業火薬類もその様な組合せに鋭感剤、安定剤、減熱消炎剤、耐圧剤、増熱剤等の性能向上剤を加えたものである。

ここでは比較的良く知られた酸化剤を選び、パラフィン類、アミン類、アルコール類、芳香族化合物、ハロゲン類、ケトン類、アルデヒド類など約50種の有機化合物との2成分系のエネルギー放出をEITPで計算し、比較した。尺度としてEITPによる最高断熱温度  $T_{EITP}^{MAX}$  (°C) を用いた。

$$T_{EITP}^{MAX} = (Q_{EITP}/C)_{max} + 25C$$

ここに、 $Q_{EITP}$  は、EITPで計算された反応熱、 $C$  はEITPで与えられる生成物の25°Cにおける熱容量を表わす。

Fig.7には塩素酸系酸化剤と有機化合物とのエネルギー放出を示した。この中で過塩素酸アンモニウムは現実に工業爆薬や固体ロケット推進薬の酸化剤成分と

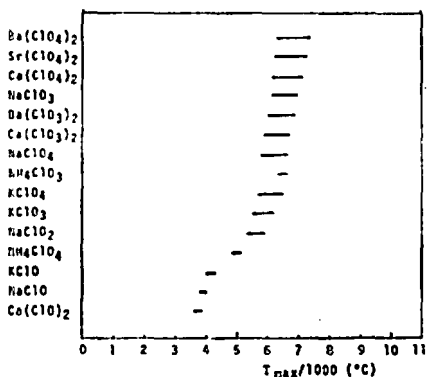


Fig. 7 T<sub>max</sub> by EITP for the binary mixtures of chlorates and organic compounds

して用いられている。エネルギー放出能から見ると必ずしも高い方ではないが、おそらくはその価格、安定性、感度、気体発生能力などから選ばれたものであろう。塩素酸カリウム (KClO<sub>3</sub>) と過塩素酸カリウム (KClO<sub>4</sub>) は EITP によればほぼ同等のエネルギー放出能力を持つ酸化剤である。しかし、混合物の摩擦感度は前者を用いた方がずっと高く危険である<sup>6)</sup>。このような性質は EITP では予測し得ない。

亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩などは漂白剤などの成分として用いられる。これらの酸化剤と有機化合物との混合物のエネルギー放出能は ANFO 爆薬のそれに同等である。混合危険について留意する必要がある。

Fig. 8 には硝酸系酸化剤と有機化合物との混合物のエネルギー放出能を示した。検討した範囲ではテトラニトロメタン (C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) が有機化合物に対して最も強力な酸化剤であることを示している。事実、この物質は少量の有機化合物と混合すると鋭感で強力な爆発物をつくることが知られている<sup>7)</sup>。

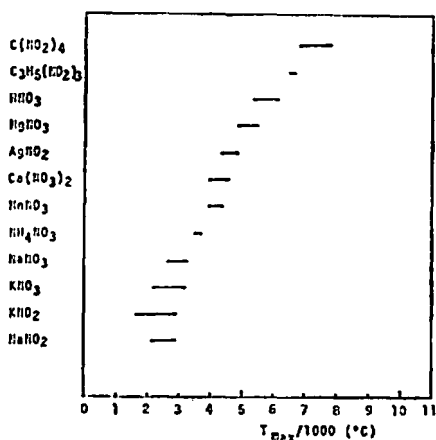


Fig. 8 T<sub>max</sub> by EITP for the binary mixtures and organic compounds

ニトログリセリン (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) は僅かに酸素バランスが正であり、酸化剤とみなすこともできる。このものは、単独で強力な爆薬であり、硝酸系酸化剤と普通の有機化合物を含む混合爆薬では四二酸化窒素を除いてニトログリセリン以上の発熱量のある混合爆薬をつくることは不可能である。硝酸は強力な発熱量をもつ混合物を与えるが、その高い反応性のために貯蔵可能な混合物をつくることは困難である。

硝酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) は工業爆薬に最も多く使われている酸化剤である。EITP によればそのエネルギー放出能はそれ程高いものではない。それにもかかわらず今まで独占的に使用されてきたのは過塩素酸アンモニウムについて述べた理由と、含水爆薬の場合にはその水溶性によるものであろう。

Fig. 9 には上に述べた酸化剤の箇ちゅうに入らない酸化剤のエネルギー放出能力を示したものである。酸素は最も強力な酸化剤で NO<sub>2</sub> がこれに次いでいる。過酸化水素も有機化合物と混合して強力な爆発物を形成することを示している。炭酸ガスも有機物と発熱性混合物をつくるという計算結果が得られているが、実際に起り得るかどうかは実験によらなければならぬ。

#### 4.2 従来の混合爆薬への適用

EITP では2.2で述べた様に化合物の混合割合を指定し、反応させた場合の放出エネルギーと反応生成物を得ることができる。混合火薬は通常致種前後の成分から成るが、EITP では10種までの化合物の混合の計算が可能である。その計算値を Table 1 に示す。組成については、須藤らの教科書<sup>8)</sup>より平均的な組成を選んで使用した。結果として、特にアンモニアル系や土木岩石用膠質ダイナマイトで、NG ゲルを主成分と

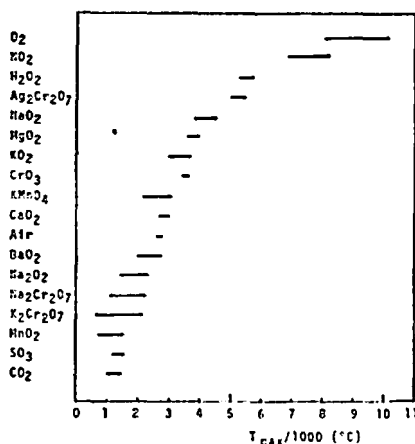


Fig. 9 T<sub>max</sub> by EITP for the binary mixtures of oxidants and organic compounds

Table 1 Heats of explosion ( $Q_{EITP}$ ) of conventional explosive mixtures

	Heat of explosion cal/gram	$T_{EITP}$
Carlit explosives	1066	4819
	1245	4243
Chlorate explosives	1243	6019
ANFO	1200	3576
Gelatinous dynamite for rock blasting	1683	6471
	1076	3863
	1354	4637
	1224	4052
Powdery dynamite for rock blasting	1181	3762
	1105	3490
Ammonal explosives	1801	6000
Ammon explosives	1191	3750
	1247	4135
	1143	3998
Gelatinous coal mine dynamite	1109	3971
Powdery coal mine dynamite	1029	3314

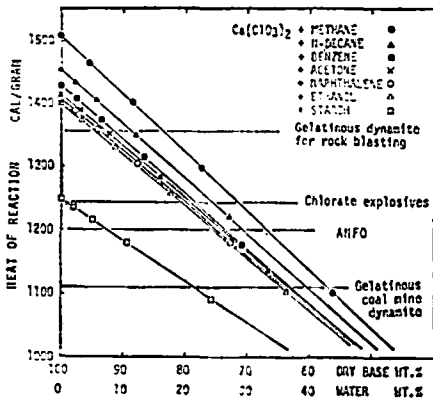


Fig. 10 A model calculation for slurry explosives

するものに威力の大きいものが認められた。

#### 4.3 スラリー爆薬の探索

スラリー爆薬は水分を多量に含んでいることから熱に対して比率的に安全であり、また ANFO 爆薬に比べて威力の大きいことから近年注目されている。本研究では塩素酸カルシウムと有機化合物をドライベースとするスラリー爆薬をモデルにして、反応熱について検討した。塩素酸カルシウムを使用した理由としては、安価であることと、確安の様に水に溶けることで扱いやすい化合物であるからである。そのグラフを Fig.10 に示したが横軸にドライベースと水の混合割合、縦軸

に爆発熱をとってある。また、比較のために Table 1 より代表的爆薬の結果を選び、示してある。その結果、たとえば塩素酸カルシウムと n-デカン混合物の場合、30% の水分を含んでいても、ANFO 爆薬と同程度の発熱量の混合物が得られるなど、また、ナフタレン、エタノールなどを加えても、それぞれの威力のスラリー爆薬となり得ることなどがわかった。以上、EITP により、スラリー爆薬の一次探索が可能かつ有用であることがわかり、また興味ある結果が得られた。

#### 5. おわりに

非平衡プログラム EITP によって火薬類の威力計算が効果的に行ない得ることを示した。しかし、探索した新爆薬については実験による裏づけが必要であろう。また、現プログラムでは扱い得る元素の種類が限られているが、データバンクをさらに補うことにより、このプログラム EITP は、さらに用途を増すことが可能であろう。計算機は東京大学大型計算機センターの HITAC 8800/8700 を使用した。

#### 文 献

- 1) 吉田忠雄, 飯塚栄作, 牧葉子, 山竹象三, 高野敏彰, 植竹和也, 工業化薬協会誌, 37, 135 (1976)
- 2) Tadao Yoshida, Mamoru Itoh, Kazutoshi Nagai "A primary evaluation of incompatibility and energy release" The 4th symposium on chemical problems connected with the stability of explosives, Mölle, Sweden, 1.76
- 3) (a) W.H.Seaton, E. Freedman, and D. N. Treweek, "CHETAH The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program", ASTM Data Service Publication DS51 (1974)  
(b) D. N. Treweek, C. A. Alexander, W. A. Seaton, E. Freedman, J. R. Hoyland, W. M. Pardue, "The Estimation of Explosive Hazards by Computer", a paper presented at IV-th International Symposium on Combustion Process, in Czestochowa, Poland (1975)
- 4) B. M. Dobratz, "Properties of Chemical Explosives and Explosives and Explosives Simulants", UCRL-51319 (1972)
- 5) J. Conner, "Explosion Risks of Unstable Substances Test Methods Employed by BM2(Home office) Branch, Royal Armament Research and Development Establishment", Proceedings of the 1st International Loss Prevention Symposium, The Hague/Delft, the Netherlands, 28

-30 May 1974

- 6) 石川昇, 日下部正夫, 須藤秀治, 佐久間常昌, 工業化薬協会誌, 35, 138 (1974)  
7) Karl. F. Hager, Ind. Eng. Chem, 41, 2168

(1949)

- 8) 須藤秀治, 大久保正八郎, 田中一三, “火薬と発破”, オーム社, p. 59-104 (1972)

## Calculation of explosion heat

Kazutoshi Nagai\* and Tadao Yoshida\*

The computer program EITP has been extended to the evaluation of energy release potentials of mixtures more than binary.

The validity of the program is shown by comparing the calculated values with the observed ones for the heat of explosion of some explosives. Several calculations have been done for the maximum energy releases of binary mixtures containing oxidants and organic compounds, heats of explosion of conventional explosive mixtures and those of some model water gel explosives.

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

### ニュース

#### 超低温とエネルギー問題, MHD 発電

最近各国で関心を集めている MHD (電磁流体) 発電は, 重油や石灰あるいは天然ガス等を燃やして約 2,700°C という高温ガスのプラズマを作り, これを 1,000m/sec 前後の高速で強力な磁石 (超電導マグネットなど) の間に通過させて発電する方法。MHD 発電は機械エネルギー変換によるエネルギー損失が少なく, 残存高温ガスを従来の火力発電に利用でき, 総合熱効率が高い。

わが国では昭和31年から研究が始められ, 41年からは通産省工業技術院の大型プロジェクトとしてスタートしている。MHD 発電の最終目標は火力発電との組み合わせなどで発電容量 50万~100万kW, 連続1年程度の運転ができるプラントを完成することだが, このためには極低温技術分野においては信頼性の高い, 冷却効率の良い実用冷凍システムの開発が不可欠の条件になるといわれている。石油シヨ

ック以来, 海外でも米ソ両国をはじめ英, 仏, 西独などが研究開発を積極的に進めており, 実用化のテンポが早まるものと期待されている。

日刊工業 52.3.16 (黒田)

#### 駿河湾の“地震構造”実験観測

東海大地震説がクローズアップされている静岡県駿河湾西側の地質構造と地震波の伝わり方を調査するため, 工業技術院地質調査所は, 科学技術庁防災科学技術センター, 東大地震研究所, 名大理学部, 京大防災研究所, 東海大等の協力で, 3月15日午前2~3時に同県津市および同県磐田郡水窪町の二地点で, それぞれ地下 65~75m に埋めた 400~600kg の爆薬を爆発させマグニチュード相当の人工地震を起こし, 諸観測を行なった。今後も定期的に実験が行なわれる予定。

読売 (夕) 52.3.15 (黒田)