

弾動白砲 MkⅢD の性能と応用 (Ⅲ)

— 酸化剤及び酸化剤混合物の爆発威力 —

武井秀一*, 伊地知哲郎*, 大内博史*, 村永浩太郎**,
安部隆幸**, 田村昌三*, 吉田忠雄*

比較的弱い爆発威力の評価に適している MkⅢD 弾動白砲試験を、著者らの考案した標準的方法により、酸化剤と、その可燃物との混合物に適用し、B 値を調べた。試験を行った試料のうち、酸化剤単独で大きな爆発威力を示すものは少なかったが、酸化剤-可燃物混合物 (酸素バランス≒0) では、TNT と比し、同程度かそれを越える威力が見られたものもあった。

また、B 値を IMO 燃速試験、TNO 爆燃試験の燃焼速度や、混合危険予測プログラム REIT-P 2 によって計算された爆発熱と比較すると、いずれの評価方法にもある混合割合の近傍で一つの最大値を持つという類似した傾向が見られ、特に B 値と TNO 試験の燃速、REIT-P 2 の爆発熱の間には、ある範囲で良好な相関が得られた。

尚、いくつかの異った粒度の酸化剤に関しても、単独で、あるいは可燃物との混合物として弾動白砲試験を行ったが、粒度が B 値に与える明らかな影響は確認されなかった。

1. はじめに

弾動白砲試験は火薬類の静的爆発威力の試験法として優れており、我が国でもいくつかの研究例がある^{1) 2) 3)}。

筆者らはこれまでに、英国の王立兵器開発研究所 (RARDE) で開発された MkⅢD 弾動白砲の試用を火薬類等の試料について行ない、この試験法が、比較的弱い爆発威力を持つ物質の評価に優れた性能を持つことを見出した⁴⁾。

また酸化剤や液体試料にも対応できるガラス製の試料びんや、雷管に過度の圧迫を加えないよう保護する銅製のスペーサー、一定のこめもの、ゴム栓等を用いた標準的試験方法を考案し、実験精度の向上を図った⁵⁾。ここでは、この標準的な方法を用いて、爆薬、火工品、煙火などの原料となる酸化剤単独、酸化剤と可燃物の混合物について試験を行ったので、その結果について報告する。

酸化剤は大変反応性の高い物質であり、その可燃物との混合物は、非常に燃焼性に富む場合が多く、硝安油剤爆薬のように起爆により爆轟するものもある。多

くの酸化剤と可燃物の混合物の爆発威力は、いくつかの例外を除いて火薬類と比べて同程度かそれ以下であると予想され、その爆発威力の評価には MkⅢD 弾動白砲試験が適していると考えられる。

ここで得られた弾動白砲試験の結果は、これまでに行なわれた IMO 燃速試験、TNO 爆燃試験^{6) 7) 8)}の試験値や、混合危険性予測プログラム REIT-P 2⁹⁾の計算結果と比較した。

また、酸化剤と可燃物との混合割合を変化させ、その爆発威力に与える影響を調べた。あわせて、試料の粒度を変えた試験も行った。

2. 実験

2.1 試料

様々な酸化剤を、単独で、また可燃物との混合物として試験を行った。可燃物としては、粉末セルロース (200セルロースも可燃物として用いたのは比較的酸化剤との反応性に劣しく、混合直後に混触発火¹⁰⁾を起す可能性が少ないからである。過マンガン酸カリウム混合物は直ちに混触発火を起さないことを確認の上用いたが、以前の実験¹⁰⁾でグリコールと混触発火・発熱を起した酸化剤は原則として弾動白砲試験は行わないこととした。これらの薬品は一般に試薬として市販されているものをそのままの状態で使用した。また、塩素酸カリウムについては、可燃物との混合割合を10%きざみで変えた混合物を試料とした。

昭和59年1月10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 03-812-2111 (内線) 7293

**日本カーリット㈱保土ヶ谷工場

〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町 1625

TEL 045-331-3041

そして、試料粒度の影響を調べるために、過塩素酸アンモニウムについては4種、塩素酸カリウムについては2種の粒度のものについて試験した。

尚、標準物質としてはTNTとタルクを用いた。

2.2 装置・試験手順

MkIII D 弾動臼砲試験装置、標準的試験方法・手順については前報⁵⁾の通りである。

2.3 データの処理

記録された弾動臼砲の振れ幅を測定し、次式に従って、弾動臼砲値Bを算出する。

$$d_1 = 10(d - d_0) / W + d_0 \quad (1)$$

$$B = 100(d_1^2 - d_0^2) / (d_2^2 - d_0^2) \quad (2)$$

ここに、

d_0 : 不活性物質(タルク10g)を試料としたときの振れ幅(mm)

d : Wgの試料についての振れ幅(mm)

d_1 : 10gの試料についての振れ幅(mm)

d_2 : 標準爆発物(TNT 10g)についての振れ幅(mm)

3. 結果と考察

3.1 酸化剤単独の爆発性

酸化剤単独の試料の試験結果を、REITP 2による爆発熱計算値とともに、Table 1に示した。

これによると、硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム以外はあまり大きな爆発威力はなかった。これらのアンモニウム塩が高い値を示したのは、爆発に

Table 1 B values *1 and Q_{REITP2}^{CORR} of oxidizing agents

Sample	Corrected length of swing d_1 (cm)	B value (%)	Heat of explosion Q_{REITP2}^{CORR} (cal/g)
Ammonium nitrate	147	33	350
Ammonium perchlorate (100mesh ~)	165	51	390
Ammonium perchlorate (65~100)	191	55	390
Ammonium perchlorate (32~65)	183	50	390
Ammonium perchlorate (16~32)	168	42	390
Potassium perchlorate	42	2	0
Potassium nitrate	25	0	- *3
Potassium permanganate	43	2	-
Potassium dichromate	25	0	-
Trilead tetroxide	31	0	-
Potassium chlorate-A*2	77	8	90
Potassium chlorate-C*2	73	7	90
Potassium persulfate	42	2	50
Potassium nitrite	26	0	-
Barium nitrate	26	0	-
Strontium nitrate	27	0	-
Sodium perborate monohydrate	34	1	
Sodium perborate tetrahydrate	21	0	
Sodium carbonate peroxydate	50	3	
Bleaching powder (available Chlorine min.30 %)	25	0	
Sodium sulfate peroxydate	31	0	
Ammonium sulfate-Ammonium nitrate Double salt	52	3	390

*1 $d_0 = 25$, $d_2 = 258$.

*2 63.7% of the particles of Potassium chlorate-A pass 26~50 mesh.
71.7% of the particles of Potassium chlorate-C pass 150 ~270 mesh.

*3 Supposed that reaction is endothermic.

Table 2 B values*1 and Q_{REITP2}^{CORR} of the mixtures of oxidizing agent and cellulose

Sample	Corrected length of swing d_1 (mm)	B value (%)	Heat of explosion Q_{REITP2}^{CORR} (cal/g)
Ammonium perchlorate 81 %	333	139	1050
Trilead tetraoxide 93 %	40	1	50
Potassium dichromate 88 %	42	1	370
Potassium permanganate 86 %	100	12	620
Potassium nitrate 75 %	140	24	790
Potassium perchlorate 72 %	193	45	1110
Potassium chlorate-A*2 76 %	230	66	1010
Potassium chlorate-C*2 76 %	256	81	1010
Ammonium nitrate 86 %	294	108	860
Potassium persulfate 95 %	66	6 *3	270
Potassium nitrate 81 %	113	18 *3	770
Barium nitrate 83 %	86	10 *3	280
Strontium nitrate 76 %	93	12 *3	620

*1 $d_0 = 30$, $d_2 = 285$.

*2 63.7% of the particles of Potassium chlorate-A pass 28~50 mesh.
71.7% of the particles of Potassium chlorate-C pass 150~270 mesh.

*3 As these samples were put to test in another day, the values of d_0 and d_2 varied to 26 and 258 respectively.

によって生じるガス量の多さと、爆発熱の大きさによるものであると考えられる。(REITP 2 の爆発熱の計算値は前者で 350, 後者で 390 kcal/g であった。) 同様に、発生するガス量と分解熱から考えると、硫酸・硝酸複塩も高い弾動臼砲値を示すものと思われるが、本試験においては低い値しか得られなかった。硫酸・硝酸複塩はドイツのオッパウで爆発事故を起した物質である¹¹⁾が BAM 50/60 鉄管試験でも伝爆する。伝爆性試験としての MkIII の問題点を示している。

3.2 酸化剤の可燃物との混合物の爆発性

各種の酸化剤と可燃物(セルロース)の混合物に関する弾動臼砲試験の結果を Table 2 に示した。REITP 2 による爆発熱の計算値もあわせて記した。

3.3 において後述するように、最大爆発威力を与える混合比は、酸素バランスがほぼ 0 となる、REITP 2 の最適混合比とほぼ一致することから、この比率で試料を調製した。

これによると、過塩素酸アンモニウム—セルロース混合物、塩素酸カリウム—セルロース混合物の試験値が大きく、TNT を上まわるか、それに近い爆発威力を示している。特に硝酸混合物は、爆発熱計算値がそ

れほど大きくないことから考えると、やはり発生ガス量に起因して大きな値が得られたのであろうと思われる。

3.3 酸化剤—可燃物混合物の爆発性に対する混合割合の影響と、他の試験法との相関

他の試験法、すなわち、IMO 燃速試験と TNO 爆燃試験は、いずれも試料に着火し、その燃焼の継続の有無、継続した場合の燃焼速度、あるいは TNO 試験の場合であると爆轟への転移の有無などからその危険性を評価するものであるが、塩素酸カリウム—セルロース混合物については、これらの試験のデータの蓄積があるので⁶⁾、この試料について混合比を 10% きざみで変化させ、弾動臼砲試験を行った。尚、塩素酸カリウムは市販されている試料を用いたが、これは比較的粗いものである。

塩素酸カリウム—セルロース混合物の弾動臼砲試験結果を Fig. 1 に、IMO、TNO 試験燃速測定の結果を Fig. 2 に示した。Fig. 1 には REITP 2 による爆発熱計算値もプロットした。これらから、いずれの試験法、計算値も、塩素酸カリウム 70~80% でピークをとる一つの山形のグラフとなっていることがわかり、この点

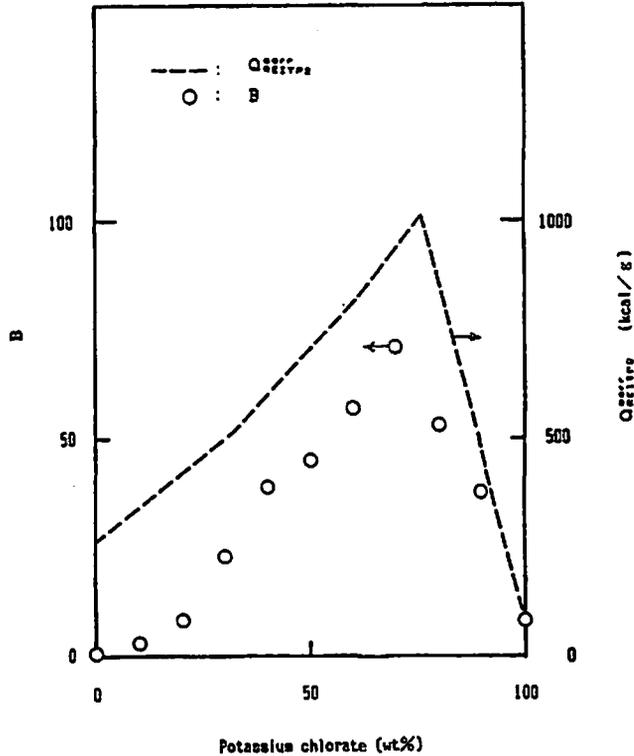


Fig. 1 Plots of B values and Q_{REITP2}^{OFF} vs. ratio about mixed samples of Potassium chlorate and Cellulose

において類似がみられる。しかし、IMO、TNO 試験では燃焼が継続する範囲がそれぞれ塩素酸カリウムの70~80%、40~90%と限られており、その範囲以外では燃速はすべて0mm/secとなってしまいます。ところが弾動白砲試験ではFig.1よりわかるように、比較的危険性の低い範囲のものまで評価でき、この点において優れていると言えよう。別の見方をすると着火性試験で燃えない物も爆発する可能性のあることを示している。

Fig.3は同じ試料についてIMO、TNO 試験の燃速を横軸に、弾動白砲値を縦軸にとったグラフである。これから、弾動白砲値と、TNO 爆燃試料値の間には、TNO 試験で燃焼が継続する範囲では良好な相関があることがわかる(相関係数0.86)。IMO 試験はこの試料の場合、燃焼の継続する範囲が狭くデータの数も少ないので、弾動白砲値との相関については明確ではない。以上の結果から、弾動白砲試験(爆発威力の試験)とIMO 燃速試験(燃焼の激しさをの試験)は一方だけでは他方の試験結果を予測することは困難であり、双方平行して実施すべきものと考えられる。しかし、試験条件の設定にはREITP2による最大発熱量のと

ころとるのが最も危険なところと見るという意味で有効であろう。

3.4 爆発威力と混合危険性予測プログラム REITP 2 による爆発熱

Fig.4に弾動白砲値Bと、REITP2による爆発熱計算値(Q_{REITP2}^{OFF})¹⁾の関係を示した。

酸化剤単独の試料(Δ)については、多くの場合 Q_{REITP2} は発熱として得られなかったが、それらのB値はいずれも3以下と大変小さかった(Table 1) Q_{REITP2}^{OFF} が発熱のものについてのみFig.4にプロットしたが、B値との相関はあまり良くない。

REITP2による最適混合比の酸化剤—セルロース混合物(\square)については、ある程度の相関がみられる(相関係数0.73)。 Q_{REITP2}^{OFF} から考えると、アンモニウム塩—セルロース混合物が他と比して特に大きなB値を示しているのは、発生ガス量の影響であろうと考えられる。

10%きざみで混合比を変えた塩素酸カリウム—セルロース混合物(\circ)については良い相関が得られている(相関係数0.93)

3.5 試料粒度と爆発威力の関係

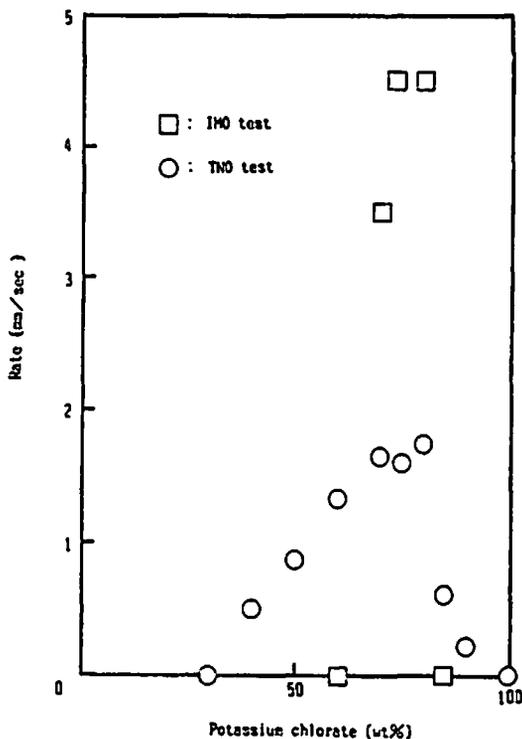


Fig. 2 Plots of burning rates in IMO test and defragration rates in TNO test vs. % of potassium chlorate in the mixture with cellulose

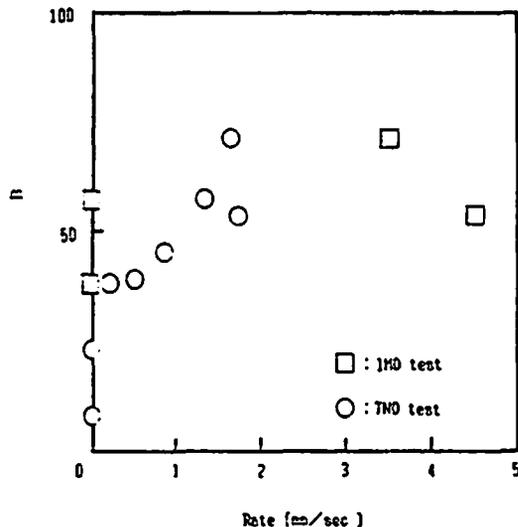


Fig. 3 Plots of B values vs. burning rates in IMO test and defragration rates in TNO test about mixed samples of potassium chlorate and cellulose in varied ratio

粒度の異なる過塩素酸アンモニウムに関する試験結果は、Table 1 に示してある。これによると、100メッシュ以上の過塩素酸アンモニウムの結果を除いてこまかい試料の方がB値が大きくなっている。

また、塩素酸カリウムに着目すると、単独では粗い方がわずかにB値が大きくなっているが、Table 2

Table 3 Explosive power of the mixtures of potassium chlorate-A and cellulose in varied ratio

Ratio of Potassium chlorate (wt.%)	Corrected length of swing d_1 (mm)	B value *1 (%)	Combustion rate in IMO test (mm/sec)	Defragration rate in TNO test (mm/sec)	Heat of explosion Q_{RESTPR} (cal / g)
100	77	8	0	0	90
90	161	38	0	0.23	470
80	189	53	4.5	1.74	860
70	218	71	3.5	1.65	930
60	195	57	0	1.34	810
50	174	45	0	0.87	700
40	162	39	0	0.51	600
30	125	23	0	0	500
20	79	8	0	0	420
10	50	3	0	0	340
0	34	1	0	0	270

*1 $d_0 = 26$, $d_2 = 258$.

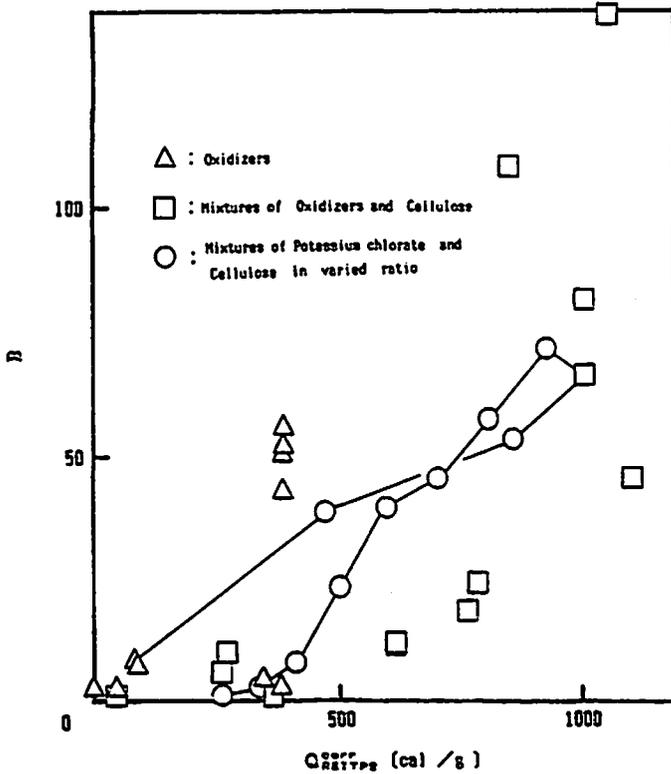


Fig. 4 Plots of B values vs. Q_{REITP2}^{COF}

のセルロースとの混合物では細い方がB値が大きい。

これらから、同一試料であれば細い方が爆発威力が大きいという傾向もうかがえる。試料が細かければ試料粒子の表面積の総和は増し、その分反応が進みやすくなり、一時にエネルギーを放出し、爆発威力が増すのかもしれない。しかし、粒度の変化によるB値の差異が、塩素酸カリウム-セルロース混合物の場合を除いて、試験そのもののバラツキの範囲内にあるとも言えるので、粒度が爆発威力に与える影響を知るには、今後の実験結果を待たねばなるまい。

文 献

- 1) 山家信次, "爆発爆力判定の基準", 工業火薬協会誌, 1, 30 (1939)
- 2) 水島容二郎, 日下部正夫, "弾動白砲の特性", 工業火薬協会誌, 20, 26 (1959)
- 3) 武井敏雄, 大森坦, "弾動白砲に関する研究", 工業火薬協会誌, 24, 277 (1963)
- 4) 安部隆幸, 村永浩太郎, 大内博史, 林維明, 張文禮, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, "弾動白砲 MkⅢDの性能と応用 (I) 火薬類への適用", 工業火薬, 44, 236 (1983)
- 5) 大内博史, 村永浩太郎, 武井秀一, 伊地知哲朗, 田村昌三, 吉田忠雄, "弾動白砲 MkⅢDの性能と応用 (Ⅱ) 弾動白砲 MkⅢDの操作の標準化と二, 三の性質", 安全工学, 22, 277 (1983)
- 6) 吉田忠雄, 大内博史, 伊地知哲朗, 武井秀一, 井上篤雄, 田村昌三, "不安定物質の燃速試験の研究—IMCO法とTNO法—", 災害の研究, 14, 222 (1983)
- 7) IMCO, Subcommittee on the Carriage of Dangerous Goods, "Status Report on the Formulation of Criteria for class 4 and 5.1 Submitted by United Kingdom", CDG XXXII /Inf.4, 11 November 1980
- 8) UN, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, "Division 4.1, 4.2, 4.3 of Class 4 and Division 5.1 of class 5 Submitted by the Rapporteur from the Federal Republic of Germany", ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 317 17 November 1981
- 9) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, "混合危険予測のための改良プログラムREITP2とその性能", 安全工学, 22, 12 (1983)
- 10) 大内博史, 榎田雅和, 吉田忠雄, "改良鉄皿試験

Performance and Application of the Mk III D Ballistic mortar (III)

Explosive Power of Oxidizing Agents and their Mixtures
with Combustible Substances

by Shuichi TAKEI*, Tetsuro IJICHI*, Hiroshi OUCHI*, Kotaro MURANAGA**,
Takayuki ABE**, Masamitsu TAMURA* and Tadao YOSHIDA*

In order to know the explosive power of oxidizing agents and their mixtures with combustible substances, we have conducted the Mk III D ballistic mortar test, which is useful for lower explosive materials, with our standardized method.

We have determined the B values for oxidizing agents themselves and their mixtures with combustible substances (oxygen balance ≈ 0). The powers of some of the mixtures were higher than or equal to that of TNT, although the powers of their oxidizing agents themselves were lower.

We also have compared the B values with their burning rates by the IMO combustion test method and the TNO deflagration test method and with the heats of detonation calculated by REITP2. As the results, each evaluation method had its maximum value at a certain component and good correlations were obtained among the B values, the heats of detonation and the rates by TNO test.

In addition, we have carried out the Mk III D test for some oxidizing agents of different particle sizes and their mixtures. However, at the present time we could not obtain remarkable effects of particle size on the B values.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University
of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

**The Japan Carlit Co., Ltd., Hodogaya Factory, 1625 Bukko-cho,
Hodogaya-ku, Yokohama 240)