

「MkIII弾動白砲の性能と応用(VII),煙火原料組成物の衝撃感度と伝爆性」,
火薬と保安, 17(3), 14(1985)

- 25) Y.Wada, H.Yabashi, M.Tamura, T.Yoshida, T.Matsuzawa, F.
Hosoya, "Shock Sensitivity of Blasting Explosive Cartridges",
J.Energetic Materials, 9(1-2), 105(1991)

第3章 反応伝播性評価

3.1 緒言

反応性化学物質を取り扱う場合には、爆ごうやデフラグレーションを起こす可能性について評価し、その危険性の程度に応じて適切な安全対策を講じて取り扱う必要がある。また、危険反応を起こす可能性を有する物質を、工業的にまとまった量で取り扱う場合には、その物質の一部分において、何かの原因で起こった危険反応が物質全体に伝播する性質を持つかどうかを知ることが非常に重要である。

取り扱う物質が危険反応を伝播する性質を持つ場合には、その物質の取り扱い量を少なくし、防爆設備、退避施設等の特別な保安設備を設けるか、その物質に危険反応を伝播しなくするための希釈や成型などの安全化を施して取り扱う等の安全対策を講じることができる。

このように、反応性化学物質を利用する前に評価しなければならない重要なエネルギー危険性の1つに、物質が爆ごうやデフラグレーションを起こした時にそれらを伝播する性質がある。本研究では、このような性質を危険反応を伝播する性質という意味で反応伝播性と定義する。

近年、新しい反応性化学物質が数多く開発されており、特殊な用途に用いるための物質が増加している。そのような特殊な反応性化学物質は、もしもその物質が反応伝播性であった場合には、取り扱いが規制される。このような反応性化学物質は、希釈や成型等の安全化によって規制から除外され、自由に取り扱いができることが望ましい。そのためには、反応伝播性を有する反応性化学物質が、希釈や成型によって安全化され、危険反応を伝播しなくなったことを反応伝播性試験によって確かめることが必要である。

ところが、従来の反応伝播性評価は、爆ごうの伝播性を評価するためのBAM 50/60鉄管試験や火薬類の性能試験である弾動振子やMkIII弾動白砲を改良した試験方法などで行われてきたので、威力の弱い反応性化学物質の反応伝播性評価には適用できないことが多かった。そのため、威力の弱い反応性化学物質にも適用できる反応伝播性の評価方法が必要とされている。

また、本研究で提案しようとしているエネルギー危険性評価システムにおいても、反応性化学物質を大量に取り扱う場合の安全性を確認するために反応伝

播性の評価は不可欠である。

以上のような理由により、本研究では、威力の弱い反応性化学物質の反応伝播性評価を行うための水中50/60鉄管試験を考案した。

3.2 水中鉄管試験

3.2.1 反応伝播性に影響を与える因子

反応性化学物質の反応伝播性は、その物質の物理的状態や周囲の条件によって大きく変化することが知られている¹⁾。そこで、物質の反応伝播性に影響を与えるいくつかの因子について以下に述べる。

反応伝播性物質の爆速は、薬径が小さくなるほど低下し、物質には、反応が伝播しなくなる限界薬径が存在する。したがって、反応伝播性評価を行う場合には、その試験における物質の薬径が、反応伝播の限界薬径以上である必要がある。

一方、反応伝播性物質の爆速は薬径が大きくなるほど速くなるが、薬径が40cm以上になると、爆速が一定になるという報告もある²⁾。

これらのことから、反応伝播性評価は反応伝播の限界薬径以上の必要以上に大きくない薬径で行われることが安全の見地から重要である。

試料容器の密閉度も反応伝播性に影響を与えることが知られている。容器の密閉度は高いほど反応が伝播し易い。逆に、密閉度が低過ぎると反応伝播性物質を非反応伝播性と判断する可能性がある。したがって、反応伝播性試験に用いる容器は、鉄管等の密閉度の高い容器である必要がある。

反応伝播性試験では、爆ごうやデフラグレーションを起こすために、反応性化学物質の一部分を人為的に起爆する。この時の起爆強度は、大きいほど爆ごうやデフラグレーションが伝播し易いことが知られている。また、起爆強度の大きな試験法は起爆感度の低い物質の評価ができるという利点がある。しかし、必要以上に伝爆薬量を増すことは安全上好ましくない。また、試験装置の耐爆性や試験場所の安全確保のための制限があるので、これらを考慮して適当な起爆強度で試験しなければならない。

粒度や比重の反応性化学物質の物理的性状も反応伝播性に影響を与える。粒度は、物質によってその影響が異なる。比重は、大きいほど反応が伝播し易くなるが、爆薬の中には、比重を大きくするために圧力をかけると反応が伝播しなくなる死圧と呼ばれる限界圧力が存在することも知られている。以上のことから、反応伝播性評価を行う試料の物理的性状は、極端に手を加えることを避け、実際に取り扱う場合に近い物理的性状のものを用いることとする。

本研究では、反応性化学物質の反応伝播性に影響を与える因子のうち、薬径、密閉度および起爆力に関しては、その影響を実験によって確認した。物理的性状は、一般に流通している試料の安全性を確認するために、一般に流通している形態の試料をそのまま用い、試料容器への装填の際にも圧縮しないように注意して装填した。

3.2.2 試験方法

3.2.2.1 水中鉄管試験の概略

水中爆発法を用いた50/60鉄管中での可変試料量試験(水中50/60鉄管試験)を行うことにより以下のような情報が得られると予想した。

水中50/60鉄管試験では、BAMの50/60鉄管試験と同様に、鉄管の破損状況から爆ごうの伝播について知ることができる。また、衝撃波エネルギーの解析によって、試料の反応が爆ごうかデフラグレーションかを知ることができる。

また、気泡エネルギーは、試料が分解時に発生するエネルギーの指標となるので、試料量と気泡エネルギーとの関係から、反応伝播性について知ることができる。すなわち、試料量の増加とともに気泡エネルギーが増加すれば反応伝播性と判定され、試料量が増加しても気泡エネルギーが増加しないか、減少すれば非反応伝播性と判定される。

このような、水中爆発法を用いた可変試料量試験は、過去に筆者の研究室で内径50mmのポリ塩化ビニル管(塩ビ管)を用いた試験を行っており、HMX入りコンポジット推進薬の伝爆性評価に用いられた³⁾。

BAMの50/60鉄管試験に規定されている長さ500mm、内径50mmの鉄管に試料を詰めるには、約1kgの試料が必要で、他の試験方法と比較して多い。反応伝播性に影響しない範囲であれば、安全面、コスト面からみて、試料量は少ない方が好ましい。また、水中爆発法では、水槽の大きさによって適用できる試料量が制限されることが知られており⁴⁾、初期の試験で用いてきた日本化薬(株)姫路工場の敷地内にある水槽では、BAMの50/60鉄管試験と同じ伝爆薬での試験は不可能であった⁵⁾。そこで、まず、試料量と伝爆薬量の少ない小規模な試験を行い、結果を検討し、徐々に試験の規模を大きくした。

最終的に、BAMの50/60鉄管試験と同等の伝爆薬を用いた水中50/60鉄管試験に至るまでに、5gの伝爆薬を用いた水中31/38塩ビ管試験⁶⁾、5gの伝爆薬を用いた水中30/40鉄管試験⁷⁾、10gの伝爆薬を用いた水中50/60鉄管試験⁸⁾を行ない、結果を検討した。それらの試験方法は基本的には共通している。

それぞれの試験では、長さの異なる試料容器を準備し、試料量を変化させて試験を行なう。試料を水中で起爆し、水中爆発法の解析手法に従って衝撃波エ

エネルギーと気泡エネルギーを求める。そして、衝撃波エネルギーから反応の種類を判定する。気泡エネルギーからは、食塩等の不活性物質を試料としたときの気泡エネルギーを差し引いた正味の気泡エネルギーを算出し、試料量と正味の気泡エネルギーとの関係から反応伝播性に関する評価を行う。

以下にそれぞれの試験の詳細な試験方法を述べる。

3.2.2.2 水中31/38塩ビ管試験⁶⁾

水中爆発法を用いた31/38塩ビ管中での可変試料量試験(31/38塩ビ管試験)の試料容器は、内径31mm、外径38mmの塩ビ管(VP-30)を長さ50、100、200、300および400mmに切断して用いた。

用いた試料を表3.1に示した。

Table 3.1 Sample for underwater 31/38 polyvinylchloride (PVC) tube test.

Abbreviation	Chemical Designation (Trade name)	Chemical Structure
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitrile)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{NC} \quad \quad \quad \text{CN} \end{array}$
DBPIP	Di-t-butylperoxy Isophthalate (Perbutyl IF)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
DMBPH	2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-hexyne-3 (Kayahexa YD)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

AIBN(大塚化学(株)製), DMBPH(化薬アクゾ(株)製, 純度90wt.%)およびDBPIP(日本油脂(株)製, 90wt.%水湿品および真空乾燥したものは工業製品を用いた。

伝爆薬は、ペントライト(Pentolite, 日本化薬(株)製, PETN(50wt.)/TNT(50wt.))5gを、直径20mm、高さ10mmで、中央に直径7mm、深さ5mmの孔のあいた円柱状に成型して用いた。雷管は6号雷管(日本化薬(株)製)を用いた。

試験用の水槽は、日本化薬(株)姫路工場にある、上部直径6m、下部直径4m、深さ2.1mの水槽を使用した(図2.2参照)。

水中圧力波の測定には、圧力変換器(豊田工機(株)製, PMS-10M-500H)を使用した。検出された水中圧力波はブリッジを通してデジタルストレージオシロスコープ((株)日立製作所製, VC-6015)に表示して、X-Yレコーダ(日本電気三栄(株)製, XY-8U16)に出力して解析した。水中より空気中に投射された圧力波の測定には、試料の真上2m(水面より1m)に固定されたダイナミックマイクロホ

ン(アイワ(株)製, DM-3)を用い, 同じくオッシロスコープを通してX-Yレコーダで記録し, 解析した.

水中での試料および計測器固定には, 図3.1に示す構造の装置を用いた. 一辺が1mの正方形の鋼製の枠の中央に細い針金で試料を固定し, 枠の一辺の中央に圧力センサーを取り付けた. また, 枠の上方2mの位置にマイクロホンを取り付け, 装置全体を試料が1mの深さになるまで沈めた.

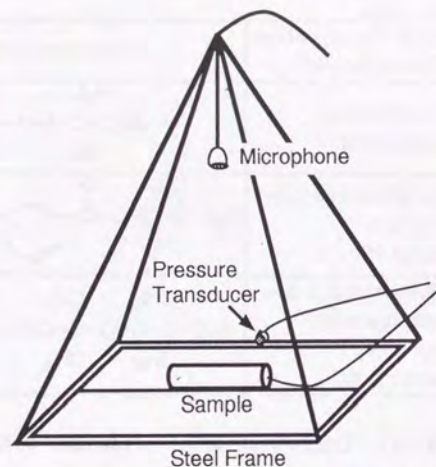


Fig.3.1 Experimental setup for underwater 31/38 PVC tube test.

試験の手順は以下の通りである.

- (1) 所定の長さに切断した31/38塩化ビニル管の底を塩化ビニルシートとゴムテープで防水して塞ぐ.
- (2) 試料容器に試料を詰めて秤量し, 試料量を記録する.
- (3) 試料の上端にペントライト伝爆薬を装着し, 6号雷管を取り付けて, 塩化ビニルシート及びビニールテープで水が入らないように密閉する.
- (4) 固定用の装置に固定し, 水中1mの深さに沈める.
- (5) 測定系の準備が整ったら起爆する.

3.2.2.3 水中30/40鉄管試験⁷⁾

水中爆発法を用いた30/40鉄管中での可変試料量試験(30/40鉄管試験)の試料容器は, 内径30mm, 外径40mmの無継目引抜き鋼管を長さ60, 110, 210, 310および400mmに切断して用いた. この鋼管は, JIS-G3454に適合するもので, 水圧試験で11.8MPa(120kgf/cm²)に合格したものである. 底部は溶接で, 上端はネジを切り, 展性のあるネジ蓋を取り付けられるようにした. ネジ蓋には雷管挿入用の直径7mmの孔をあけた.

試料は, 前出のAIBN, DBPIPおよびDNT(2,4-Dinitrotoluene, 日本化薬(株)製, 純度99.3wt.%の粉状品)の工業製品を用いた. 希釈による安全化を確認するための試験では, 不活性希釈剤としてアルミナ(Al₂O₃, 和光純薬工業(株)製, 特級試薬012-01965)は試薬を用いた.

伝爆薬, 雷管, 計測器, 水槽は, 水中31/38塩ビ管試験の時と同じである. 試料および計測器の固定装置も, 鉄管の破片の回収のために鉄枠の下1mの位置に金網を取り付けた以外は水中31/38塩ビ管試験の時と同じである.

試験の手順も水中31/38塩ビ管試験と同じである. ただし, 反応性化学物質の中には鉄と反応する物質もあり得るので, 30/40鉄管に直径30mmの一端を閉じたビニルチューブを入れ, これに試料を充填し秤量した.

3.2.2.4 水中50/60鉄管試験^{B)}

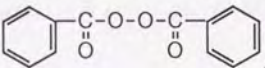
水中50/60鉄管試験は、BAMの50/60鉄管試験との比較のために同じ条件で行うことが望ましかったが、初期の実験では、用いていた試験用の水槽の大きさと強度を考慮して10gのPETN粉末を伝爆薬として用いることにした。以後この試験方法を水中50/60鉄管試験(A)と呼ぶ。

その後、細谷火工(株)管生工場内の技術開発センターに付属する水中爆発実験用の水槽で、BAMの50/60鉄管試験と同じ伝爆薬を用いた水中50/60鉄管試験を実施することができた。以後この試験方法を水中50/60鉄管試験(B)と呼ぶ。

水中50/60鉄管試験(A)の試料容器は、内径50mm、外径60mmの無継目引抜き鋼管を長さ200、300、400および500mmに切断して用いた。底部は溶接で、上端はネジを切り、展性のあるネジ蓋を取り付けられるようにした。ネジ蓋には雷管挿入用の直径7mmの孔を開けた。

水中50/60鉄管試験(B)の試料容器は、内径50mm、外径60mmの圧力配管用炭素鋼管(JIS-G3454)を長さ200、250または500mmに切断して用いた。両端にネジを切り、底部には鋳鉄製ネジ蓋(JIS-B2301)、上部には展性のあるネジ蓋(ヤマト特殊鋼製、PT-38)を取り付けられるようにした。上部のネジ蓋には雷管挿入用の径7mmの孔を開けた。

試料は、先に用いたAIBN、DBPIPおよび過酸化ベンゾイル(BPO, Dibenzoyl

Peroxide, 構造式：, 化薬アクゾ(株)製, 70wt.%,

80wt.%および90wt.%の水湿品)の工業製品を用いた。希釈による安全化を確認するための不活性希釈剤は、水中30/40鉄管試験と同じアルミナを用いた。

反応性化学物質の中には鉄と反応する物質もあるので、試料は直径約50mmのビニルチューブに詰めてから秤量し、粘着テープで口を塞ぎ鉄管に入れた。その上に、外れないように雷管を取り付けた伝爆薬を埋め、上部の蓋をした。上部および底部のネジ蓋のネジ部分はテープシール(JIS-K6885)で防水し、雷管挿入用の孔をはじめとする上部のネジ蓋は全体をラボラトリーフィルム(American National Can Co.製)で覆い、さらに粘着テープで防水した。

水中50/60鉄管試験の試料体の断面図を図3.2に示す。

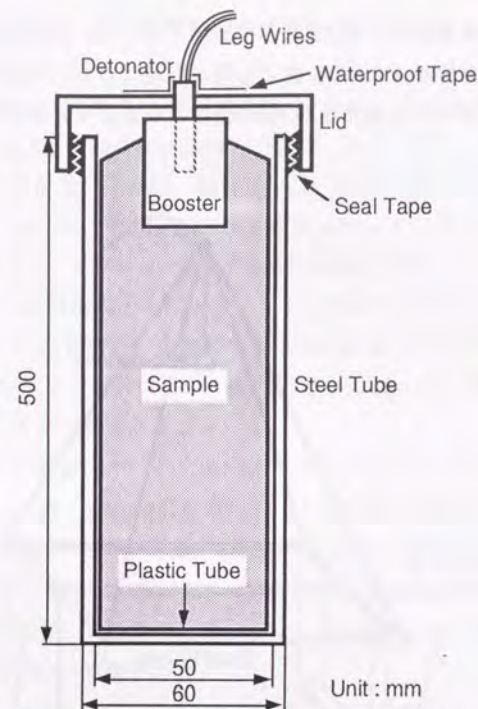


Fig.3.2 Sample assembly for underwater 50/60 steel tube test.

水中50/60鉄管試験(A)は、伝爆薬としてPETN(日本化薬(株)製、粉状)10gを用いた。PETNは、10cm³のサンプル管瓶((株)井内盛栄堂製)に入れ、雷管挿入用のポリエチレン製のチューブ(図1.2(a)参照)を差し込んだポリエチレン製の蓋を取り付けた。雷管は、水中30/40鉄管試験の時と同じである。

水中50/60鉄管試験(B)は、伝爆薬としてRDX(中国化薬(株)製)47.5gとワックス(蜜ろう)2.5gを混合し(RDX 95wt.%), 147MPa(1500kgf/cm²)で圧縮成型したペレットを用いた。伝爆薬量の影響に関する実験では、PETN粉末を樹脂製の容器(カメラフィルムの容器)に入れた。容器の蓋には、孔を開け、雷管挿入用のポリエチレン製のチューブ(図1.2(a)参照)を取り付けた。雷管は6号雷管(日本油脂(株)製)を用いた。

水中50/60鉄管試験(A)に用いた水槽は、これまでの実験と同じである。試料

および計測器の固定装置は、図3.3に示す装置を用いた。試験後の鉄管の破片を回収するために、鉄棒の下2mの位置に金網を取り付けた。試料体は固定装置に針金で固定し、鉄管の中心軸が水深1mの位置となるように水平に水中に沈めて起爆した。

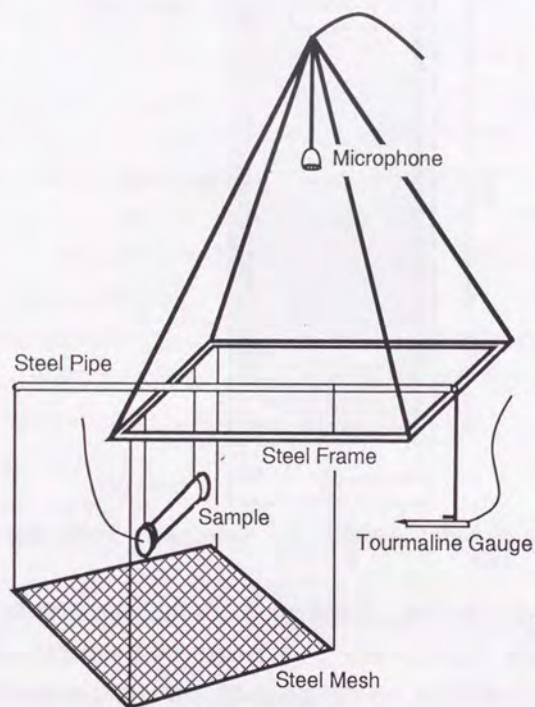


Fig.3.3 Experimental setup for underwater 50/60 steel tube test.

水中50/60鉄管試験(B)に用いた水槽は、細谷火工(株)菅生工場内技術開発センターに付属するもので、水深2mまでは直径10mの円柱形、それより深い位置では、上部直径8m、下部直径3m、深さ2.5mの逆円錐台形で、全体の深さが4.5mである。試料体は、水槽に架けられたクレーンに吊された鉄棒に針金で取り付け、回収用の縄を結び付けた。鉄棒の下方には鉄管回収用の金網を張った。

クレーンで全体を吊り上げ、鉄管の中心軸が水深2mの位置となるように水平に水中に沈めて起爆した。

水中50/60鉄管試験での水中圧力波の測定は、トルマリンゲージ(PCB Piezotronics, Inc.製, 138A10)を使用した。

水中50/60鉄管試験(A)では、検出された圧力波はパワーユニット(PCB Piezotronics, Inc.製, 480D06)、デジタルストレージスコープ(岩通(株)製, DS-6121A)を通して、X-Yレコーダ(日本電気三栄(株)製, XY-8U16)に出力して解析した。また、試料の真上2m(水面より1m)に固定されたマイクロホン(東亜電気(株)製, DS-300)を用い、水中より空気中に投射された圧力波を測定し、デジタルストレージオシロスコープ((株)日立製作所製, VC-6015)に表示して、同じくX-Yレコーダで記録した。

水中50/60鉄管試験(B)では、検出された圧力波はパワーユニット(PCB Piezotronics, Inc.製, 480D06)を通して、水中衝撃波形については、直接オートデジタイザ((株)オートニクス製, S210)に、気泡の脈動波形については、一旦データレコーダ(TEAC(株)製, MR-10)に記録してから、再生してオート・デジタイザに取り込んで、A/D変換を行い、マイクロコンピュータ(日本電気(株)製, PC-9801VX21)を用いて解析した。

トルマリンゲージは、その先端を鉄管の軸方向に垂直に向け、支持具を用いて所定の水深に水平に固定した。鉄管の中心とトルマリンゲージのセンサー部分との間の距離は2mとした。

3.2.3 試験結果と考察

3.2.3.1 水中31/38塩ビ管試験⁶⁾

水中31/38塩ビ管試験の結果を表3.2および図3.4に示す。

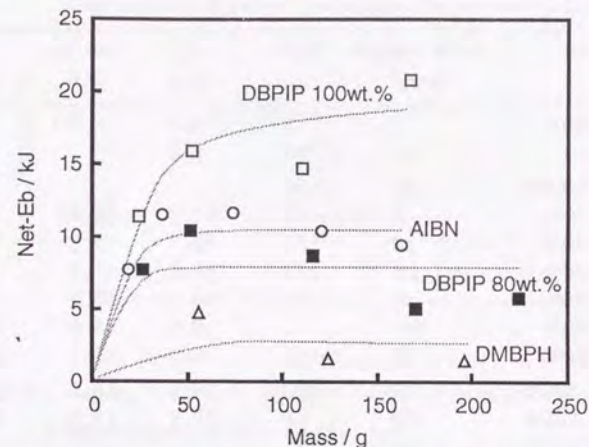
Table 3.2 Results of underwater 31/38 PVC tube test⁶⁾.

Sample	Tube Length [mm]	Mass [g]	E_b [kJ]	Net- E_b [kJ]	E_b' [kJ/g]
Pentolite		5	9.6		1.92
AIBN	50	19	17.4	7.8	0.41
AIBN	100	36	21.2	11.6	0.32
AIBN	200	74	21.3	11.7	0.16
AIBN	300	120	20.1	10.5	0.09
AIBN	400	162	19.1	9.5	0.06
DBPIP 80%	50	26	17.4	7.8	0.30
DBPIP 80%	100	51	20.1	10.5	0.21
DBPIP 80%	200	116	18.4	8.8	0.08
DBPIP 80%	300	170	14.7	5.1	0.03
DBPIP 80%	400	224	15.5	5.9	0.03
DBPIP 100%	50	24	21.1	11.5	0.48
DBPIP 100%	100	52	25.6	16	0.31
DBPIP 100%	200	110	24.3	14.7	0.13
DBPIP 100%	300	167	30.4	20.8	0.13
DMBPH	100	56	14.4	4.8	0.09
DMBPH	200	124	11.2	1.6	0.01
DMBPH	300	196	11.1	1.5	0.01

試験の結果は図3.4に示されたように、どの試料も試料量と正味の気泡エネルギーとが比例しないので非反応伝播性と判定された。ところが、AIBNは、MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験で反応伝播性と判定されている⁹⁾。この相違は、3.2.1項に述べた反応伝播性に影響を与える因子のうちのいずれかの影響によるものと予想される。

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験は、直径25mmの砲孔中で23mmの薬径で行なわれるので、水中31/38塩ビ管試験の方が薬径が大きく、反応が伝播し易い条件である。また、起爆力は、MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験が6号雷管とPETN 0.6gであるのに対して、水中31/38塩ビ管試験は6号雷管とペント

ライト 5gと大きいので、起爆力の影響ではない。試料の物理的性状に大きな差はなかった。したがって、試験方法による反応伝播性の相違は、試料の置かれた状態の密閉度の影響によるものと考えられる。

Fig.3.4 Net bubble energy (Net- E_b) vs. mass of sample for underwater 31/38 PVC tube test.

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験では、試料は弾丸を装着した砲孔内で起爆されるため、密閉度は非常に高い。これに対して、水中31/38塩ビ管試験では、塩化ビニル管の強度と水深1mの位置での静水圧分の密閉度しかなく、明らかにMkIII弾動白砲の砲孔内の密閉度に劣る。

以上の考察から、水中31/38塩ビ管試験では、密閉度が小さすぎるために反応伝播性の評価はできないことが明らかになった。そこで、密閉度の影響を調べるために密閉度の大きい鉄管を用いて、密閉度以外の条件がほぼ同じとなるような水中30/40鉄管試験を行い、反応伝播性試験としての適用の可能性を調べた。

3.2.3.2 水中30/40鉄管試験⁷⁾

水中30/40鉄管試験の結果を表3.3, 図3.5および図3.6に示す.

Table 3.3 Results of underwater 30/40 steel tube test⁷⁾.

Sample	Tube Length [mm]	Mass [g]	E_b [kJ]	Net- E_b [kJ]	E_b' [kJ/g]
Pentolite		5	8.3		
NaCl	10	97	0.9		
DNT 100%	30	193			
DNT 90%	5	41	63.3	62.4	1.52
DNT 90%	10	72	89.7	88.8	1.23
DNT 90%	20	144	159.6	158.7	1.10
DNT 80%	5	35	38.1	37.2	1.06
DNT 80%	10	71	36.5	35.6	0.50
DNT 80%	20	143	36.0	35.1	0.25
AIBN 100%	10	40	19.0	18.1	0.45
AIBN 100%	20	88	22.5	21.6	0.25
AIBN 100%	30	131			
AIBN 100%	30	130	27.3	26.4	0.20
AIBN 100%	40	178			
AIBN 90%	40	195			
AIBN 80%	40	200			
DBPIP 100%	10	58	29.5	28.6	0.49
DBPIP 100%	20	133	52.4	51.5	0.39
DBPIP 100%	30	182	66.5	65.6	0.36
DBPIP 100%	40	253	93.5	92.6	0.37
DBPIP 90%	20	143	40.9	40.0	0.28
DBPIP 90%	40	286	82.2	81.3	0.28
DBPIP 80%	10	71	14.1	13.2	0.19
DBPIP 80%	30	213	55.6	54.7	0.26
DBPIP 80%	40	295	57.4	56.5	0.19
DBPIP 70%	5	34	16.3	15.4	0.45
DBPIP 70%	10	64	20.2	19.3	0.30
DBPIP 70%	20	135	24.2	23.3	0.17

図3.5では, DNT 90%の試料量と正味の気泡エネルギーがほぼ比例し, 反応が伝播したことを示している. 一方, DNT 80%は, 試料量が35gから143gにわたって正味の気泡エネルギーがほぼ一定となっている. これは35g以下で反応が

中断したことを示している.

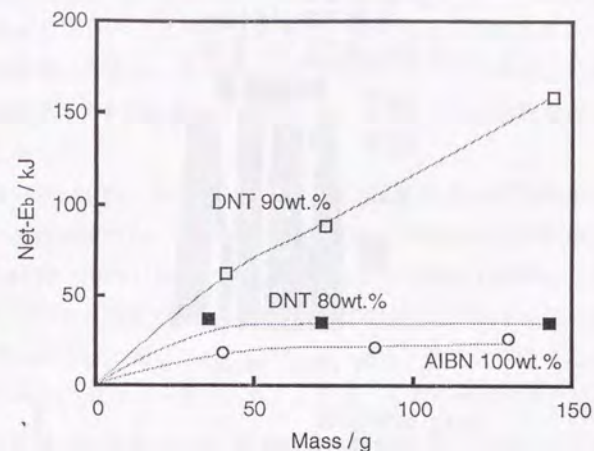


Fig.3.5 Net- E_b vs. mass of DNT 90%, 80% and AIBN for underwater 30/40 steel tube test⁷⁾.

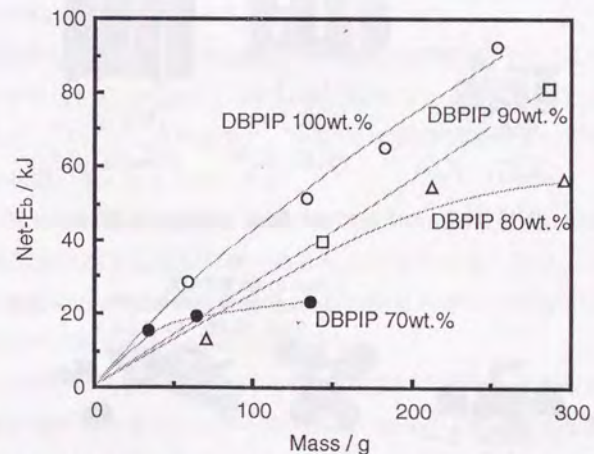


Fig.3.6 Net- E_b vs. mass of DBPIP 100%, 90%, 80% and 70% for underwater 30/40 steel tube test⁷⁾.

ここで, DNTの試験後の鉄管の破損状況を図3.7に示す. DNT 100%および90%は, 鉄管が全長にわたって4個の破片になっている. これは, 鉄管を破損す

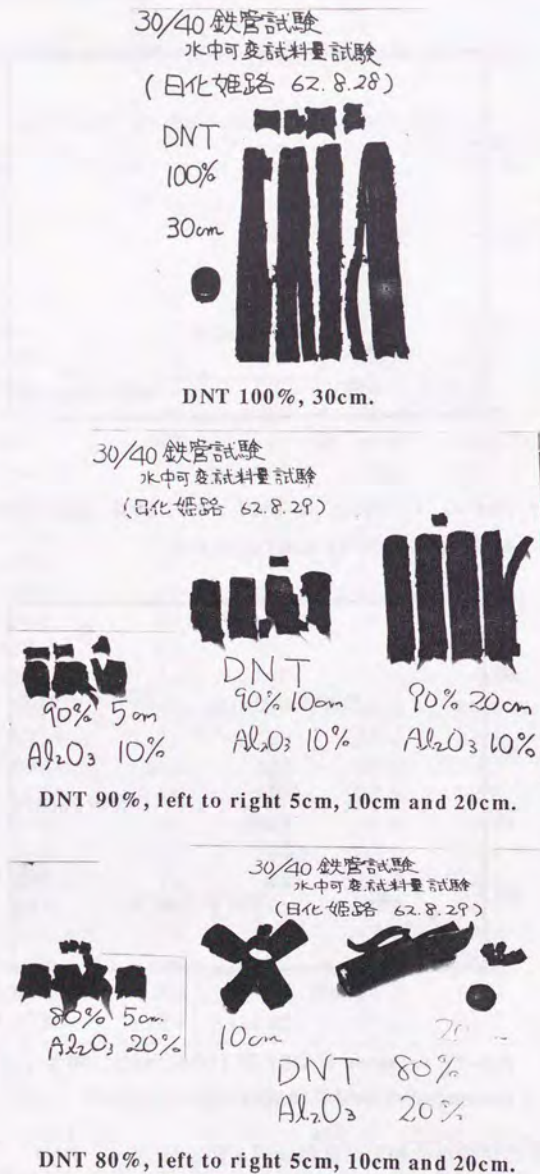


Fig.3.7 Photographs of 30/40 steel tubes after tested.

るような大きなエネルギーを持った反応が伝播したためである。しかし、DNT 80%では鉄管は部分的に裂けただけで破片になっていない。これは反応が中断したことを示している。これらの結果は、試料量と正味の気泡エネルギーとの関係からの評価と一致し、水中30/40鉄管試験における試料量と正味の気泡エネルギーとの関係から30/40鉄管を破損するような反応の伝播性を評価できることが明らかになった。

また、図3.5のAIBN、図3.6のDBPIPおよびその希釈品の試料量と正味の気泡エネルギーとの関係から、AIBNおよびDBPIP 70%は反応を伝播しないと判定できる。DBPIP 80%は約200g(管長30cm)までは反応を伝播し、それ以上は反応が中断していると判定できる。DBPIP 100%および90%は試料量と正味の気泡エネルギーがほぼ比例しており、表3.3における単位試料量当たりの正味の気泡エネルギー(E_0)がほぼ一定であることから、反応を伝播すると判定できる。

これらの試料の試験後の30/40鉄管は、いずれも破片にはなっておらず、鉄管を破損するような反応は伝播していないと判定できる。したがって、水中30/40鉄管試験の試料量と正味の気泡エネルギーとの関係から30/40鉄管を破壊しないような反応の伝播を評価できることが明らかになった。

水中30/40鉄管試験と水中31/38塩ビ管試験とを比較すると、DBPIP 100%は30/40鉄管中では反応を伝播し、31/38塩ビ管中では反応を伝播しなかった。両試験は密閉度以外は同じ条件なので、水中30/40鉄管試験の方が密閉度が高いために反応が伝播し易くなったといえる。

しかし、本試験で反応を伝播しないと判定されたAIBNは、MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験で反応を伝播すると判定されている。薬径、起爆力は水中30/40鉄管試験の方が大きく、密閉度はMkIII弾動白砲の方が大きいと思われるので、どちらの判定が正しいとは結論できない。

また、水中30/40鉄管試験は、50/60鉄管を用いた試験より薬径が小さく反応が伝播し難い条件である。したがって、DNT 80%のような反応伝播と非伝播の境界の濃度に近いと思われる物質では、30/40鉄管中では反応が伝播しなくても、50/60鉄管中では伝播する可能性がある。実際に、砂中爆発法を用いた50/60鉄管試験では、DNT 70%は反応が伝播しなかったが、DNT 80%は長さ500mmの50/60鉄管の全長にわたって反応が伝播した⁶⁾。

以上の考察から、水中30/40鉄管試験では反応性化学物質の反応伝播性について

て最終的な判定を下すことはできなかった。したがって、反応性化学物質の反応伝播性を評価するためには、さらに伝爆し易い条件で試験を行うことが必要と考え、水中50/60鉄管試験を行うことにした。

3.2.3.3 水中50/60鉄管試験

水中50/60鉄管試験の結果を表3.4に示す。

Table 3.4 Results of underwater 50/60 steel tube test.

Sample	Booster [cm]	Tube Length [g]	Mass [kJ]	E_b [kJ]	Net- E_b [kJ/g]	E_b''
NaCl ^a	PETN 10g	50	1020	10.5		1.05
NaCl	PETN 20g	50	1174	35.8		1.79
NaCl	PETN 30g	50		58.4		1.95
NaCl	PETN 50g	50	1169	79.1		1.58
NaCl	RDX 47.5g	50		96.7		2.03
AIBN 100% ^a	PETN 10g	30	226	36.1	25.6	0.11
AIBN 100% ^a	PETN 10g	50	428	31.9	21.4	0.05
AIBN 100%	RDX 47.5g	25	261	169.8	73.1	0.28
AIBN 100%	RDX 47.5g	50	515	156.1	59.4	0.12
BPO 90% ^a	PETN 10g	50	511	71.6	61.1	0.13
BPO 90%	RDX 47.5g	20	200	147.9	51.3	0.29
BPO 90%	RDX 47.5g	50	510	147.9	51.3	0.11
BPO 80% ^a	PETN 10g	20	236	28.6	18.1	0.10
BPO 80% ^a	PETN 10g	40	448	31.9	21.4	0.06
BPO 80% ^a	PETN 10g	50	653	33.9	23.4	0.04
BPO 80%	RDX 47.5g	25	312	186.2	89.5	0.36
BPO 80%	RDX 47.5g	50	647	159.4	62.8	0.12
BPO 70%	PETN 10g	50	601	16.1	5.6	0.01
DBPIP 80% ^a	PETN 10g	20	295	56.6	46.1	0.20
DBPIP 80% ^a	PETN 10g	30	453	73.9	63.4	0.17
DBPIP 80% ^a	PETN 10g	50	774	94.4	83.9	0.14
DBPIP 80%	RDX 47.5g	20	230	147.9	51.3	0.28
DBPIP 80%	RDX 47.5g	50	740	263.3	166.6	0.28
DBPIP 80%*	RDX 47.5g	25	355	158.6	62.0	0.22
DBPIP 80%*	RDX 47.5g	50	738	117.4	20.7	0.04
DBPIP 70% ^a	PETN 10g	20	310	41.4	30.9	0.14
DBPIP 70% ^a	PETN 10g	40	658	51.8	41.3	0.09
DBPIP 70% ^a	PETN 10g	50	782	43.9	33.4	0.06
DBPIP 70%	RDX 47.5g	25	250	186.2	89.5	0.51
DBPIP 70%	RDX 47.5g	50	736	158.6	61.9	0.12

a : Ref.8, * : Diluted with water.

BPOおよびDBPIP 80%の一部は水で希釈し、DBPIP 70%および80%の残りはアルミナ(Al_2O_3)で希釈した。表中 E_b'' は、正味の気泡エネルギーを試料の含

有量で除した値 ($E_b = \text{Net-}E_b / \text{Content}$)である。

伝爆薬としてPETN 10gを用いた水中50/60鉄管試験(A)のAIBN, DBPIP 80%および70%の試料量と正味の気泡エネルギーとの関係を図3.8に示す。

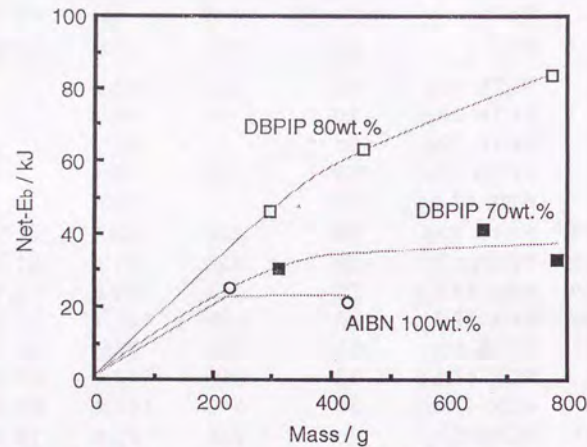


Fig.3.8 Net- E_b vs. mass of AIBN, DBPIP 80% and 70% for underwater 50/60 steel tube test with 10g of PETN booster⁸⁾.

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験で反応を伝播すると判定された⁹⁾AIBNは、水中50/60鉄管試験(A)では反応を伝播しないと判定された。

DBPIP 80%は、図3.5に示した水中30/40鉄管試験では、試料量約200g(管長約30cm)で反応が中断すると判定されたが、水中50/60鉄管試験(A)では、試料量約800g(管長50cm)まで反応を伝播すると判定された。これらの試験方法の結果の比較により、水中50/60鉄管試験(A)の方が反応を伝播し易いことが確認された。

水中50/60鉄管試験(A)のBPO 90%, 80%および70%の試料量と正味の気泡エネルギーとの関係を図3.9に示す。

BPO 80%は、試料量が増加しても正味の気泡エネルギーはわずかしこ増加せず、反応を伝播しないと判定された。

BPO 90%およびBPO 70%は、それぞれ1点しか測定していないので結論は出せない。しかし、 E_b 値を比較すると、BPO 90%の E_b 値は反応を伝播すると

判定されたDBPIP 80% (50cm)の E_b 値と同程度であり、反応を伝播しないと判定されたBPO 80%(50cm)の E_b 値の3倍以上であることから、反応を伝播すると推定される。一方、BPO 70%の E_b 値は反応を伝播しないと判定されたBPO 80%(50cm)の E_b 値よりも小さく、反応を伝播しないと推定される。

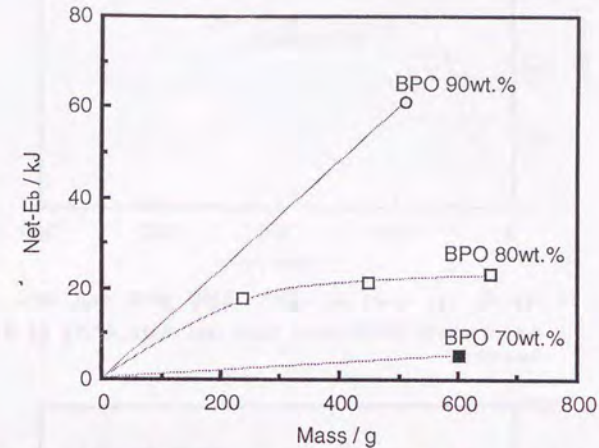


Fig.3.9 Net- E_b vs. mass of BPO 90%, 80% and 70% for underwater 50/60 steel tube test with 10g of PETN booster⁸⁾.

以上の水中50/60鉄管試験(A)において、反応を伝播すると判定あるいは推定されたDBPIP 80%, BPO 90%を含めて、試験後の鉄管は伝爆薬の部分を除いて損傷されなかった。

水中50/60鉄管試験(B)のAIBN, BPO 90%および80%の試料量と正味の気泡エネルギーとの関係を図3.10に示す。

これらの試料は、いずれも試料量が増加しても正味の気泡エネルギーが増加しないので、反応を伝播しないと判定された。

水中50/60鉄管試験(B)のDBPIP 80%と70%のアルミナ希釈品, DBPIP 80%の水希釈品の試料量と正味の気泡エネルギーとの関係を図3.11に示す。

DBPIP 80%は、アルミナで希釈した場合は、試料量と正味の気泡エネルギーが比例し、反応を伝播すると判定され、水で希釈した場合は試料量が増加しても正味の気泡エネルギーは増加せず、反応を伝播しないと判定された。

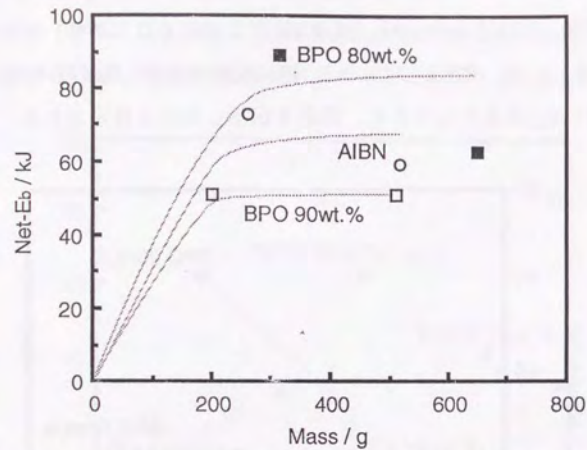


Fig.3.10 Net-E_b vs. mass of AIBN, BPO 90% and 80% for underwater 50/60 steel tube test with 47.5g of RDX booster.

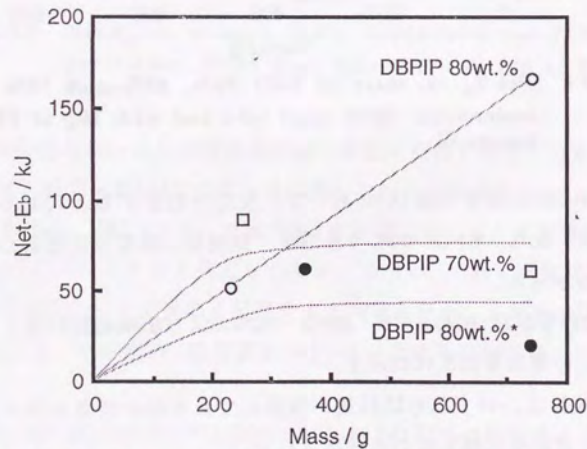


Fig.3.11 Net-E_b vs. mass of DBPIP 80% and 70% diluted with Al₂O₃ and 80% diluted with water (*) for underwater 50/60 steel tube test with 47.5g of RDX booster.

同じ含有率でも希釈剤の種類によって、反応伝播性が異なるということは、その試料に対して有効な希釈剤を用いれば、反応伝播性の物質を、より高い含

有率で、安全に流通できる可能性を示唆する。このことは、反応性化学物質を安全化して利用する際に有益な情報である。

DBPIP 70%は、反応を伝播しないと判定された。以上の結果から、伝爆薬としてRDX 50gペレットを用いた水中50/60鉄管試験(B)におけるDBPIPのアルミナ希釈品の反応伝播の境界は、70%から80%の間にあるといえる。



3.2.3.4 伝爆薬量の影響

水中30/40鉄管試験と水中50/60鉄管試験とでは、反応伝播性の判定が異なる物質があった。これらの試験方法は、薬径および起爆力が異なる。ここでは、50/60鉄管を用いて伝爆薬量を変化させた試験を行い、起爆力が反応の伝播に与える影響を調べた。

伝爆薬量の影響を調べる前に、伝爆薬量の変化が起爆力の変化に相当すること、すなわち、試験を行なう範囲の伝爆薬量が50/60鉄管の破壊に充分であることを確認した。試料のかわりに50/60鉄管に食塩を詰め、起爆した時の伝爆薬量と気泡エネルギーとの関係を図3.12に示した。

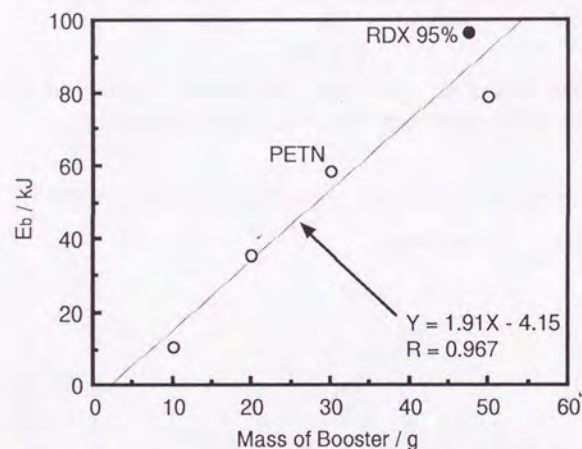


Fig.3.12 Bubble energy (E_b) vs. mass of booster for underwater 50/60 steel tube test.

水中で爆薬を裸薬のまま起爆したとき、50g以上の試料量の範囲で試料量と気泡エネルギーは比例することが確認されている^{5,7,8}。したがって、伝爆薬の爆発によって50/60鉄管を破壊するために十分なエネルギーが発生し、そのうち50/60鉄管を破壊するために費やされる気泡エネルギーが伝爆薬量によらず一定ならば、伝爆薬量と気泡エネルギーは比例すると予想される。

図3.12の結果を最小2乗法を用いて回帰分析すると、伝爆薬量に対する気泡エネルギーの傾きは1.91kJ/g、Y切片は-4.15kJ、相関係数は0.967となった。伝

爆薬量と気泡エネルギーとは、ほぼ比例している。したがって、伝爆薬量は50/60鉄管を破壊するために充分で、そのために費やされる気泡エネルギーは伝爆薬量によらず一定であると推定される。このとき、得られた回帰直線のY切片の絶対値が、伝爆薬の爆発によって生じる気泡エネルギーのうち50/60鉄管の破壊に費やされるエネルギーに相当する。

伝爆薬量が充分であることが確認されたので、5種類の試料の伝爆薬量と正味試料量1g当たりの正味の気泡エネルギー(E_b'')との関係を図3.13に示した。気泡エネルギーは、全て鉄管の長さが50cmの時の値で、伝爆薬による気泡エネルギーは図3.12の回帰式を用いて補正した値を差し引いた。

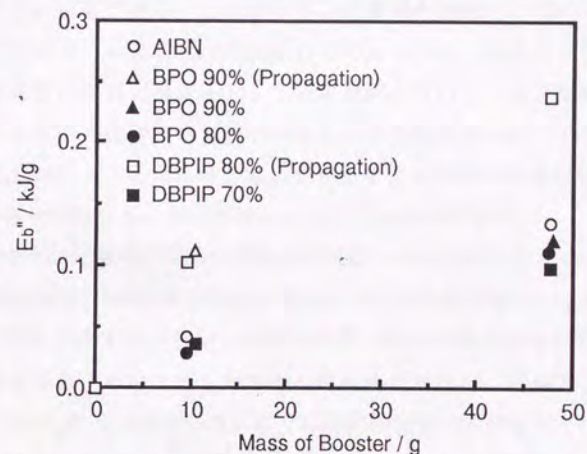


Fig.3.13 Net bubble energy per unit mass (E_b'') vs. mass of booster for underwater 50/60 steel tube test.

反応が伝播しないと判定された試料は、伝爆薬量が増加すると E_b'' が増加した。これは、伝爆薬の爆発で発生する衝撃波のエネルギーが大きくなると、試料を分解するのに必要なエネルギーを持った衝撃波が到達する距離が延び、分解される試料の割合が増加するためと推定される。

一方、反応が伝播すると判定された試料は、伝爆薬量によらず試料全体が分解するので、 E_b'' は変化しないと予想される。しかし、実際には、DBPIP 80%は、伝爆薬量が増加すると E_b'' が増加した。与えられる衝撃波エネルギーの増加

によって分解の程度が進行し、生成ガス量が増加したという理由が考えられるが、真相は不明である。

また、BPO 90%は、伝爆薬量が増加しても E_b は変化しなかった。ここで、BPO 90%は、伝爆薬量が少ないとき(PETN 10g)に反応を伝播すると推定され、伝爆薬量が多いとき(RDX 47.5g)には明らかに反応を伝播していないと判定された。これは、起爆力が大きいほど反応が伝播し易いという常識に反する。これに関しては次項で考察する。

3.2.3.5 他の試験方法との比較

水中50/60鉄管試験(B)で反応を伝播しないと判定されたAIBN, BPO 90%および80%は、試料量が少ない場合(200-300g)の正味の気泡エネルギーの方が試料量が多い場合(500-700g)の正味の気泡エネルギーよりも大きい。これは、200-300gの試料量の方が試料の分解量が多いことを示す。

このような、試料量が少ない場合のエネルギーが、試料量が多い場合のエネルギーよりも大きくなるような現象は、MkIII弾動白砲や弾動白砲を用いた可変試料量試験でも観察されている^{9,10}。試料量によって起爆の方法や伝爆薬の周囲の状況は変化しないので、伝爆薬の周囲の試料の分解によって発生するエネルギーは等しいはずである。したがって、伝爆薬の周囲とは別の位置からのエネルギーが加わっていることが理由として考えられる。これは、鉄管の底面からの反射衝撃波の影響と考えられる。試料量が少ないと、管長が短く、鉄管の底面に達するまでの衝撃波の減衰が少なく、反射衝撃波の持つエネルギーが大きいと予想される。これにより、反射衝撃波による試料の分解の割合が増加し、結果的に全体の気泡エネルギーが増加することが説明できる。

また、水中50/60鉄管試験(B)で反応を伝播しないと判定されたAIBN, BPO 90%および80%は、MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験で30gまでの範囲の試料量で反応を伝播すると判定されている⁹。MkIII弾動白砲は試料量が少なく、反応の伝播を評価するには不十分である可能性があるが、起爆力と薬径が十分に小さく、約10g以上の範囲の試料量では自己持続型の分解をしていると推定される実験結果が報告されている⁹。さらに、BPO 90%は、弾動振子を用いた可変試料量試験で300gまでの試料量の範囲で反応を伝播すると判定されている¹⁰。水中50/60鉄管試験と弾動振子を用いた可変試料量試験とは薬径が等しく、起爆力は水中50/60鉄管試験(B)の方が大きい。したがって、反応伝播性の判定が異なる原因は密閉度にあると推定される。

水中50/60鉄管試験(B)と弾動振子を用いた可変試料量試験の密閉度を比較すると、水中50/60鉄管試験(B)では伝爆薬部分以外の鉄管は破損していないので、その部分の鉄管の密閉度は弾動振子の砲孔と同等の密閉度と考えられる。そこで、両試験の密閉度の差は、起爆後に開放される部分の差が原因と推定される。

弾動振子では起爆後に込め物が投射され、白砲が動き出すまでの間、ほぼ密

閉状態が保持され、その間試料が高温高压に曝される。一方、水中50/60鉄管試験では伝爆薬の爆発によって鉄管が破壊され、伝爆薬付近の密閉状態が崩れて、圧力が減少し、温度が低下する。したがって、弾動振子の砲孔内の試料の方が、反応を伝播し易い条件にあると推定される。

3.3 結論

水中31/38管試験、水中30/40鉄管試験、PETN 10gを伝爆薬として用いた水中50/60鉄管試験(A)、そして、最終的にはBAMの50/60鉄管試験と同等のRDX 47.5g含有の伝爆薬を用いた水中50/60鉄管試験(B)を行った。その結果、水中鉄管試験は、衝撃波エネルギーを試料の反応の種類に利用でき、正味の気泡エネルギーを試料の分解量の指標とすることができた。したがって、水中鉄管試験は、爆ごうを伝播する物質にも、それより弱い反応を伝播する物質にも適用でき、MkIII弾動白砲や弾動振子では試験できなかった爆ごうする可能性のある試料の反応伝播性を評価できる。

しかし、これらの試験方法では、反応伝播性の評価がMkIII弾動白砲または弾動振子を用いた可変試料量試験とは異なる物質がある。どの評価が正しいかはここでは判断できない。

反応伝播性を評価する場合、薬径、密閉度、起爆力等が限られた条件で試験を行なう。このとき、無限大薬径、十分な密閉度と起爆力、最も反応を伝播し易い物理的性状といった理想的な条件下よりは反応が伝播し難いと考えられる。したがって、実際の試験で反応が伝播しないと判定された全ての試料は、理想的な条件下で反応を伝播する可能性がある。

しかし、実際にはそのような条件下で評価を行なうことはできないので、反応伝播性評価は、実際に試料を取り扱う条件に近い試験方法が望ましい。反応容器中等の密閉された条件下で取り扱う場合には、密閉度の高い弾動白砲や弾動振子を用いた評価が信頼できる。一方、十分に広い貯蔵庫中等の開放された条件下で取り扱う場合には、水中50/60鉄管試験の評価が実用的であると考えられる。

参考文献

- 1) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, 大成出版社(1982)
- 2) 日本油脂(株), 未発表データ
- 3) 松永猛裕, 田村昌三, 岩間彬, 齊藤照光, 吉田忠雄, 「HMX入りコンボジット推進薬の衝撃感度及び伝爆性評価の研究(第2報), 砂中爆発法及び水中爆発法による評価」, 工業火薬, 48(2), 105(1987)
- 4) 田中一三, 「水中爆発におけるガス球挙動(2), 水槽壁の効果とガス球の沈下」, 工業火薬, 40(4), 306(1979)
- 5) 金子良昭, 木村歩, 吉田信生, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(I), 可変起爆剤試験による衝撃感度評価」, 工業火薬, 49(3), 176(1988)
- 6) 金子良昭, 木村歩, 和田有司, 松永猛裕, 吉田信生, 田村昌三, 吉田忠雄, 「反応性化学物質の火災爆発性予測(III), 伝爆性境界物質」, 工業火薬, 49(3), 168(1988)
- 7) 和田有司, 木村歩, 吉田信生, 松永猛裕, 金子良昭, 中村聡磯, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発法を用いた爆発性の評価(II), 30/40鋼管を用いた可変試料量試験による伝爆性評価」, 工業火薬, 49(3), 192(1988)
- 8) 吉田信生, 木村歩, 金子良昭, 和田有司, 松永猛裕, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(III), 50/60鉄管と10gPETN伝爆薬を用いた伝爆性試験」, 工業火薬, 50(3), 162(1989)
- 9) 吉田忠雄, 村永浩太郎, 松永猛裕, 萩井英彦, 村門徹, 田村昌三, 「有機過酸化物の衝撃感度, 伝爆性と爆発威力の試験法, MkIII弾動白砲の性能と応用(XII)」, 安全工学, 24(5), 256(1985)
- 10) 松永猛裕, 池田義之, 平井靖男, 萩井英彦, 吉田忠雄, 「弾動振子による有機過酸化物の伝爆性及び静的爆発威力試験法の研究」, 安全工学, 24(5), 247(1985)

第4章 エネルギー危険性評価システム

4.1 エネルギー危険性評価のフローチャート

反応性化学物質のエネルギー危険性評価の方法として, 図4.1のような考え方が一般に認められていることは第1章に述べた¹⁾。

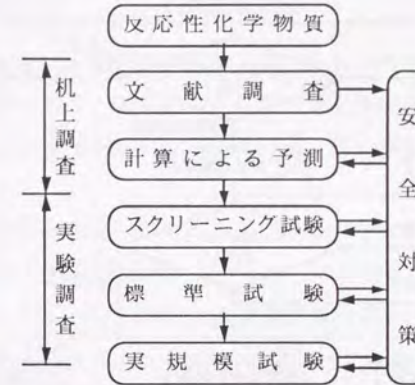


Fig.4.1 Assessment system of energy hazards for reactive chemicals.

本研究では, 上のような考え方に基づいたエネルギー危険性評価システムをフローチャートとして提案することを最終的な目的とした。

そのために, 既往の試験方法を検討した結果, 衝撃起爆感度評価と反応伝播性評価のための試験方法が不足していることが明らかになり, 研究課題として取り上げた。そして, 衝撃起爆感度評価のために水中雷管起爆試験を, 反応伝播性評価のために水中鉄管試験を開発し, それぞれ有用な試験方法であることを確かめた。

そこで, 既往の試験方法と本研究で取り上げた衝撃起爆感度評価および反応伝播性評価のための試験方法を上の考え方に基いて組み合わせて, フローチャートを提案した。

エネルギー危険性評価のためのフローチャートを図4.2に示す。

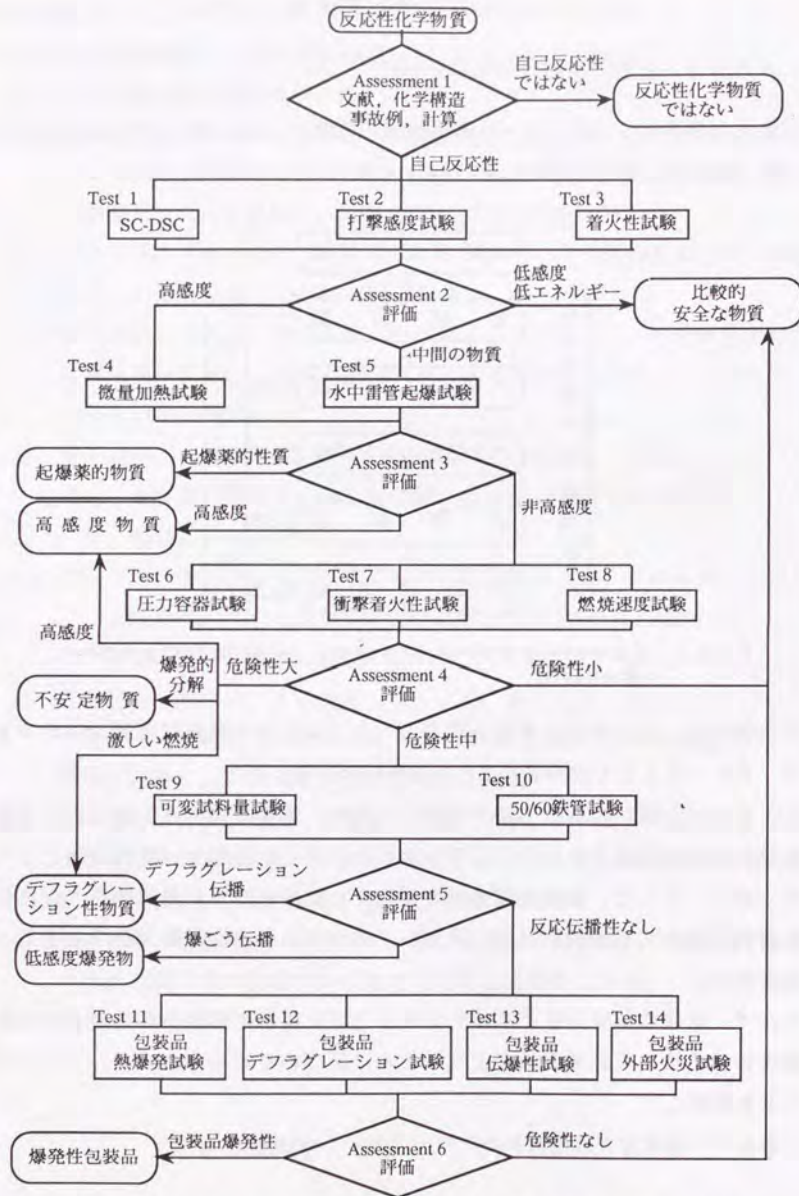


Fig.4.2 Flow chart of assessment system of energy hazard for reactive chemicals.

このフローチャートは、文献調査や計算による予測という机上で行なえる調査の結果を評価することから始まる(検討1)。文献調査で必要とする情報が十分に得られる場合は、文献に基づいた安全対策を考えればよい。文献や化学構造からエネルギー危険性が全く予想されない場合は、反応性化学物質ではないと判断し、エネルギー危険性評価を終了してよい。それ以外の場合は、以下のスクリーニング試験を行なう。計算によるエネルギー危険性の予測は、実際に試料を扱う際の予備知識として役立つ。

次の段階は、スクリーニング試験(試験1-3)である。スクリーニング試験には、小規模で簡便な試験方法で、安全にエネルギー危険性を検出できる試験方法を採用した。エネルギー危険性は、危険反応の起こる可能性と起こり易さを調べることで検出できる。

発熱反応をする物質は危険反応を起こす可能性がある。発熱反応をするかしないかは試験1のSC-DSC試験の分解熱(Q_{DSC})で判定する。吉田らが国連に提案したSC-DSC試験²⁾では、 Q_{DSC} が300J/gを超える物質を自己反応性であるとしている。筆者の研究室に蓄積された約400のSC-DSC試験の測定結果¹⁾の中で、 Q_{DSC} が300J/gを超えない物質は約10種に過ぎないので、 Q_{DSC} が300J/gを超える物質には、発熱反応をする物質のほとんどが含まれる。

一方、危険反応の起こり易さは、熱感度、打撃感度および着火感度によって評価する。

熱感度は、試験1のSC-DSC試験の分解開始温度(T_{DSC})で評価する。先の吉田らの提案²⁾では、 T_{DSC} が200°Cに満たない物質を自己反応性であるとしている。熱的に不安定な有機過酸化物のほとんどは T_{DSC} が200°C以下であるから、本フローチャートではこのような物質を熱感度の高い物質とした。また、熱的に安定な耐熱爆薬類は、 T_{DSC} が300°Cを超える^{3,4)}。したがって、 T_{DSC} が300°Cを超えるような物質は、熱感度の低い物質とした。

打撃感度は、試験2の打撃感度試験の50%爆点エネルギー(E_{50})で評価する。打撃感度試験は、最初に落球式打撃感度試験を行ない、落球式打撃感度試験では爆発しない物質に落球試験を適用する。落球式打撃感度試験の結果^{5,6)}は、起爆薬類は全て $\log E_{50}$ が-0.5以下で高性能爆薬類は-0.5以上であった。したがって、本フローチャートでは、 $\log E_{50}$ が-0.5以下の物質を打撃感度の高い物質

とした。起爆薬以外では、過塩素酸カリウム/赤燐混合物($\log E_{50} = -0.68$)がこれに含まれる。一方、5kgの落ついを50cmの高さから落下させて10回中1回も爆発しない($\log E_{50} > 1.4$)物質は、打撃感度が低い物質とした。酸化剤/アルミニウム系混合物がこれに含まれる。

着火感度は、試験3の着火性試験の着火し易さで評価する。着火し易さは、セリウム/鉄火花着火性試験の着火までの試行回数、セリウム/鉄火花着火性試験の20回の試行で着火しない場合は小ガス炎着火性試験の着火までの秒数、小ガス炎着火性試験で10秒間火炎を接触させても着火しない場合は、約1000°Cのニクロム線着火性試験の着火までの秒数を指標とする。熱安定性を特徴とする起爆薬以外の起爆薬類⁵⁾や煙火原料⁷⁾はセリウム/鉄火花着火性試験で着火する。また、起爆薬類⁵⁾や高感度であるとされている酸化剤/赤燐系混合物の多くは、小ガス炎着火性試験で5秒以内に着火する¹⁾。したがって、セリウム/鉄火花着火性試験で着火するか、小ガス炎着火性試験で5秒以内に着火する物質は高感度物質とした。また、どの試験方法でも着火しない物質は、着火感度が低い物質とした。

以上の結果を基に危険反応の起こる可能性と起こり易さを総合的に評価する(検討2)。ここで、発熱反応を起こさず($Q_{DSC} \leq 300\text{J/g}$)、すべての感度が低い($T_{DSC} \geq 200^\circ\text{C}$, $\log E_{50} > 1.4$, 小ガス炎着火性試験5秒不着火)物質は、比較的 안전한物質に分類し、エネルギー危険性評価を終了してよい。それ以外の物質については、感度に関する詳細な情報を得るための試験を行う。

高感度物質は、試験4の微量加熱試験によって起爆薬的な物質かどうかを判定する。奈沢らの報告⁸⁾では、起爆薬類やニトログリセリンは1mgの試料量で1mの位置での微量加熱試験による騒音レベルが65dB以上となり、压力容器試験を行ってはいけないとしている。本フローチャートでは、騒音レベルが65dB以上である物質を起爆薬的物質と分類し、以下の試験は危険を伴うので行わないこととした。一方、騒音レベルが50dB以上である物質は、後述の压力容器試験を0.5gの微量から行うこととした⁸⁾。

発熱反応を起こすが感度が低い物質は、試験5の水中雷管起爆試験によって衝撃起爆感度を評価し、物質の危険反応の起こり易さについて詳細な情報を得る。TNTより衝撃起爆感度の高い物質は、一般に鈍感化して取り扱われている⁹⁾ので、TNTを基準として限界ギャップ長(L_{crit})が4mm以上の物質は高感度

物質に分類し、以下の試験は危険を伴うので行わない。

以上の結果を基に総合的に試料の感度を評価し、分類する(検討3)。起爆薬的物質は、取り扱うには危険過ぎる物質であるから、一般の化学会社で取り扱うべきではない。高感度物質を取り扱う場合は、停滞量の制限や定員制の導入、放爆面の設定等の危険反応が起こることを想定した安全対策を講じる必要がある。ここで、起爆薬的あるいは高感度ではないと評価された物質は、以下の標準試験を適用する。

熱爆発の大きさや激しさは、試験6の压力容器試験で評価する。オリフィスと破裂板を用いた消防法压力容器試験¹⁰⁾によっても熱爆発の激しさを評価することは可能であるが、ここでは、密閉式の測圧型压力容器試験¹¹⁾を推奨する。密閉式の測圧型压力容器試験は、0.5g程度の少ない試料量で圧力を検出することが可能であり、熱爆発の危険性について未知の物質を評価する場合に安全に試験を行えるからである。また、測定した圧力波形の最高到達圧力(P_{max})から熱爆発の大きさについて、最大圧力上昇速度(dP/dt_{max})から熱爆発の激しさについての情報が得られる。本フローチャートでは、消防法压力容器試験の場合は消防法危険物確認試験実施マニュアル¹⁰⁾、密閉式の測圧型压力容器試験の場合は国連の危険物輸送に関する勧告¹²⁾に従って危険性を分類する。したがって、消防法压力容器試験でオリフィス径9mmのとき10回中5回以上破裂板が破裂するかまたは密閉式の測圧型压力容器試験で $P_{\text{max}} \times dP/dt_{\text{max}}$ が100MPa²/sを超える物質を危険性大とし、同じくオリフィス径1mmのとき10回中5回以上破裂板が破裂するかまたは $P_{\text{max}} \times dP/dt_{\text{max}}$ が10MPa²/sを超える物質を危険性中とした。

試験3の着火性試験で高い感度を示すが、試験5の水中雷管起爆試験では高い感度を示さない物質がある。このような物質は、衝撃によって爆発的に反応せず、0.3gの試料量の水中爆発では燃焼や分解を捉えられていない可能性がある。そこで、試験7の衝撃着火性試験¹³⁾で衝撃に対する燃焼や分解の起こり易さを評価する。衝撃着火性試験と同じ試料形態の試験でPETNの限界ギャップ長は4mmであったことから、衝撃着火性試験の限界ギャップ長が4mm以上の物質は、衝撃着火感度の高い物質で危険性大とする。

デフラグレーションの激しさは、試験8の燃焼速度試験で評価する。燃焼速度試験は、国連の危険物輸送に関する勧告の中の燃焼速度試験¹⁴⁾が簡便である。

この試験方法で燃焼速度を測定することによって、開放系でのデフラグレーションの激しさが評価できる。本フローチャートでは、国連の危険物輸送に関する勧告¹⁴⁾に従って燃焼速度が2.2mm/s以上の物質を危険性大とした。一方、1gの着火剤を用いても着火できない場合は危険性小とした。

改良型時間/圧力試験¹⁵⁾では、100psi(0.69MPa)から300psi(2.07MPa)まで圧力が上昇するのに要する時間で、密閉系で着火エネルギーが与えられた場合のデフラグレーションの激しさが評価できる。国連の危険物輸送に関する勧告¹²⁾に従って圧力上昇に要する時間が30ms以下の物質を危険性大とした。一方、1gの着火剤を用いても着火できない場合は危険性小とした。

以上の試験によって、試料のエネルギー危険性を総合的に評価する(検討4)。ここで、衝撃による着火や分解の感度が高い物質は、高感度物質に分類し、他の高感度物質と同様に注意して取り扱う。燃焼試験で激しく燃焼する物質は、デフラグレーション性物質に分類し、特に着火源を与えないように注意する。また、加熱に対して爆発的に分解する物質は、熱的に不安定であるから不安定物質に分類し、熱源を与えないように注意し、密閉系や半密閉系では取り扱わない。一方、以上の試験で総合的にエネルギー危険性が小さいと判断できる物質は、試料量が少ない場合に限って比較的安全な物質に分類する。これらの物質は、感度は低いと潜在的なエネルギー危険性を持つので注意が必要である。

以上の試験で、高感度ではなく、激しい燃焼や爆発的な分解を起こさないと評価された物質を大量に取り扱う場合は、以下の反応伝播性試験を行う。

反応伝播性は、試験9の可変試料量試験によって評価する。水中雷管起爆試験の結果等から試料が爆ごうしないことが明らかな場合は、MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験¹⁶⁾が簡便である。この試験で反応を伝播する兆候がみられた物質は弾動振子を用いた可変試料量試験¹⁷⁾によって確認する。試料が爆ごうするかしないか不明な場合は、水中50/60鉄管試験が適用できる。

一方、試料が爆ごうを伝播する場合は、試験10のBAMの50/60鉄管試験¹²⁾を適用する。

ここで、反応伝播性試験の結果を評価する(検討5)。デフラグレーションを伝播すると判定された物質はデフラグレーション性物質に、爆ごうを伝播すると判定された物質は低感度爆発物に分類する。いずれも、感度は低いと試料の一

部で危険反応が起こると試料全体に伝播する可能性があるため、大量に扱う場合は、大量爆発を想定した安全対策を講じる必要がある。

感度が低く、反応を伝播しない物質を流通させるためには、流通状態の包装品の安全性を確認する必要がある。試験11-14は、そのための試験である。一部、国連の危険物輸送に関する勧告¹²⁾に試験結果が採録されているが、大量の試料と広大な実験場を必要とするために国内ではほとんど実例がない。

以上の試験結果を基に、包装品の安全性を評価する(検討6)。爆発的な反応を起こすことが確認された包装品は、爆発性包装品に分類される。国連の危険物輸送に関する勧告¹⁴⁾では、このような包装品は、包装重量や輸送方法等に制限を受ける。

以上の試験によって最終的にエネルギー危険性がないと判断された試料および包装品は、比較的安全な物質に分類され、自由に取り扱いすることができる。

以下に、このフローチャートを用いた危険性評価システムを実際に適用した例を示す。

4.2 エネルギー危険性評価システムの適用例

4.2.1 黒色粉状火薬への適用例¹⁸⁾

黒色火薬は、世界最古の火薬で古くから利用され、現在でも打上げ煙火の発射薬や火工品の原料として利用されている。しかし、その一方で数多くの事故を経験しており、最近でもその事故は絶えない。

ここでは粉状の黒色火薬(粉状黒色火薬)にエネルギー危険性評価システムを適用し、黒色火薬のエネルギー危険性を評価した。

検討1

粉状黒色火薬は、酸化剤(硝酸カリウム)と可燃物(硫黄および木粉)の混合物である。

粉状黒色火薬は、昔から数多くの事故例がある。

検討1の結論

粉状黒色火薬は、危険な反応性化学物質であるから、エネルギー危険性を評価しなければならない。

試験1 SC-DSC試験

DSC分解開始温度は、319°Cであった。

DSC分解熱は、3077J/gであった。

試験2 打撃感度試験

直接打撃による落球式打撃感度試験の50%爆点エネルギーの対数値は、0.17であった。

試験3 着火性試験

a. 小ガス炎着火性試験

3ml (2.8g)の半球状堆積試料の小ガス炎による着火までの時間は、3回の試行で、6.0秒、4.6秒、1.8秒で火炎を伴って発火した。

b. ニクロム線着火性試験

3ml (2.8g)の半球状堆積試料の約1000°Cのニクロム線による着火までの時間は、3回の試行で、3回とも瞬時に着火した。

検討2

粉状黒色火薬は、発熱量が大きく、自己反応性であると予想される。

打撃感度、熱感度は高くないが、着火感度が高く、着火後の燃焼は、激しい。

検討2の結論

粉状黒色火薬は、高感度物質であるから、微量加熱試験によって起爆薬的であるかどうかを確認しなければならない。

試験4 微量加熱試験

1mgの試料を370°Cに熱した鉄板上に置いたときの分解時の騒音レベルは、50dB以下であった。

検討3

粉状黒色火薬は、起爆薬的に反応しない。

検討3の結論

粉状黒色火薬は、起爆薬的物質ではないが、着火感度が高い高感度物質に分類される。したがって、火災や高温物体などの着火源を近付けないように注意して取り扱う必要がある。

通常は、ここで物質を高感度物質に分類し、エネルギー危険性評価を終了する。ここでは、参考のためにフローチャートの他の試験も実施した。

追加試験5 水中雷管起爆試験

0.3gの試料の限界ギャップ長は、0号雷管で1mmであった。

検討3(補足)

粉状黒色火薬は、衝撃に対する起爆感度は高くない。

追加試験6 圧力容器試験

試料量を規定より少なくした3gの試料の消防法圧力容器試験では、オリフィス径9mmでの2回の試行で、2回とも破裂板が破裂した。

試料量1gの密閉式の測圧型圧力容器試験では、2回の試行で最高到達圧力

は、1.08MPaおよび1.25MPaであった。このときの圧力上昇速度は220MPa/sおよび205MPa/sであった。

追加試験7 衝撃着火性試験

5gの試料は、0号雷管でギャップ長12mmで着火し、14mmで着火しなかった。

追加試験8 燃焼速度試験

国連の燃焼速度試験では、点火玉と着火剤による着火で炎を伴って燃焼し、燃焼速度は40mm/sであった。

改良型時間/圧力試験で、0.69MPaから2.07MPaまでの昇圧に要した時間は、1.02msで、炎を伴って燃焼した。

検討4(補足)

粉状黒色火薬は、密閉下、半密閉下での加熱で激しく分解する。この分解は黒色火薬の酸化剤成分である硝酸カリウムによるもので、酸素を放出するため、分解と同時に可燃物成分である硫黄や木粉が燃焼すると予想される。

粉状黒色火薬は、衝撃による着火感度が高い。

粉状黒色火薬は、開放下での点火で速く燃焼し、密閉下での点火で激しく燃焼する。

検討4の結論(補足)

粉状黒色火薬は、弱い衝撃によって爆発しないが着火する危険性大の高感度物質に分類される。また、加熱によって激しく分解し、燃焼に至ることが予想され、点火によって激しく燃焼する危険性大のデフラグレーション性物質である。

追加試験9 可変試料量試験

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験では、6号雷管とPETN 0.6gによる起爆で、12.5gまで試料量とともに振れ幅が増加した。

追加試験10 50/60鉄管試験

鉄管に装填された600gの試料は、6号雷管とRDXブースターによる起爆で、デフラグレーションを起こした。鉄管の残管長は200mmで、光ファイ

バーを用いて測定した爆速は1680m/sであった。

検討5(補足)

粉状黒色火薬は、デフラグレーションを伝播する。50/60鉄管を破壊するような爆ごうは伝播しない。

検討5の結論(補足)

粉状黒色火薬は、デフラグレーション性物質である。

以上の追加試験により、粉状黒色火薬はデフラグレーションを伝播することが確認されたので、さらに試料量の大きな試験は行わなかった。

以上の粉状黒色火薬のエネルギー危険性評価の結果をまとめ、図4.3にフローチャートを示した。

粉状黒色火薬のエネルギー危険性評価の結論

粉状黒色火薬は、起爆薬の物質ではないが、着火感度が高い高感度物質に分類される。したがって、火災や高温物体などの着火源を近づけないように注意して取り扱う必要がある。

また、追加実験により、弱い衝撃によって、爆発しないが着火する高感度物質であることが確認された。密閉下、半密閉下での加熱では激しく分解し、燃焼に至ることが予想され、密閉下、開放下での点火によって激しく燃焼するデフラグレーション性物質である。

黒色火薬は、現在日本では、火薬類取締法が適用され、取り扱いが制限されている。

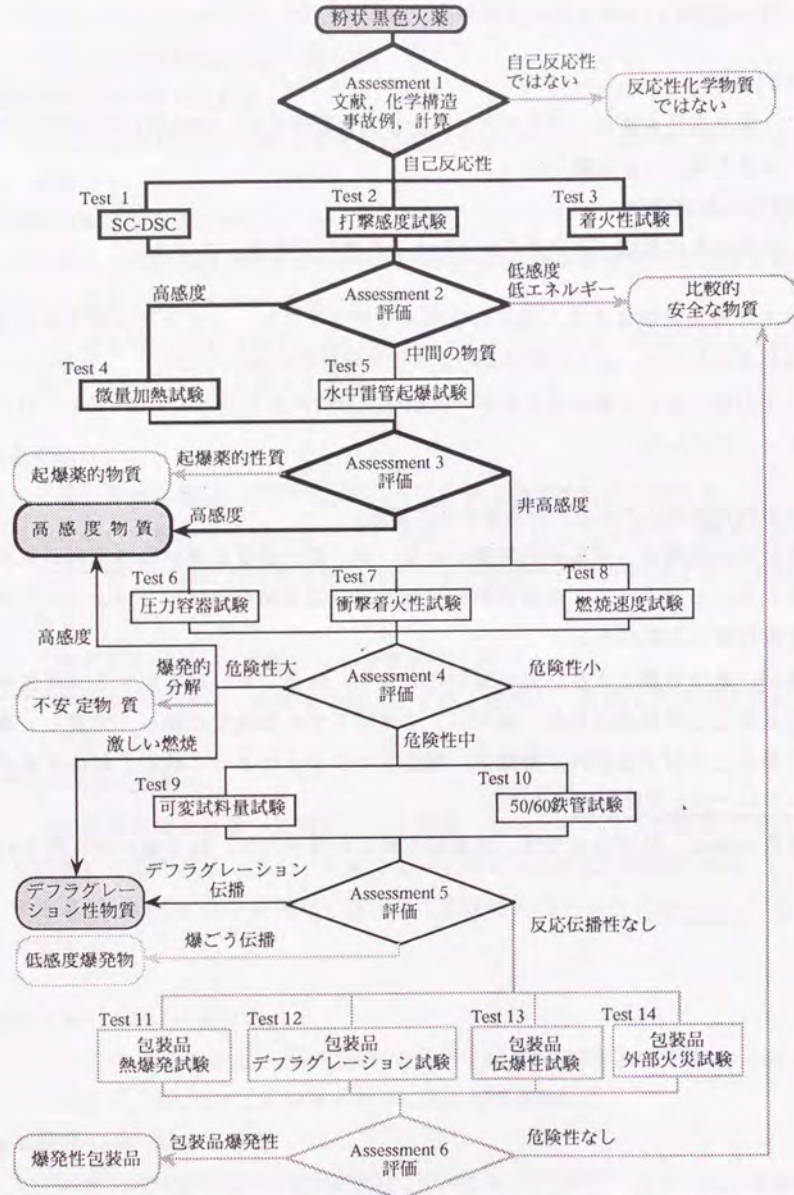


Fig.4.3 Assessment of energy hazards for powdery black powder.

4.2.2 過酸化ベンゾイルへの適用例¹³⁾

過酸化ベンゾイル (Dibenzoyl Peroxide) は、有機過酸化物の一種である。古くから、油脂や小麦粉の漂白剤として利用され、近年は、ラジカル発生源として重合開始剤等に利用されている。

一方、過酸化ベンゾイルは、古くから世界各地で数多くの事故を起こしており、危険な物質であることが知られている。したがって、小麦粉の漂白等の目的に使用される過酸化ベンゾイルは、20%程度に希釈されて流通している。化学工業用には、技術的純品(純度98%以上、以後100%BPOと略記)、75%水湿品(25%含水产品、以後75%BPOと略記)および50%ペースト品(50%の可塑剤でペースト状にした製品)が流通している。

平成2年5月26日、東京都の化学工場で過酸化ベンゾイルの爆発事故が発生し、死者9名および負傷者17名を出した。事故を起こしたのは、100%BPOであることが知られている。このような悲惨な事故を繰り返さないためには、事故の原因となった物質の性質を明らかにし、より安全な取り扱い方法を考えることが重要である。

ここでは、100%BPOおよびより安全な製品と考えられている75%BPOにエネルギー危険性評価システムを適用した。

4.2.2.1 過酸化ベンゾイル100%品のエネルギー危険性評価

検討1

100%BPOは、 $\begin{array}{c} \text{—C—O—O—C—} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ の化学構造の爆発性原子団を含む有機過酸化物である。

100%BPOは、昔から数多くの爆発事故例および爆発危険性事例がある。

検討1の結論

100%BPOは、自己反応性であるから、エネルギー危険性を評価しなければならない。

試験1 SC-DSC試験

DSC分解開始温度は、110°Cであった。

DSC分解熱は、1407J/gであった。

試験2 打撃感度試験

直接打撃による落球式打撃感度試験の50%爆点エネルギーの対数値は、-0.03であった。

試験3 着火性試験

a. セリウム/鉄火花着火性試験

数mgの試料を濾紙上に置き、約5mm離れた位置からセリウム-鉄火花を1秒間隔で25回与えたが、3回の試行で、3回とも非着火であった。

b. 小ガス炎着火性試験

0.5gの試料の小ガス炎による着火までの時間は、3回の試行で、0.37秒、0.13秒、0.23秒で、赤い炎と黒煙を上げて発火した。

c. ニクロム線着火性試験

0.5gの試料の約1000°Cのニクロム線による着火までの時間は、2回の試行で、0.15秒および0.02秒で白煙を上げて激しく分解した。

検討2

100%BPOは、発熱量が大きく、自己反応性であると予想される。

100%BPOは、熱感度、打撃感度、着火感度が高い。

検討2の結論

100%BPOは、高感度物質であるから、微量加熱試験によって起爆薬的であ

るかどうかを確認しなければならない。

試験4 微量加熱試験

1mg, 5mg, 10mgの試料を140°Cに熱した鉄板上に置いたときの分解時の騒音レベルは、それぞれ、50dB, 61dB, 66dBであった。

検討3

100%BPOは、起爆薬的に反応しない。

検討3の結論

100%BPOは、起爆薬的物質ではないが、熱感度、打撃感度および着火感度が高い高感度物質に分類される。したがって、高温となる場所に置いたり、打撃や摩擦等の機械的な刺激を与えたり、火炎や高温物体等の着火源を近付けないように注意して取り扱う必要がある。

通常は、ここで物質を高感度物質に分類し、エネルギー危険性評価を終了する。ここでは、参考のためにフローチャートの他の試験も実施した。

追加試験5 水中雷管起爆試験

0.3gの試料の限界ギャップ長は、0号雷管で16mm以上であった。ただし、ギャップ長4mm以上では、試料の全量は反応していない。

検討3(補足)

100%BPOは、衝撃に対する起爆感度が高い。

参考. MkIII弾動白砲を用いた小型ギャップ試験では、ギャップ長40mmまで分解による煙の発生が確認されている。

追加試験6 圧力容器試験

5gの試料の消防法圧力容器試験では、オリフィス径9mmで破裂板が破裂した。

試料量0.5gの密閉式の測圧型圧力容器試験では、最高到達圧力は0.30MPa, 最大圧力上昇速度は30.9MPa/sであった。試料量1gの密閉式の測圧型圧力容器試験では、最高到達圧力は0.53MPa, 最大圧力上昇速度は89.4MPa/sであった。

追加試験7 衝撃着火性試験

5gの試料は、0号雷管でギャップ長16mmで着火し、17mmで着火しなかった。

追加試験8 燃焼速度試験

国連の燃焼速度試験では、点火玉による点火で炎を伴わないで分解し、分解速度は250mm/sであった。また、点火玉と粉状黒色火薬による着火で炎を伴って燃焼し、燃焼速度は160mm/sであった。

改良型時間/圧力試験で、0.69MPaから2.07MPaまでの昇圧に要した時間は、0.28msで、炎を伴わないで分解した。

検討4(補足)

100%BPOは、密閉下、半密閉下での加熱で激しく分解する。

100%BPOは、衝撃による着火感度が高い。

100%BPOは、開放下での粉状黒色火薬による着火で激しく燃焼し、開放下および密閉下での点火で激しく分解する。

検討4の結論(補足)

100%BPOは、加熱や点火によって激しく分解または燃焼する危険性大の不安定物質である。また、弱い衝撃によって爆発しないが着火する危険性大の高感度物質に分類され、デフラグレーション性物質である。

追加試験9 可変試料量試験

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験では、6号雷管とPETN 0.6gによる起爆で、30gまで試料量とともに振れ幅が増加した。

弾動振子を用いた可変試料量試験では、6号雷管とPETN 20gによる起爆で、300gまで試料量とともに振れ幅が増加した。

追加試験10 50/60鉄管試験

鉄管に装填された試料は、6号雷管とRDXブースターによる起爆で、50/60鉄管を破壊しないが、残留物は確認されなかった。

検討5(補足)

100%BPOは、デフラグレーションを伝播するが、50/60鉄管を破壊するような反応は伝播しない。

検討5の結論(補足)

100%BPOは、デフラグレーション性物質である。

以上の追加試験により、100%BPOはデフラグレーションを伝播することが確認されたので、さらに試料量の大きな試験は行わなかった。以下の100%BPOの包装品に関する試験結果は、国連の危険物輸送に関する勧告に記載された試験結果¹²⁾または実際の事故例である。

追加試験11 包装品熱爆発試験

樹脂製の裏地の着いた紙袋に装填された0.454kgの試料は、SADT温度より約10°C高い温度のチャンバー中で熱爆発した。

追加試験12 包装品デフラグレーション試験

鉄製ドラム缶に装填された25kgの試料は、点火玉による点火で、ドラム缶を40以上の破片にした。

追加試験13 包装品伝爆性試験

ファイバードラムに装填された25kgの試料は、高性能爆薬の爆発による起爆で、試験場所にクレターを形成するが、証拠板に孔を開けない。

追加試験14 包装品外部火災試験

包装品が火災に巻き込まれて爆発した事故例がある。

検討6(補足)

100%BPOの包装品は、点火によってデフラグレーションを伝播し、起爆するとクレターを形成するような反応を起こす。また、高温に置かれると熱爆発を起こし、外部火災によって爆発した例がある。

検討6の結論(補足)

100%BPOの包装品は、爆発性包装品である。

以上の過酸化ベンゾイル100%品のエネルギー危険性評価の結果をまとめ、図4.4にフローチャートを示した。

過酸化ベンゾイル100%品のエネルギー危険性評価の結論

過酸化ベンゾイル100%品は、起爆薬的物質ではないが、熱感度、打撃感度および着火感度が高い高感度物質に分類される。したがって、高温となる場所に

置いたり、打撃や摩擦等の機械的な刺激を与えたり、火炎や高温物体等の着火源を近付けないように注意して取り扱う必要がある。

また、追加実験により、加熱や点火によって激しく分解する不安定物質であり、弱い衝撃によって爆発しないが着火する高感度物質であることが確認され、デフラグレーションを伝播するデフラグレーション性物質であった。

包装品は、熱爆発を起こし、デフラグレーションを伝播する。起爆するとクレーターを形成するような反応を起こす。また、外部火災によって爆発した例があり、爆発性包装品に分類される。

したがって、過酸化ベンゾイル100%品は、大量に普通の工場では取り扱うには不適當である。やむを得ず大規模に取り扱う場合は、火薬類のように充分な保安距離をとり、遠隔操作または定員制を採用すべきである。また、包装単位を小さく限定したり、不活性物質で希釈して安全化して取り扱うことが望ましい。

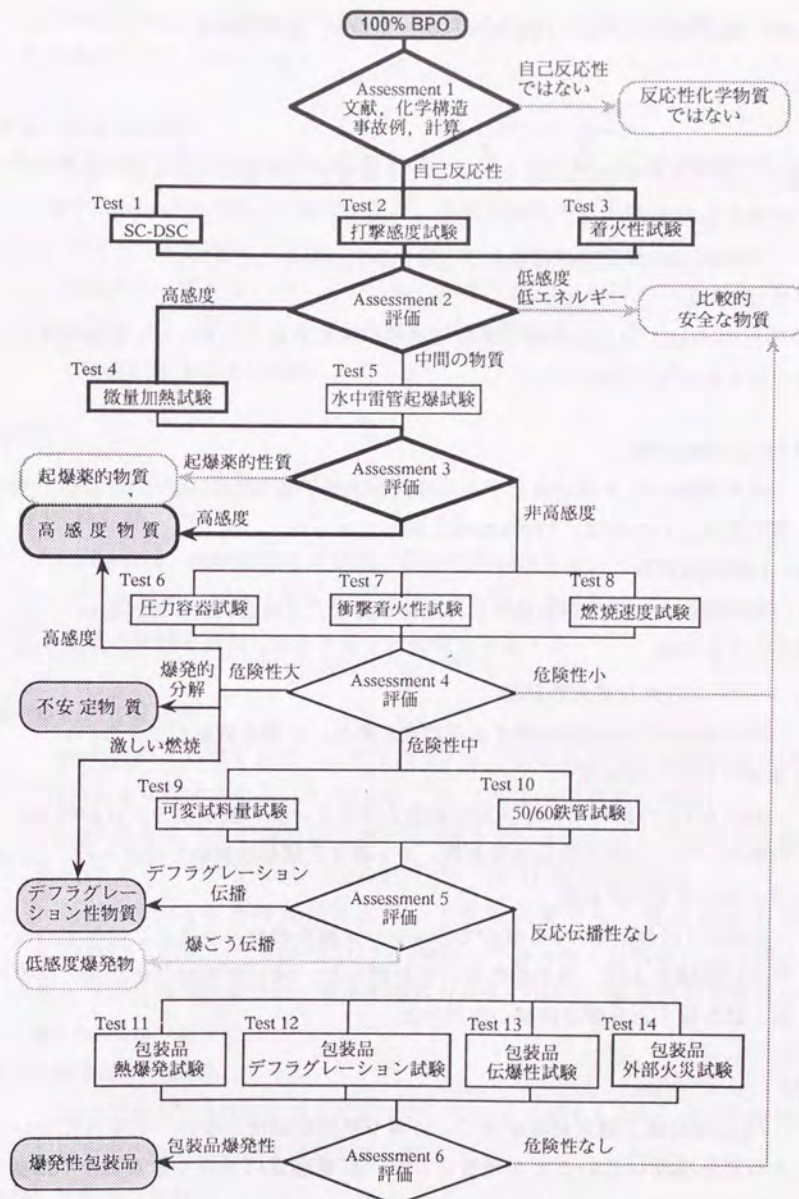


Fig.4.4 Assessment of energy hazard for 100% BPO.

4.2.2.2 過酸化ベンゾイル75%含水品のエネルギー危険性評価

検討1

75%BPOは、 $\begin{array}{c} \text{—C—O—O—C—} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ の化学構造の爆発性原子団を含む有機過酸化物を含有する。

75%BPOの爆発事故例および危険性事例は見あたらない。

検討1の結論

75%BPOは、自己反応性である可能性があるから、エネルギー危険性を評価しなければならない。

試験1 SC-DSC試験

試料調製中に水分が蒸発する可能性があり、正確な試験ができない。実際に測定した結果は、100%BPOと同じであった。

試験2 打撃感度試験

試料調製中に水分が蒸発する可能性があり、正確な試験ができない。

試験3 着火性試験

a. セリウム/鉄火花着火性試験

試料調製中に水分が蒸発する可能性があり、正確な試験ができない。

b. 小ガス炎着火性試験

3ml(2.1g)の試料に小ガス炎を接触させると、炎の接触部分だけが間欠的に燃焼した。10秒間接触させた後、炎を離すと燃焼は継続しなかった。

c. ニクロム線着火性試験

3ml(2.1g)の試料に約1000°Cのニクロム線を接触させると、接触部分だけが白色煙を上げ、炎を伴わないで分解した。10秒間接触させた後、ニクロム線を離すと分解は継続しなかった。

検討2

75%BPOは、着火感度が低く、分解や燃焼を継続しない。水を含んでいるので熱感度は低いことが予想される。打撃感度は予測できないが100%BPOよりは低いと予想される。

検討2の結論

75%BPOは、高感度物質ではないと予想される。打撃感度に関しては、衝撃起爆感度から予測できる。

試験4 微量加熱試験

75%BPOは、高感度ではないと予想されるので行わない。また、試料調製中に水分が蒸発する可能性があり、正確な試験ができない。

試験5 水中雷管起爆試験

試験を行っていないが、次の結果を参考とする。

参考試験 MkIII弾動白砲を用いた可変起爆剤試験

0号雷管接触起爆で起爆されない。

検討3

75%BPOは、衝撃起爆感度が低い。

検討3の結論

75%BPOは、衝撃起爆感度が低いので打撃感度も低いと予想される。したがって、熱感度、打撃感度および着火感度が低く高感度物質ではないので、さらに他の試験を適用しエネルギー危険性を評価する。

試験6 圧力容器試験

5gの試料を普通に装填したかさ比重約0.64の消防法圧力容器試験では、9mmのオリフィスを用いた2回の試行で、2回とも破裂板が破裂した。一方、5gの試料を圧搾して装填したかさ約比重1.1の消防法圧力容器試験では、9mmのオリフィスを用いた2回の試行で、1回だけ破裂板が破裂した。

試料量0.5gの密閉式の測圧型圧力容器試験では、最高到達圧力は0.24MPa、最大圧力上昇速度は24.2MPa/sであった。試料量1gの密閉式の測圧型圧力容器試験では、最高到達圧力は0.42MPa、最大圧力上昇速度は90.6MPa/sであった。

試験7 衝撃着火性試験

5gの試料は、0号雷管挿入起爆では、着火も分解もしない。6号雷管挿入起爆では、淡青色の煙を発生して分解した。

試験8 燃焼速度試験

国連の燃焼速度試験では、点火玉と着火剤または粉状黒色火薬で着火す

ることができなかった。

改良型時間/圧力試験で、0.69MPaから1.93MPaまで(1.93MPaで破裂板が破裂した)の昇圧に要した時間は、5.3msで、炎を伴わないで分解した。

検討4

75%BPOは、密閉下、半密閉下での加熱で激しく分解する。ただし、圧搾した場合に分解が穏やかになる可能性がある。密閉下での加熱による最高到達圧力は、100%BPOの約79%であるが、最大圧力上昇速度はほぼ等しい。

75%BPOは、衝撃による着火感度が低い。

75%BPOは、開放下では着火剤や粉状黒色火薬で着火できない。一方、密閉下での点火では激しく分解するが、その際の圧力上昇速度は100%BPOの約1/20である。

検討4の結論

75%BPOは、密閉下や半密閉下では、加熱や着火で激しく分解する不安定物質である。開放下では、衝撃を与えても着火や分解を起こさないが、大量に扱う場合には、さらにエネルギー危険性を確認する必要がある。

試験9 可変試料量試験

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験では、試料量が増えても振れ幅は増加しない。

弾動振子を用いた可変試料量試験では、試料量が増えても振れ幅は増加しない。

参考試験 水中50/60鉄管試験

80%BPOおよび90%BPOは、試料量が増えても正味の気泡エネルギーは増加しない。

試験10 50/60鉄管試験

鉄管に装填された試料は、6号雷管とRDXブースターによる起爆で、反応を伝播せず、約半分の試料が残留した。

検討5

75%BPOは、反応を伝播しない。

検討5の結論

75%BPOは、反応を伝播しないが、一般に流通させるためには、包装品の安全性を確認する必要がある。

以下の75%BPOの包装品に関する試験結果は、吉田らが中国で行った実験結果^{19,20)}である。

試験11 包装品熱爆発試験

段ボール箱に入れられた10kgの試料は、試料内部のヒーターの加熱によって分解するが、爆発しなかった。段ボール箱は、破片にならなかった。

試験12 包装品デフラグレーション試験

段ボール箱に入れられた10kgの試料は、着火剤によって反応を開始しなかった。したがって、段ボール箱を破片にしなかった。

試験13 包装品伝爆性試験

段ボール箱に入れられた10kgの試料は、伝爆薬を用いた起爆によって未反応物が残留した。段ボール箱は破片になり、証拠板が変形し、クレーターが形成されたが、その程度は小麦粉を試料とした場合と同程度であった。

試験14 包装品外部火災試験

段ボール箱に入れられた25kgの試料10箱は、外部からの火災で燃焼するが、爆発しなかった。

検討6

75%BPOの包装品は、反応を伝播しない。また、加熱すると分解し、外部火災によって燃焼するが、爆発しない。

検討6の結論

75%BPOの包装品は、比較的安全な物質である。

以上の過酸化ベンゾイル75%含水品のエネルギー危険性評価の結果をまとめ、図4.5にフローチャートを示した。

過酸化ベンゾイル75%含水品のエネルギー危険性評価の結論

過酸化ベンゾイル75%含水品は、熱感度、衝撃感度、着火感度が低い。開放

下では、衝撃を与えても着火や分解を起こさず、危険な反応を伝播しない。しかし、密閉下や半密閉下では、加熱や着火で激しく分解する不安定物質に分類される。

包装品は、反応を伝播しない。また、加熱すると分解し、外部火災によって燃焼するが、爆発しないので比較的 안전한物質に分類される。ただし、密閉下や半密閉下では激しく分解するので、金属密閉容器を使用してはいけない。また、含有している水分が失われるような状態に置いてはいけない。

過酸化ベンゾイル75%含水晶は、包装品の状態で安全化されているが、条件によっては不安定であるから何かの規制が必要である。

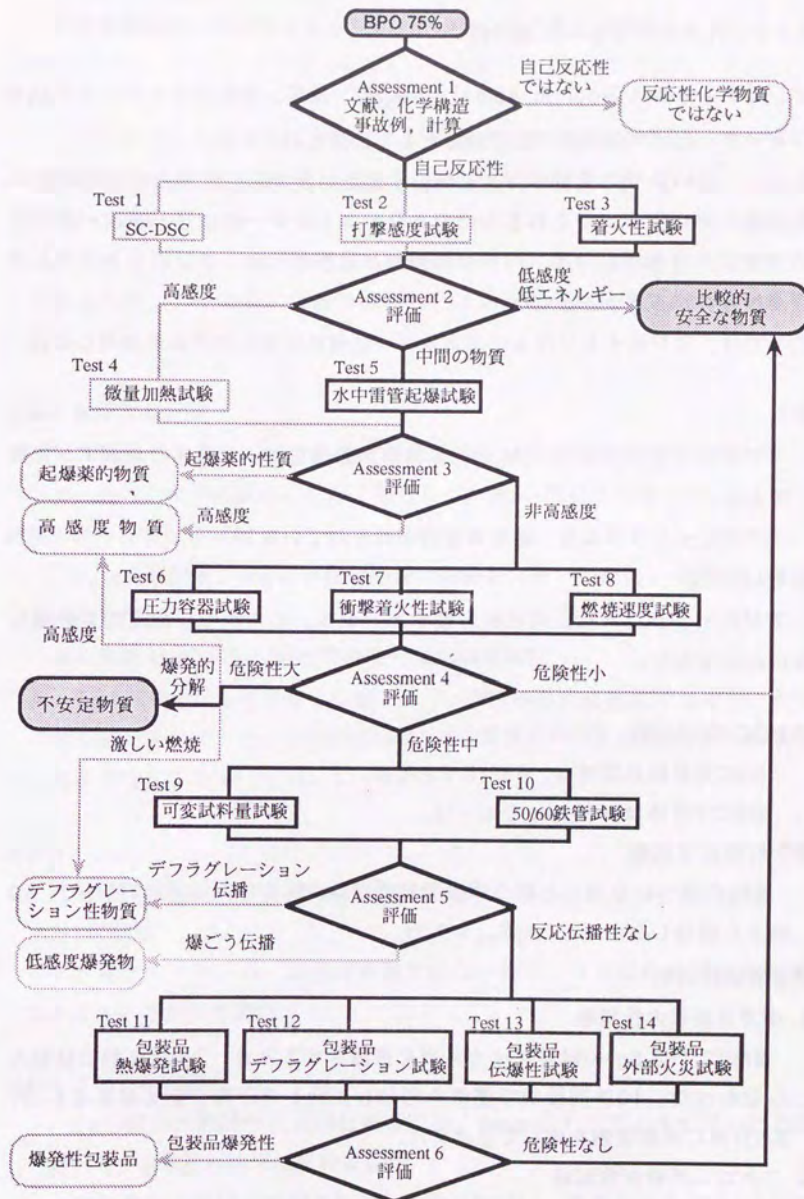


Fig.4.5 Assessment of energy hazard for 75% BPO.

4.2.3 アジ化ナトリウムへの適用例²¹⁾

アジ化ナトリウム(Sodium Azide; NaN_3)は、近年、自動車用エアバッグのインフレーター用ガス発生剤の主要成分として注目されている。

しかし、短い時間に大量のガスを発生するというガス発生剤としての特性は、爆発的な分解によって得られるものであり、エネルギー危険性と表裏一体である。実際に、日本では、エアバッグの開発が進むにつれ、アジ化ナトリウムの事故が報告されるようになった。

ここでは、アジ化ナトリウムにエネルギー危険性評価システムを適用した、

検討1

アジ化ナトリウムは、 $-\text{N}_3$ の化学構造の爆発性原子団を含む無機アジ化物である。

アジ化ナトリウムは、爆発事故例が知られている。

検討1の結論

アジ化ナトリウムは、自己反応性であるから、エネルギー危険性を評価しなければならない。

試験1 SC-DSC試験

DSC分解開始温度は、 487°C であった。

DSC分解熱は、 561J/g であった。

試験2 打撃感度試験

5kgの落ついをを用いた落つい感度試験では、落高1mの10回の試行で、10回とも爆発しなかった($\log E_{50} > 1.7$)。

試験3 着火性試験

a. 小ガス炎着火性試験

3ml(3.1~3.5g)の試料に小ガス炎を接触させるとき、3秒間接触では着火しなかった。10秒間接触で燃焼を開始し、約1~3分間で燃え尽きるか、約2.5分後に未燃焼物を残して立消えた。

b. ニクロム線着火性試験

3ml(2.9~3.3g)の試料に約 1000°C のニクロム線を接触させるとき、3秒間接触して離すと、11~17秒後に立消えた。10秒間接触させると、16秒後に

未燃焼物を残して立消えるか、約1.5~2.5分間で燃え尽きた。

検討2

アジ化ナトリウムは、熱感度、打撃感度、着火感度が低い。着火後に燃焼を継続することがあるが、激しい燃焼ではない。

検討2の結論

アジ化ナトリウムは、高感度物質ではない。しかし、燃焼を継続する性質があるので、さらに他の試験を適用し、エネルギー危険性を評価する必要がある。

試験4 微量加熱試験

アジ化ナトリウムは、高感度物質ではないので行わなくてよい。ここでは、参考のために試験したが、騒音レベルは50dB以下であった。

試験5 水中雷管起爆試験

0.3gの試料は、0号雷管接触起爆で起爆されない。また、参考として次の試験を行った。

参考試験 MkIII弾動白砲を用いた可変起爆剤試験

5gの試料は、0号雷管で起爆されず、3kgの弾丸を投射できない。6号雷管で爆発するが、その正味振れ幅は、6号雷管とPETN 0.6gによる起爆の場合より小さく完全に反応していない。

検討3

アジ化ナトリウムは、衝撃起爆感度が高くない。

検討3の結論

アジ化ナトリウムは、高感度物質ではないので、さらに他の試験を適用し、エネルギー危険性を評価する。

試験6 圧力容器試験

5gの試料の消防法圧力容器試験では、9mmのオリフィスを用いた2回の試行で、2回とも破裂板が破裂した。

試料量1gの密閉式の測圧型圧力容器試験では、最高到達圧力は 1.22MPa 、最大圧力上昇速度は 43.0MPa/s であった。

試験7 衝撃着火性試験

5gの試料は、0号雷管接触起爆では、試料表面は着火するが燃焼が伝播せず未反応物が残留した。

0号雷管挿入起爆では、火炎が観察されず、未反応物が残留した。6号雷管挿入起爆では、火炎が観察されたが、未反応物が僅かに残留した。

試験8 燃焼速度試験

改良型時間/圧力試験では、着火剤1gでは着火せず、着火剤3gでの圧力は、100psi(0.69MPa)に到達しなかった。このとき、試験容器内に未反応物が確認された。

検討4

アジ化ナトリウムは、密閉下、半密閉下での加熱で激しく分解する。

アジ化ナトリウムは、衝撃によって火が観察されることがあるが、反応を伝播しない。

アジ化ナトリウムは、着火剤による着火感度が低く、着火しても反応を伝播しない。

検討4の結論

アジ化ナトリウムは、密閉下や半密閉下では、加熱によって激しく分解する不安定物質である。衝撃を与えても着火や分解を起こさないが、大量に扱う場合には、さらにエネルギー危険性を確認する必要がある。

試験9 可変試料量試験

MkIII弾動白砲を用いた可変試料量試験では、試料量が増えても振幅は増加しない。

試験10 50/60鉄管試験

試験9の結果からアジ化ナトリウムは、反応を伝播せず未反応物が残留する可能性が高い。一方、アジ化ナトリウムは、生体に対する毒性が知られており、未反応物の処理が困難なため試験は行わなかった。

検討5

アジ化ナトリウムは、反応を伝播しない。

検討5の結論

アジ化ナトリウムは、反応を伝播しないが、一般に流通させるためには、包装品の安全性を確認する必要がある。

ここで、フローチャートに沿ってエネルギー危険性評価を続けるためには、アジ化ナトリウムの包装品に対する試験を行わなければならない。包装品の安全性を確認する際には、反応を伝播せず未反応物が残留する可能性が高い。一方、アジ化ナトリウムは、生体に対する毒性が知られており、未反応物の処理が困難であることが予想される。したがって、ここでは、包装品に対する試験は行わなかった。

以上のアジ化ナトリウムのエネルギー危険性評価の結果をまとめ、図4.6にフローチャートを示した。

アジ化ナトリウムのエネルギー危険性評価の結論

アジ化ナトリウムは、衝撃感度、熱感度、着火感度が低い。開放下で少量の試料は、火炎や高温物体で着火されても穏やかに燃焼するだけである。しかし、密閉下や半密閉下での加熱によって激しく分解する不安定物質に分類される。

危険な反応は伝播しないと予想されるが、50/60鉄管試験や包装品に対する試験は、未反応残留物が毒性であることから実施が困難である。

また、アジ化ナトリウムは、それ自身の毒性とは別に分解して窒素ガスを発生すると同時に、金属ナトリウムを遊離する。金属ナトリウムは、水と反応し発火することが知られており、アジ化ナトリウムを取り扱う際や試験後の容器や残留物の処理には、この点に対する注意も必要である。

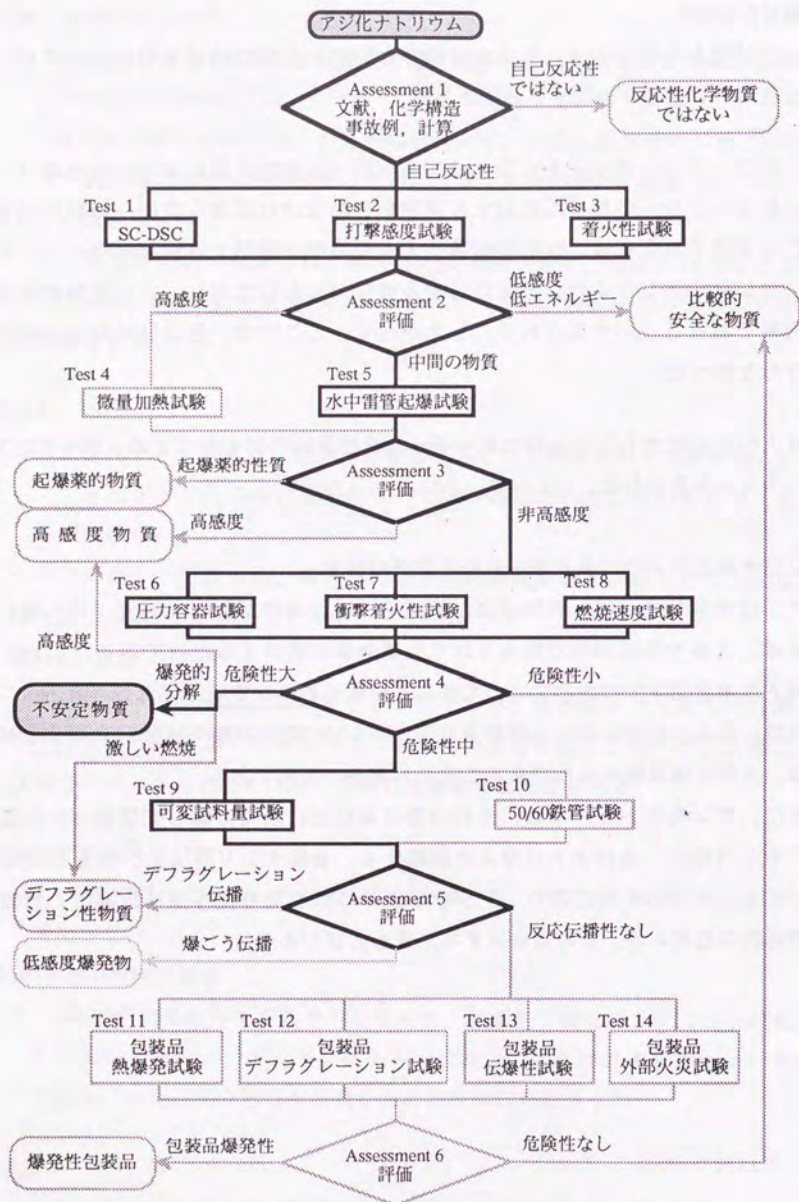


Fig.4.5 Assessment of energy hazard for sodium azide.

4.3 結論

粉状黒色火薬、過酸化ベンゾイル100%品および75%含水晶、アジ化ナトリウムにフローチャートを用いたエネルギー危険性評価システムを適用し、エネルギー危険性に応じて分類することができた。事故例のない過酸化ベンゾイル75%含水晶を除いては、高感度物質や、不安定物質、デフラグレーション性物質に分類され、事故を起こす潜在的な危険性を持っていることが確認された。

このフローチャートでは、特にエネルギー危険性評価試験を行う際の安全を考慮して、微試料量の試験から徐々に試料量の大きな試験を行うように配列した。しかし、着火感度や圧力容器試験等の一部の試験では、エネルギー危険性を正確に判定するための規定の試料量が多く、もし、全量が一度に反応を起こした場合に危険が予想される。このような試験では、まず、関連した他の試験の結果を十分に検討した上で、試料量を減らした予備試験を行い、試験実施上の危険性がないことを確認してから規定の試料量で試験を行うことが望ましい。

必要に応じて予備試験を行うことによって、エネルギー危険性評価をより安全に行うことができる。

4.4 将来展望

潜在的なエネルギー危険性を持つ反応性化学物質を流通させる場合には、実際の包装品の状態での安全性を確認することが重要である。

包装品の安全性の確認のための試験は、これまで、国内ではあまり実施されていなかった。本研究で引用した試験結果も、海外で行われた国連の危険物輸送に関する勧告に収録された試験結果¹²⁾または最近、中国で行われた実験の結果^{19,20)}である。最近、このような試験に対する関心が高まり、日本各地で研究や試験場の確保の動きが見られることは、歓迎すべき状況である。

その一方で、包装品の安全性を実規模試験によらないで正確に確認できる試験方法を開発することも望まれ、今後、我々研究に携わる者の一つの目標である。

これまでの研究により反応性化学物質のエネルギー危険性評価システムは、その目的である反応性化学物質の危険性を把握するという点では満足できる状態に近付いてきた。しかし、実際には反応性化学物質のエネルギー危険性を把握するだけでは反応性化学物質による事故を無くすことはできない。反応性化学物質の事故の多くが、その製造プロセスで起こっているからである。

世界的にも、反応性化学物質の製造プロセスにおけるエネルギー危険性評価方法の研究が盛んである。世界的な総合化学会社では、そのための試験装置を開発し、既に販売されている。ARC(Accelerating Rate Calorimeter)²²⁾や反応熱量計(Reaction Calorimeter)²³⁾等がそうである。今後、これらの試験を含めた総合的なエネルギー危険性評価システムの開発が期待される。

参考文献

- 1) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社(1988)
- 2) United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, "Diferential Scanning Calorimetry (DSC) Test, Transmitted by the Expert from Japan", Restrcted ST/SG/AC.10/C.4/R., 10 April (1991)
- 3) 細谷文夫, 金子良昭, 吉沢二千六, 田村昌三, 森崎繁, 板橋国夫, 吉田忠雄, 「ニトロ化合物系耐熱爆薬の合成と爆発性評価(I), 密封セルDTAによるニトロ化合物の安定性と伝爆性評価」, 工業火薬, **49**(5), 322 (1988)
- 4) 細谷文夫, 周興喜, 波多野日出男, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「ニトロ化合物系耐熱爆薬の合成と爆発性評価(II), KHNDのSC-DSC, 打撃感度及び着火性」, 工業火薬, **52**(2), 121(1991)
- 5) 波多野日出男, 吉沢二千六, 矢橋英郎, 和田有司, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(I), 高感度物質の着火性, 落球およびSC-DSC試験」, 工業火薬, **51**(2), 70(1990)
- 6) 周興喜, 波多野日出男, 和田有司, 姿沢俊雄, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(IV), 各種打撃 衝撃感度試験の比較」, 工業火薬, **52**(5), 363
- 7) 和田有司, 矢橋英郎, 細谷文夫, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星および星組成物の安全に関する研究(I), モデル星組成物の打撃感度, 着火性, 摩擦感度及び熱安定性」, 工業火薬, **50**(6), 487(1989)
- 8) 姿沢俊雄, 金子良昭, 池田義之; 周興喜, 波多野日出男, 細谷文夫, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価の研究(III), 高反応性エネルギー物質のスクリーニング試験としての微量加熱試験」, 工業火薬, **51**(6), 390(1990)
- 9) 松永猛裕, 村永浩太郎, 伊藤葵, 田村昌三, 蔵持勇, 吉田忠雄, 「MkIII 弾動白砲の性能と応用(第11報), 弾動白砲を用いた小型カードギャップ 衝撃感度試験法」, 工業火薬, **46**(5), 327(1985)
- 10) 消防庁危険物規制課監修, 「危険物確認試験実施マニュアル」, 新日本

法規(1989)

- 11) 渡辺正俊, 和田有司, 松永猛裕, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 「自己反応性物質熱分解の危険性評価試験, 測圧型圧力容器試験の試験容器とその性質」, 安全工学, 27(5), 274(1988)
- 12) United Nations, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, Second Edition", ST/SG/AC.10/11/Rev.1(1990)
- 13) 和田有司, 矢橋英郎, 衿沢俊雄, 金子良昭, 池田義之, 平井靖男, 吉田忠雄, 「過酸化ベンゾイルの火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, 51(6), 372(1990)
- 14) United Nations, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Seventh Revised Edition", ST/SG/AC.10/1/Rev.7(1991)
- 15) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁, 「タイム-プレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究(第1報), 改良型タイム-プレッシャー法について」, 工業火薬, 47(1), 46(1986)
- 16) 吉田忠雄, 村永浩太郎, 松永猛裕, 萩井英彦, 村門徹, 田村昌三, 「有機過酸化物の衝撃感度, 伝爆性と爆発威力の試験法, MkIII弾動白砲の性能と応用(XII)」, 安全工学, 24(5), 256(1985)
- 17) 松永猛裕, 池田義之, 平井靖男, 萩井英彦, 吉田忠雄, 「弾動振子による有機過酸化物の伝爆性及び静的爆発威力試験法の研究」, 安全工学, 24(5), 247(1985)
- 18) 衿沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 金子良昭, 池田義之, 田村昌三, 吉田忠雄, 「フローチャートによる黒色火薬の火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, 投稿中
- 19) 東京大学吉田, 田村研究室, 華東工学院安全工程研究室他, 「75%水湿BPO外部火災実験報告書」, 東京大学吉田, 田村研究室, 華東工学院安全工程研究室他(1990)
- 20) 東京大学工学部吉田研究室, 華東工学院化工学院安全研究室他, 「第2回日中共同研究実験, 有機過酸化物及び発泡剤包装品試験報告書」, 東京大学工学部吉田研究室, 華東工学院化工学院安全研究室他(1991)

- 21) 衿沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 金子良昭, 池田義之, 田村昌三, 吉田忠雄, 「フローチャートによるアジ化ナトリウムの火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, 52(3), 200(1991).
- 22) 石田英史, 松永猛裕, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 安藤隆之, 森崎繁, 「酸化剤-可燃剤系混合物の熱反応危険性評価」, 工業火薬, 49(1), 27(1988)
- 23) 若倉正英, 「反応熱量計による危険性解析」, 安全工学, 28(5), 318(1989)

第5章 火工品の安全性評価

5.1 緒言

本研究では、火工品を、「反応性化学物質をある目的に適するように加工したもの」と定義した。また、本研究の目的は、火工品を安全に利用できるようにすることであるから、火薬類取締法の火工品や国連勧告の火工物質(Pyrotechnic Substance)以外の、安全に利用することを目的として成型された反応性化学物質等も含めて火工品の安全性評価方法の確立を目指した。

火工品は、エネルギーを持った反応性化学物質を含むので、誤った取り扱いや環境の変化によって反応が起こると非常に危険であり、誤った取り扱いや環境の変化に対してどれほど安全であるかが重要である。

火工品は、その使用目的によって性能や形状が異なるので、安全性評価を行う場合に、反応性化学物質のエネルギー危険性評価のような試験方法の統一は困難である。したがって、火工品の安全性評価を行う場合は、火工品を取り扱う場合の危険性を想定し、それに対してどれほど安全であるかを火工品の性能や形状に応じた試験方法で評価しなければならない。

本研究では、火工品の安全性評価のために、まず、火工品を取り扱う場合の危険性を想定し、試験すべき項目と試験方法を選択、試験方法を改良して試験を行い、結果を評価するシステムを考えた。

また、実際にこの安全性評価システムを火工品に適用し、安全性評価を行った例を示す。

5.2 煙火の安全性評価

5.2.1 打上げ煙火の星の安全性評価^{1,2)}

5.2.1.1 煙火の星の危険性

打上げ煙火の芸術的な美しさは、煙火玉の中に組み込まれた星の燃焼によってもたらされる。煙火の星は、打上げ煙火という火工品の構成要素であると同時に、それ自身が酸化剤/可燃物系混合物を成型した火工品であると考えられる。

ここでは、煙火の星(以後、星成型体と呼称)を一つの火工品とみなして安全性評価を行った。

星成型体や煙火玉の製造中の事故は、過去に多数報告されている。そして、その事故の中には、星の原料組成物(以後、星組成物と呼称)や星成型体の危険性の認識が不十分であったことが原因と推定される事故がある。星成型体の原料の酸化剤/可燃物系組成物は、エネルギー危険性が高いことがよく知られているが、それを成型した星成型体についてはよく知られていない。

星成型体は、一般に利用される物品ではないので、製造工程における危険性を考慮すればよい。製造工程における危険性には、着火源に対する危険性、打撃、摩擦等の機械的な刺激に対する危険性等がある。星成型体の打撃感度や摩擦感度の測定は、成型体そのものの変形や崩壊による緩衝効果が加わり、正確な評価が困難であると予想される。ここでは、打撃より厳しい条件でエネルギーが与えられる衝撃に対して安全であれば打撃に対する安全性が保証されると考え、星成型体および星組成物の着火感度および衝撃に対する感度を比較し、星成型体の安全性を評価した。

5.2.1.2 試験方法²⁾

星成型体は、細谷火工(株)製の実際に用いられる球形の星成型体を用いた。星成型体の種類とその組成を表5.1に示す。

星の質量は0.5g-0.6g、直径は8.4mm-9.6mmであった。

着火感度は、セリウム/鉄火花着火性試験および小ガス炎着火性試験で評価した。試験方法は、特に改良することなく適用可能であった。セリウム/鉄火花着火性試験では、約5mm離れた位置からセリウム/鉄火花を与え、着火までの回数を測定した。小ガス炎着火性試験では、小ガス炎を試料に接触させ、着火までの時間を測定した。

Table 5.1 Composition of stars for fireworks¹⁾.

Name of Star	Composition and Content (wt.%)
青色星 Blue Star	KClO ₄ 62 / BL(助燃剤) 10 / 花緑青 18 / 木炭 5 / 結合剤 5
紅光星 Red Star	KClO ₄ 35 / Mg 40 / BL 7 / SrCO ₃ 15 / 油煙 3 / PVC 10
金色星 Gold Star	KClO ₄ 70 / BL 10 / 木炭 4 / シュウ酸ナトリウム 11 / 結合剤 5
キラキラ星 Twinkling Star	KNO ₃ 45 / Sb ₂ S ₃ 9 / マグナリウム 15 / 硫黄 18 / 木炭 8 / 結合剤 5
緑光星 Green Star	Ba(NO ₃) ₂ 47 / Mg 36 / BL 6 / 油煙 2 / PVC 11

衝撃に対する感度は、MkIII弾動白砲を用いた可変起爆剤試験³⁾が適用可能であるが、未反応の場合に残留物が燃焼するという特長を利用して、MkIII弾動白砲を用いないでより簡便に試験ができるように改良した雷管起爆試験を適用した。雷管起爆試験の試料体を図5.1に示した。雷管を挿入するチューブは、MkIII弾動白砲を用いた可変起爆剤試験に用いられたポリエチレン製チューブである。

星成型体には雷管起爆試験(I)を、星組成物には雷管起爆試験(II)を適用し、試料が発火しなくなる限界の起爆力(雷管号数)を測定した。星組成物の試料量は、星成型体とほぼ同じ0.5gとした。

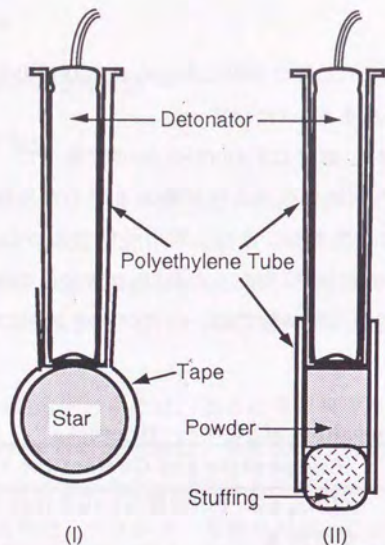


Fig.5.1 Sample assemblies for detonator initiation tests²⁾.

試料体は、図5.2に示すように試験容器中に吊して起爆する。発火が観察されるかどうかと、起爆後のアルミニウム缶中の残留物が燃焼するかどうかで爆、不爆を判定した。

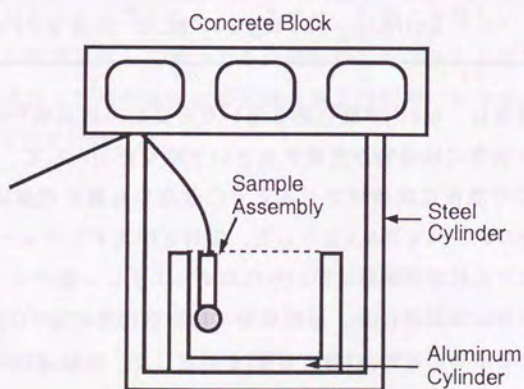


Fig.5.2 Experimental setup for detonator initiation test²⁾.

5.2.1.3 試験結果

着火性試験の結果を表5.2に示した。

Table 5.2 Results of fammability test²⁾.

Sample	Ce/Fe Spark		Small Gas Flame Star [s]
	Powder [Times]	Star	
Blue Star	4	> 20	11
	4		13
Red Star	> 10	> 20	11
	> 10		21
Gold Star	4	> 20	9
	4		16
Twinkling Star	2	> 20	8
	2		5
Green Star	4	> 20	7
	4		7
			36
			50
			44

星組成物は、紅光星組成物以外がセリウム/鉄火花で着火した。また、全ての星組成物は小ガス炎で瞬時に着火し、小ガス炎着火性試験では着火性を評価できなかった。一方、星成型体は、セリウム/鉄火花で着火しなかったが、小ガス炎で着火した。したがって、星成型体は星組成物より着火感度が低くなっている。

星組成物のセリウム/鉄火花着火性試験の結果と星成型体の小ガス炎着火性試験の結果とを比較すると、キラキラ星は、組成物、成型体ともに感度が高く、紅光星は、組成物、成型体ともに感度が低い。緑光星成型体の小ガス炎による着火感度が特に低い以外は、組成物の着火感度と成型体の着火感度との間に関連が認められる。

次に、雷管起爆試験の結果を表5.3に示した。表中の雷管号数は、試料が爆発した最小の雷管号数である。

Table 5.3 Results of detonator initiation test²⁾.

Sample	Detonator No.	
	Powder	Star
Red Star	2	6
Blue Star	3	6
Gold Star	1	6
Twinkling Star	1	3
Green Star	1	6

星成型体は、星組成物より衝撃に対する感度が低く、その程度は、雷管の添装薬量に換算して0.1g-0.3gに相当する。雷管の起爆薬量と添装薬量の和が試料に与えられるエネルギーに相当すると仮定すると、金色星や緑光星は成型によって、起爆するのに必要なエネルギーが2倍に増加したといえる。

5.2.1.4 煙火の星の安全性評価の結論

星成型体の打撃感度や摩擦感度は、正確な評価が困難であると予想されたため、着火感度および衝撃起爆感度を評価し、星組成物と比較した。

その結果、星成型体は星組成物に比べて着火感度、衝撃に対する感度ともに低くなっていた。

星組成物は、火花で容易に着火するので一般に取り扱うには危険過ぎるが、星成型体は、セリウム/鉄火花で着火せず、小ガス炎でも瞬時に着火するようなことはないので、着火源を近付けないように注意して取り扱えば安全である。

星成型体の衝撃に対する感度は、MkIII弾動白砲を用いた可変起爆剤試験におけるm-DNB(m-Dinitrobenzene)、2,4-DNT(2,4-Dinitrotoluene)と同等である³⁾。m-DNBや2,4-DNTは、製造時等以外の通常の取り扱い時の事故例が報告されていないので、星成型体そのものは事故を起こす可能性が低いと予想される。しかし、星組成物は、打撃感度や摩擦感度が高く非常に危険であることが示されている¹⁾ので、星成型体が崩壊して星組成物として存在しないように注意する必要がある。

5.2.2 玩具煙火の安全性評価⁴⁾

5.2.2.1 玩具煙火の危険性

玩具煙火は、最も身近な火工品の一つである。玩具煙火は、生み出される効果に応じて使用火薬量等を制限されており、ある規定の基で火薬類取締法の適用を除外されている。

玩具煙火の事故の多くは、誤った取り扱いによって発生している。しかし、玩具煙火は、子供を中心に広く一般に使用される火工品であるから、あらゆる危険性を想定して、安全に製造されていなければならない。極端な例であるが、1987年8月14日、青森県八戸市で死傷者17名を出す玩具煙火の火災事故が起こった⁵⁾。この事故は、玩具煙火販売店の店頭で子供が玩具煙火に点火し、それが陳列されていた玩具煙火に引火したことが原因とされている。もちろん、玩具煙火販売店の店頭で玩具煙火に点火することはしてはいけないことであるが、玩具煙火が正常な点火以外の外部からの火炎に巻き込まれる危険性を想定して、安全に製造されていれば事故は防げたであろう。

ここでは、玩具煙火の製品が打撃を受けたときの危険性と何かの原因で原料の組成物がこぼれたときの組成物の打撃および着火源に対する危険性を想定し、安全性を評価した。

5.2.2.2 試験方法⁴⁾

試料は、キングススキ(稲金花火店製)、線香花火(長手牡丹)、爆竹(牡丹紅焰、中国製)、クラッカーボール(都築玩具花火製)、笛ロケット(台湾製)および平玉(大谷煙火製造所製)を用いた。

打撃感度は、落球式打撃感度試験で評価した。玩具煙火の製品は、形状が多様で直接打撃では一定の位置を打撃することが困難であるから、間接打撃を採用した。このとき、上部の鋼柱を保持するために図5.3に示す支持具を用い、落球のエネルギーが確実に試料に伝わるようにした。玩具煙火の組成物は通常の試験方法をそのまま適用した。

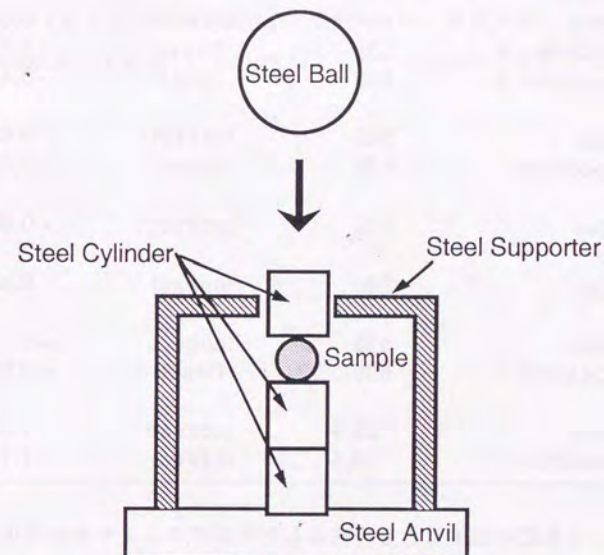


Fig.5.3 Experimental setup for impact sensitivity test⁴⁾.

組成物の着火感度は、セリウム/鉄火花着火性試験および小ガス炎着火性試験を通常の試験方法で適用して評価した。

5.2.2.3 試験結果

玩具煙火の製品および組成物の打撃感度試験の結果を表5.4に示した。キングススキには2種類の組成物が含まれていたため、それぞれ組成物A、組成物Bとした。535gの落球、20cmの落高で10試行して1回も爆発しない試料は、このときの落球の位置エネルギーから、 $\log E_{50} > 0.02$ とした。

Table 5.4 Results of impact sensitivity test⁴⁾.

Sample	Weight of Ball [g]	Method	$\log E_{50}$
キングススキ			
Articles	535	Indirect	> 0.02
Composition A	535	Direct	-0.31
Composition B	535	Direct	-0.44
線香花火			
Articles	535	Indirect	> 0.02
Composition	535	Direct	> 0.02
爆竹			
Articles	535	Indirect	> 0.02
クラッカー			
Articles	535	Indirect	-0.44
笛ロケット			
Articles	535	Indirect	> 0.02
Composition	535	Direct	> 0.02
平玉			
Articles	35.4	Indirect	-1.35
Composition	16.4	Indirect	-1.73

点火によって火花を出すことを目的としたキングススキや線香花火、音を出すことを目的とした爆竹、飛翔することを目的とした笛ロケットの製品は、打撃感度が低かった。ただし、笛ロケットは打撃によって組成物が装填されている樹脂製容器が破損し、組成物がこぼれた。線香花火と笛ロケットは、組成物の打撃感度も低かった。これに対して、キングススキの組成物は、打撃感度が高かった。一方、打撃によって音を出すことを目的としたクラッカーと平玉の製品および平玉の組成物は、打撃感度が高いことが確認された。

玩具煙火の組成物の着火性試験の結果を表5.5に示した。

Table 5.5 Results of flammability tests⁴⁾.

Sample	Ce/Fe Sparks [Times]	Small Gas Flame [s]
キングススキ		
Composition A	8	4.5
Composition B	> 20	18.2
線香花火	16	6.5
笛ロケット	8.7	8.8
平玉	1.7	In a moment

玩具煙火の組成物は、キングススキ組成物Bを除いて着火感度が高かった。キングススキは、着火端から組成物A、組成物Bの順に構成されており、着火感度が高い組成物Aがまず燃焼し、着火性がよくない組成物Bに着火すると推定される。

5.2.2.4 玩具煙火の安全性評価の結論

玩具煙火の製品に対する打撃と玩具煙火の組成物の打撃および着火源に対する危険性を想定し、安全性を評価した。

打撃によって音を発する玩具煙火の打撃感度は、クラッカーボールでRDXやHMXと同等⁶⁾、平玉では起爆薬類より高感度であった⁷⁾。ただし、これらの玩具煙火は、火薬量が0.08gおよび0.01g以下に制限されており、包装も安全に配慮されている。これ以外の玩具煙火は、製品の状態で打撃によって直接危険な反応を起こさないことが確認された。ただし、笛ロケットは打撃によって組成物が装填されている樹脂製容器が破損し、組成物がこぼれた。

玩具煙火の組成物の打撃感度は、キングススキが高性能爆薬と同等⁶⁾、平玉が起爆薬類以上であった⁷⁾。玩具煙火の組成物は、セリウム/鉄火花で着火するので着火感度が高い。

したがって、玩具煙火は、運搬時等に組成物がこぼれたりした場合には打撃や着火源に対して非常に危険であるから、組成物のこぼれの有無に関する安全性の確認が必要である。また、笛ロケットの樹脂製容器が破損した場合、こぼれた組成物自身の打撃感度は低いですが、樹脂製容器の破損した笛ロケットは通常に点火すると数mしか上昇せず、そこで爆音を発した。玩具煙火が打撃等の履歴を受けていないかどうかは消費者には判らないので、このような玩具煙火は非常に危険である。玩具煙火は、打撃を受けた後の通常点火時の安全性の確認が必要である。

5.3 新しい火工品の安全性評価

5.3.1 新しい火工品の危険性

火工品には、火薬の点火や爆薬の起爆に用いられるもの、信号の目的のもの、武器として利用されるものおよび煙火等がある。近年、ロケットおよびその部品もこれに加わった。

最近、反応性化学物質を新しい形で有効に利用する火工品が数多く開発されている。自動車用エアバッグガス発生器、自動車用シートベルトテンショナーガス発生器、医療用結石破砕器等である。

これらの新しい火工品は、反応性化学物質が反応と同時に高速で発生するガスを利用している点で共通しており、取り扱う際に予想される危険性も類似している。したがって、新しい火工品の安全性は、予想される危険性を項目として掲げ、各項目の安全性を確認することによって評価できる。

火工品は、製造、貯蔵、流通、消費の各段階において、異なった危険性が予想される。もちろん、製造時には、原料となる反応性化学物質の危険性も考慮しなければならないが、ここでは、原料の危険性については十分に評価されているものとして、それ以後の危険性について考慮する。

製造時の危険性は、打上げ煙火の星のように反応性化学物質を成型しただけの火工品では原料と同様の危険性が考えられる。それ以外の火工品では、原料の危険性以外に、床に落としたり、それを踏んでしまったりした場合の打撃に対する危険性、製品の検査中等の通常の作動時の危険性がある。

貯蔵時の特徴は、大量の製品が同時に存在することにあるので、大量の製品の一部分で危険な現象が発生した場合に他の部分に伝播する危険性、火災に巻き込まれたときに大量が同時に爆発する危険性がある。

流通時には、規模は小さくなるが貯蔵時と同様の危険性がある。また、温度変化、振動等の過酷な環境に置かれたときに危険な現象を起こす危険性がある。

消費時の危険性は、一般の消費者が直接使用することが多いと考えられるので、非常に重要である。ここでは、製造、貯蔵、運搬時に考えられる過酷な環境を経た後で通常に作動させたときの危険性、落下や打撃に対する危険性、そして、悪用される危険性が予想される。

このような危険性に対して火工品が安全であることを確認するための試験方

法は、ほとんどの場合、現在、反応性化学物質の危険性評価に利用されている試験方法を改良して適用できる。表5.6に新しい火工品に予想される危険性と安全であることを確認するための試験の種類を示す。

Table 5.6 Hazards and test methods for new pyrotechnics.

予想される危険性	試験の種類
打撃を受けたときの危険性	打撃感度試験
一定温度、一定時間の加熱による危険性	定温加熱試験
一定温度、一定サイクルの振動を受けたときの危険性	振動試験
通常の点火で危険な現象が起こる危険性	通常点火試験
隣接して置かれた火工品の1つが発火したときに他の火工品に伝播する危険性	隣接試験
火災に巻き込まれたときの危険性	外部火災試験
分解して内容物の反応性化学物質を取り出し悪用される危険性	外殻構造試験

本研究では、結石破碎器の1種である医療用火工品結石破碎器2型の安全性評価を行った例を示す。

5.3.2 結石破碎器の安全性評価

反応性化学物質を利用した結石破碎器は、医療用火工品の1種である。結石破碎器は、微小な爆薬の水中爆発によって発生する水中衝撃波を結石に集中させて破壊する方法および微小な爆薬の爆発によって発生する分解ガスによって微小なハンマーを作動させ、機械的に結石を破碎する方法が実用化されている。結石破碎器2型は、後者の型であり、表5.6に掲げた危険性が当てはまる。したがって、それぞれの危険性について表5.6中の試験を実施した。

(A) 外殻構造試験

外殻構造試験では、構造図を検討し、また、実際に目視によって調査した。結石破碎器の構造の概略図を図5.4に示す。

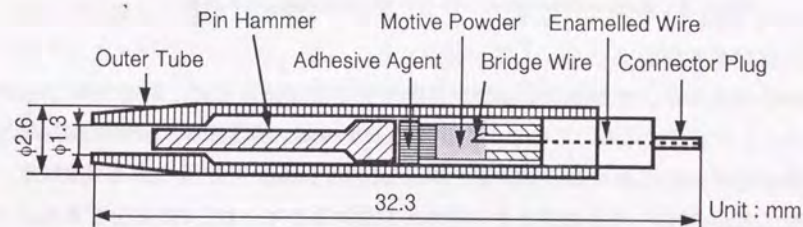


Fig.5.4 Outline of lithotrite.

試験の結果、結石破碎器は堅固な構造で、通常の方法では分解して内容物を取り出せないと判断された。

(B) 通常点火試験

結石破碎器は、体内で使用されるものであるから、通常点火時に本体の破壊等の危険な現象が起こってはならない。また、点火時に音を発生するので、不意の作動時に周囲の人の耳に傷害を与えてはならない。

通常点火試験の配置図を図5.5に示す。騒音計の先端は、試料の先端から横方向10mmの位置に正対するように置き、試料に通電して、発生する音圧を測定した。騒音計は、リオン(株)製UC-29を使用し、リオン(株)製レベルレコーダーNA-80で記録し、解析した。

測定された3回の試験の騒音レベル(A-Fast特性)の平均は、63.9dBであった。

結石破碎器の作動音は小さく、騒音が問題となることはないと判断した。
また、このときの騒音レベルの平均値を以後の点火試験の標準値とした。

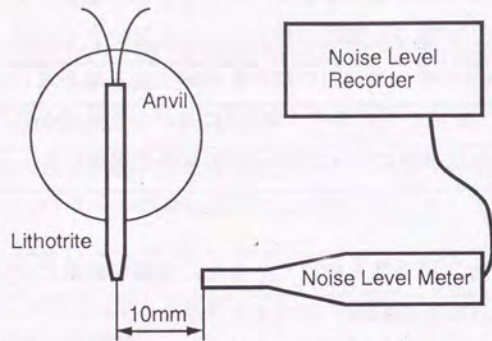


Fig. 5.5 Experimental setup for normal ignition test.

(C) 打撃感度試験

結石破碎器は、取り扱い時に軽い打撃を受けても発火せず、機能が損なわれないことが必要である。このことを確かめるために、落球打撃試験を実施した。

落球打撃試験における打撃方法を図5.6に示す。用いた落球の重量は112g、落高は50cmであった。このときの落球の位置エネルギーは、約0.55Jである。

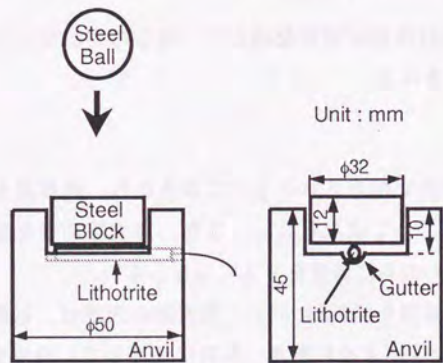


Fig. 5.6 Experimental setup for drop ball impact test.

3回の試行の結果、3回とも発火せず、外殻に変化がなく、導通が認められた。試験後の点火試験の結果は、騒音レベルの平均が、63.5dBであった。したがっ

て、結石破碎器は、本試験程度の打撃では危険な現象を起こさず、性能の変化も受けないと判断した。また、内容物である起爆薬($E_{50} < 0.3J$)に比べて結石破碎器の感度は低くなっている。

ここで、結石破碎器が、強力な打撃を受けた場合の発火の有無および性能の変化を確認するために、打撃エネルギーの大きな落つい試験を実施した。

落つい試験機はJISに規定されたものを用いた。落つい重量は2kgで、落高は62cmであった。このときの落ついの位置エネルギーは、約12.2Jである。打撃方法は、落球打撃試験と同じ方法を用いた。

3回の試行の結果、3回とも発火しなかった。しかし、外殻はつぶれ、3回とも導通がなかった。したがって、点火試験はできなかった。

(D) 定温加熱試験

結石破碎器は、通常的环境中で与えられるような温度で長時間加熱された時に作動することがなく、また、そのような加熱を受けた後も正常に作動することが必要である。このことを確かめるために、定温加熱試験を実施し、さらに、定温加熱試験後の試料で点火試験を実施した。

その結果、80°C、8時間の定温加熱では、発火しなかった。そこで、定温加熱後の結石破碎器3個について点火試験を行った。3回の試行の結果、騒音レベルの平均は、65.0dBであった。したがって、結石破碎器は、本試験程度の加熱では危険な現象を起こさず、性能の変化も受けないと判断した。

(E) 振動試験

結石破碎器は、運搬時等の振動によって作動することがなく、また、そのような振動を受けた後も正常に作動することが必要である。このことを確かめるために、振動試験を実施し、さらに、振動試験後の結石破碎器で点火試験を実施した。

結石破碎器は、振動試験では発火しなかった。そこで、振動試験後の結石破碎器3個について点火試験を行った。その結果、騒音レベルの平均は、65.1dBであった。したがって、結石破碎器は、振動によって危険な現象を起こさず、性能の変化も受けないと判断した。

(F) 隣接試験(側面隣接点火試験)

結石破砕器の1本が不時の発火をした時に、その被害が広がらないために、隣接して置かれた他の結石破砕器に伝播しないことが必要である。このことを確かめるために側面隣接点火試験を実施した。

図5.7に示すように結石破砕器7本を六角形に束ねたものを上向きに置き、その上端から10mmのところを騒音計の先端を横向きに置いた。中央の結石破砕器に通電して作動させた後、周囲の結石破砕器に異常がないかを観察する。異常がなければ周囲の結石破砕器の中の1本に通電し、残りの結石破砕器に異常がないかを観察する。

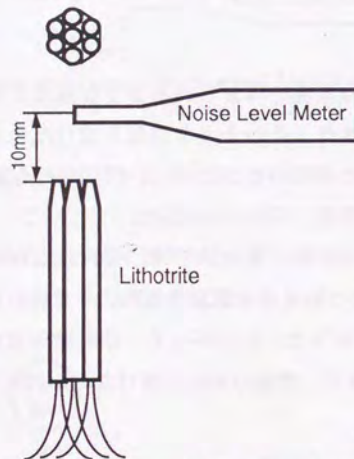


Fig.5.7 Experimental setup for sympathetic performance test.

試験の結果、中央の結石破砕器に点火しても、周囲の6個の結石破砕器には異常がなかった。また、残りの6個のうち1個の結石破砕器に点火しても他の結石破砕器には異常がなかった。したがって、結石破砕器が複数隣接して置かれている場合に、その中の1個の不時の発火によって他の結石破砕器に異常が起こる可能性はないと判断した。

(G) 外部火災試験(加熱試験)

結石破砕器は、火災等で外部から加熱された時に危険な挙動を起こさず、ま

た、複数の爆発が一斉に起こらないことが必要である。このことを確かめるために加熱試験を実施した。

図5.8に示す試験配置で、バーナーに点火し、最大火力とする。それから秒読みを開始して、結石破砕器が作動して発音した時間を記録した。

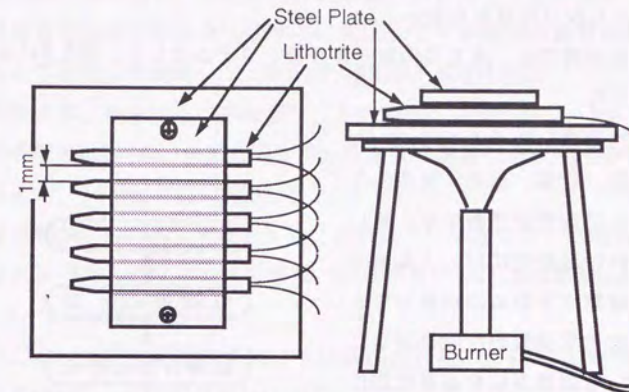


Fig.5.8 Experimental setup for external heating test.

試験の結果、5個の結石破砕器が作動した時間は、それぞれ3分15秒、3分19秒、3分50秒、4分14秒および4分37秒で、同時に作動せず、危険な現象を起こさなかった。したがって、結石破砕器は、火災等に巻き込まれても危険な現象を起こさないと判断した。

(H) 結石破砕器の安全性評価の結論

結石破砕器は、悪用防止、不慮の事故防止、環境変化による性能変化防止、不慮の事故の拡大防止および火災時の危険現象防止の観点から安全であることが確かめられた。

5.4 結論

火工品は、使用目的によって性能や形状が異なるので、安全性評価のための試験方法の統一は困難である。したがって、火工品の安全性評価システムでは、火工品を取り扱う場合の危険性を予想し、それぞれの危険性について安全であることを確認しなければならない。

そこで、本研究では、火工品の安全性評価システムとして、図5.9に示すシステムを提案した。

この安全性評価システムでは、まず、火工品の製造、貯蔵、流通、消費の各段階における危険性を予想する。そして、それぞれの危険性に対して安全であることを確認するための試験方法として、反応性化学物質の危険性評価に利用されている試験方法を必要に応じて改良して適用する。最後に、試験の結果を検討し、総合的に火工品の安全性を評価する。

本研究では、火工品の例として、打上げ煙火の星、玩具煙火および結石破砕器を取り上げ、上のような安全性評価システムが適用できることを確認した。

中でも、結石破砕器は、反応性化学物質が反応と同時に高速で発生するガスを利用している点で最近開発されている新しい火工品と共通しており、取り扱う際に予想される危険性も類似している。したがって、結石破砕器の安全性評価例は、これから開発される新しい火工品の安全性評価の参考となるであろう。

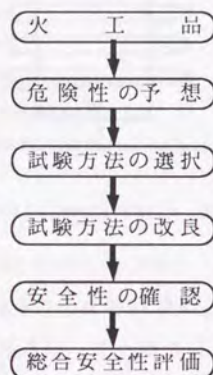


Fig.5.9 Flow chart of safety assessment for pyrotechnics.

参考文献

- 1) 和田有司, 矢橋英郎, 細谷文夫, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究(I), モデル星組成物の打撃感度, 着火性, 摩擦感度及び熱安定性」, 工業火薬, **50**(6), 487(1989)
- 2) 矢橋英郎, 細谷文夫, 和田有司, 劉榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究(I), モデル星剤の雷管起爆試験及び小ガス炎着火性試験」, 工業火薬, **50**(6), 493(1989)
- 3) 村永浩太郎, 松永猛裕, 田村昌三, 安部隆幸, 吉田忠雄, 「MkIII弾動白砲の性能と応用(X), 弾動白砲を用いた爆発性物質の衝撃感度の測定法」, 工業火薬, **46**(3), 162(1985)
- 4) 矢橋英郎, 和田有司, 吉沢二千六, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「玩具煙火及びその組成物の落球感度, 着火性及びSC-DSC試験」, 工業火薬, **51**(2), 99(1990)
- 5) 吉田忠雄, 「昭和62年8月14日の玩具煙火火災とその教訓(速報)」, 災害科学研究会, 化学部会資料(1987)
- 6) 松永猛裕, 金子良昭, 吉沢二千六, 井上吉勝, 田村昌三, 蔵持勇, 吉田忠雄, 「落球式打撃感度試験機による高感度物質の打撃感度」, 工業火薬, **49**(1), 3(1988)
- 7) 波多野日出男, 吉沢二千六, 矢橋英郎, 和田有司, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(I), 高感度物質の着火性, 落球およびSC-DSC試験」, 工業火薬, **51**(2), 70(1990)

第6章 総括

6.1 緒言

本研究は、反応性化学物質および火工品を安全に利用できるようにすることを最大の目的とした。そのためには、反応性化学物質のエネルギー危険性や火工品の取り扱い上の危険性を正確に評価し、安全性を確認できるようなシステムが必要である。本研究は、そのような反応性化学物質のエネルギー危険性評価システムおよび火工品の安全性評価システムを提案することを目的とした。

反応性化学物質のエネルギー危険性評価システムを提案するためには、種々のエネルギー危険性を評価するための試験方法が必要である。ところが、これまでのエネルギー危険性評価のための試験方法は、衝撃起爆感度評価と反応伝播性評価のための試験方法が不十分であった。そこで、本研究では、これらの試験方法の開発を研究課題とした。

衝撃起爆感度評価試験としての水中雷管起爆試験の開発の経緯は、第2章にまとめた。また、反応伝播性評価試験としての水中50/60鉄管試験の開発の経緯は、第3章にまとめた。

これらの試験を開発したことにより、本研究の目的の一つである反応性化学物質のエネルギー危険性評価システムをフローチャートにまとめて提案することができた。このエネルギー危険性評価システムにより、反応性化学物質を安全に能率的にエネルギー危険性に応じて分類することができるようになった。

火工品の安全性評価に関する研究は、個別には行われているが、総合的な安全性評価システムは研究されていない。火工品は、使用する目的によって性能や形状が異なるので、安全性評価のための試験方法の統一は困難である。そこで、本研究では、火工品の安全性評価システムとして、火工品の安全性を評価する際の考え方をフローチャートにまとめて提案した。この安全性評価システムにより、総合的に火工品が安全であることを確認することができるようになった。

本研究で提案した反応性化学物質の危険性評価システムおよび火工品の安全性評価システムは、本研究の最大の目的である反応性化学物質や火工品の安全な利用の一助となるであろう。

6.2 研究成果

衝撃起爆感度評価のための試験方法として開発した水中雷管起爆試験は、0.3g以下の少ない試料量で衝撃起爆感度を評価することができる優れた試験方法である。

水中雷管起爆試験における衝撃起爆感度の指標である限界ギャップ長は、熱感度と関連が認められた。また、打撃感度との間には直線関係が認められ、従来の打撃感度試験では感度が低すぎて評価できないとされていた物質の衝撃起爆感度を評価することができた。従来の衝撃起爆感度試験との比較では、混合物を除いて強い相関が認められ、水中雷管起爆試験は、衝撃起爆感度評価試験として信頼できることが示された。

水中雷管起爆試験は、すでに本研究の中で引用した結果を含めて、高感度物質^{1,2)}や火工品原料³⁾の衝撃起爆感度評価試験に利用されている。

反応伝播性評価のための試験方法として開発した水中50/60鉄管試験は、爆ごうを伝播する物質やそれより弱い反応を伝播する物質の反応の種類と反応伝播性を判定できる試験方法である。

水中50/60鉄管試験による反応伝播性の判定は、従来の試験方法による判定と異なる場合があった。反応伝播性は、実際に試料が置かれる条件に近い条件の試験方法による判定を採用することが実用的であると考えられる。

水中50/60鉄管試験やその開発の途中で研究した水中塩ビ管試験は、反応性化学物質を希釈することによって反応伝播性を失わせ、安全化するための研究⁴⁾に応用されている。

本研究で提案したエネルギー危険性評価システムは、エネルギー危険性評価試験実施の際の安全を考慮して、試料量の少ない試験方法で物質のエネルギー危険性を検出し、徐々に試料量の大きな試験を実施して物質の安全性を確認するように配列した。

実際に粉状黒色火薬⁵⁾、過酸化ベンゾイル⁶⁾、アジ化ナトリウム³⁾にこのエネルギー危険性評価システムを適用した結果、粉状黒色火薬は高感度物質(デフラグレーション性物質)、過酸化ベンゾイル100%品は高感度物質(不安定物質、デフラグレーション性物質、爆発性包装品)、過酸化ベンゾイル75%含水品は比較的 안전한物質、アジ化ナトリウムは不安定物質にそれぞれのエネルギー危険性

に応じて分類することができ、このエネルギー危険性評価システムは、有用であることが示された。

このエネルギー危険性評価システムは、火工品原料のエネルギー危険性評価等に応用されており、本研究で引用したアジ化ナトリウムのエネルギー危険性評価³⁾は、その一例である。

本研究で提案した安全性評価システムでは、火工品の危険性を予想し、それぞれの危険性に対して安全であることを確認するための試験方法を選択、改良して適用し、総合的に火工品の安全性を評価するという考え方を示した。

実際に打上げ煙火の星⁷⁾、玩具煙火⁸⁾および結石破砕器⁹⁾にこの安全性評価システムを適用した結果、安全性を評価し、取り扱い上注意すべき危険性を明らかにすることができ、この安全性評価システムは有用であることが示された。

この安全性評価システムは、自動車用シートベルト引張り固定器用ガス発生器¹⁰⁾、閃絡表示器(複数型)¹¹⁾の安全性評価に取り入れられている。

6.3 将来展望

反応性化学物質のエネルギー危険性評価試験に関する研究は、世界各地で研究されてきた。そして、それらの試験方法の一部は、国連の危険物輸送専門家委員会(Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods)や経済協力開発機構(OECD; Organization for Economic Co-operation and Development)の不安定物質の爆発危険性に関する国際専門家委員会(IGUS; International Group of Experts on the Explosion Risks of Unstable Substance)に提出され、認定されている。

本研究でもいくつかの試験方法を研究し、実用化することができた。エネルギー危険性評価のための試験方法はかなり整備されてきているといえる。

また、反応性化学物質のエネルギー危険性評価システムや火工品の安全性評価システムで一般に知られているものに、国連の危険物輸送に関する勧告がある。この勧告では、危険物や火工品を分類するためにフローチャートを用いている。これは、エネルギー危険性評価システムの一つであるが、輸送中の安全性を評価することを主目的としており、大規模な試験を最初に行う等の点で反応性化学物質のエネルギー危険性評価には向かない。

そこで、本研究ではエネルギー危険性評価システムおよび火工品の安全性評価システムを提案することを目的とし、その目的を達成することができた。

本研究の成果が生かされ、反応性化学物質や火工品による事故が減少し、反応性化学物質や火工品が安全に利用されることが本研究の最大の目的であるが、この目的のためには本研究の成果だけでは不十分であることも事実である。

それは、反応性化学物質に関する事故の多くが製造中の製造プロセスで起こっていることが示唆している。これまでのエネルギー危険性評価試験では、原料や生成物、反応中間体の評価はできても、製造プロセスのエネルギー危険性は評価できないからである。

欧米では、すでに製造プロセスのエネルギー危険性評価に関する研究が盛んに行われている。反応性化学物質や火工品をさらに安全に利用するためには、製造プロセスの危険性評価を含めた総合的なエネルギー危険性評価システムの研究が必要である。そのような研究のため、あるいは、そのような研究に従事する研究者のために、本研究の内容が役に立つことを願う。

参考文献

- 1) 波多野日出男, 矢橋英郎, 和田有司, 忝沢俊雄, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(II), 起爆薬の水中小型ギャップ試験」, 工業火薬, **51**(5), 343(1990)
- 2) 周興喜, 波多野日出男, 和田有司, 忝沢俊雄, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(IV), 各種打撃 衝撃感度試験の比較」, 工業火薬, **52**(5), 363
- 3) 忝沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 金子良昭, 池田義之, 田村昌三, 吉田忠雄, 「フローチャートによるアジ化ナトリウムの火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, **52**(3), 200(1991)
- 4) 和田有司, 忝沢俊雄, 矢橋英郎, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(IX), 塩ビ管を用いた産業用爆破薬の伝爆性試験」, 未発表報文
- 5) 忝沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 金子良昭, 池田義之, 田村昌三, 吉田忠雄, 「フローチャートによる黒色火薬の火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, 投稿中
- 6) 和田有司, 矢橋英郎, 忝沢俊雄, 金子良昭, 池田義之, 平井靖男, 吉田忠雄, 「過酸化ベンゾイルの火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, **51**(6), 372(1990)
- 7) 矢橋英郎, 細谷文夫, 和田有司, 劉榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究(I), モデル星剤の雷管起爆試験及び小ガス炎着火性試験」, 工業火薬, **50**(6), 493(1989)
- 8) 矢橋英郎, 和田有司, 吉沢二千六, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「玩具煙火及びその組成物の落球感度, 着火性及びSC-DSC試験」, 工業火薬, **51**(2), 99(1990)
- 9) 吉田忠雄, 児島寿夫, 磯谷隆, 「医療用火工品(結石破砕器2型)安全性評価試験立会い報告書」, 全国火薬類保安協会火工品安全性評価委員会(1989)
- 10) 吉田忠雄, 中軸美智雄, 磯谷隆, 「自動車用シートベルト引張り固定器用ガス発生器の安全性評価追加試験立会い報告書」, 全国火薬類保安協会火工品安全性評価委員会(1989)

- 11) 吉田忠雄, 野坂尚正, 箭内明男, 磯谷隆, 「閃絡表示器(複数型)の安全性評価追加試験立会い報告書」, 全国火薬類保安協会火工品安全性評価委員会(1989)

発表状況

1 発表論文の一覧

1.1 主たる論文

- 1) 和田有司, 木村歩, 吉田信生, 松永猛裕, 金子良昭, 中村聡磯, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(II), 30/40鋼管を用いた可変試料量試験による伝爆性評価」, 工業火薬, **49**(3), 192(1988)
- 2) 和田有司, 矢橋英郎, 細谷文夫, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究(I), モデル星組成物の打撃感度, 着火性, 摩擦感度及び熱安定性」, 工業火薬, **50**(6), 487(1989)
- 3) 和田有司, 松永猛裕, 劉榮海, 金子良昭, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(VI), 水中小型ギャップ試験」, 工業火薬, **51**(2), 83(1990)
- 4) 和田有司, 矢橋英郎, 姿沢俊雄, 金子良昭, 池田義之, 平井靖男, 吉田忠雄, 「過酸化ベンゾイルの火災爆発危険性評価」, 工業火薬, **51**(6), 372(1990)
- 5) Y.Wada, H.Yabashi, T.Matsuzawa, F.Hosoya, M.Tamura and T.Yoshida, "Shock Sensitivity of Blasting Explosive Cartridges", J.Energetic Materials, **9**(1-2), 105(1991)

1.2 関連する論文

1.2.1 衝撃起爆感度試験に関する論文

- 1) 細谷文夫, 和田有司, 矢橋英郎, 劉榮海, 田中則章, 田村昌三, 吉田忠雄, 「粉状及び圧搾爆薬の水中雷管起爆試験(7)」, 工業火薬, **50**(7), 586(1989)
- 2) 波多野日出男, 矢橋英郎, 和田有司, 奈沢俊雄, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(II), 起爆薬の水中小型ギャップ試験」, 工業火薬, **51**(6), 343(1990)
- 3) 和田有司, 矢橋英郎, 黒田英司, 加々美茂, 斉藤照光, 小林直太, 吉田忠雄, 「2号榎ダイナマイトの砂中殉爆試験に関する考察」, 工業火薬, **52**(1), 51(1991)

1.2.2 伝爆性試験に関する論文

- 4) 金子良昭, 木村歩, 和田有司, 松永猛裕, 吉田信生, 田村昌三, 吉田忠雄, 「反応性化学物質の火災・爆発性予測(III), 伝爆性境界物質」, 工業火薬, **49**(3), 168(1988)
- 5) 吉田信生, 木村歩, 金子良昭, 和田有司, 松永猛裕, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(III), 50/60鉄管と10g PETN伝爆薬を用いた伝爆性試験」, 工業火薬, **50**(3), 162(1989)
- 6) 渡辺正俊, 和田有司, 松永猛裕, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(第4報), DSCによる有機過酸化物の伝爆性の推定」, 工業火薬, **50**(2), 100(1989)
- 7) 細谷文夫, 和田有司, 松永猛裕, 金子良昭, 劉榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「棒状装薬の水中爆発の性質と伝爆性の推定」, 工業火薬, **50**(7), 579(1989)
- 8) K.Muranaga, N.Tanaka, H.Yabashi, Y.Wada, M.Tamura, T.Yoshida, "Performance of YNK Ballistic Mortar(I), Deflagration of Black Powders and Benzoyl Peroxide ignited by Fusehead", J.Hazardous Materials, in contribution
- 9) 田中則章, 村永浩太郎, 和田有司, 矢橋英郎, 田村昌三, 吉田忠雄, 「YNK弾動白砲の性能(II), YNK弾動白砲を用いた点爆による可変試料量試験」, 工業火薬, **51**(2), 91(1990)

1.2.3 圧力容器試験に関する論文

- 10) 渡辺正俊, 和田有司, 松永猛裕, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 「自己反応性物質熱分解の危険性評価試験, 測圧型圧力容器試験の試験容器とその性質」, 安全工学, **27**(5), 274(1988)
- 11) 伊藤葵, 和田有司, 渡辺正俊, 萩原英彦, 北川宏, 田村昌三, 吉田忠雄, 「圧力容器試験の性質」, 安全工学, **28**(1), 11(1989)
- 12) N.Tanaka, Y.Wada, M.Tamura, T.Yoshida, "Performance of Pressure Vessel Test concerned with Heating Rate of Pressure Vessel and Bursting Pressure of Rupture Disk", J.Hazardous Materials, in contribution
- 13) 奈沢俊雄, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 「圧力容器試験における破裂板の破裂圧力」, 安全工学, **29**(4), 257(1990)
- 14) 奈沢俊雄, 矢橋英郎, 和田有司, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「産業用爆破薬の圧力容器試験」, 工業火薬, **51**(5), 309(1990)
- 15) 渡辺正俊, 松永猛裕, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 「測圧型圧力容器試験による有機過酸化物の熱分解挙動」, 工業火薬, **51**(6), 355(1990)

1.2.4 その他の危険性評価試験に関する論文

- 16) 和田有司, 村永浩太郎, 田中則章, 劉榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「酸化剤及び酸化剤組成物の反応性と危険性の評価(IX), 酸化性物質成型品の燃焼・爆発危険性の評価」, 日本火災学会論文集, **38**(1), 21(1988)
- 17) 劉榮海, 吉沢二千六, 田中則章, 金子良昭, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 「酸化剤及び酸化剤組成物の反応性と危険性評価(VII), 塩素酸カリウム-可燃物接触混合物の落球式打撃感度試験」, 工業火薬, **50**(2), 106(1989)
- 18) 金子良昭, 和田有司, 劉榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「落球打撃感度試験における消音筒の効果」, 工業火薬, **50**(2), 119(1989)
- 19) 劉榮海, 細谷文夫, 金子良昭, 為頼俊文, 和田有司, 松永猛裕, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(V), 水中爆発を用いた工業爆薬の性能評価」, 工業火薬, **50**(7), 540(1989)
- 20) 和田有司, 村永浩太郎, 田村昌三, 国友繁明, 吉田忠雄, 「MkIII弾動白

砲の性能と応用(第17報), 粒状黒色火薬の性能評価」, 工業火薬, 50(7), 558(1989)

- 21) 渡辺正俊, 金子良昭, 松永猛裕, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 「無機過酸化剤-可燃剤系組成物の爆発威力および衝撃感度, 弾動白砲MkIIIの性能と応用(第16報)」, 安全工学, 28(1), 31(1989)
- 22) 田中則章, 吉沢二千六, 劉榮海, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 「落球試験による酸化剤-可燃物混合物の爆発危険性分類法, 酸化剤および酸化剤組成物の反応性と危険性評価(VIII)」, 安全工学, 28(2), 88(1989)
- 23) 波多野日出男, 吉沢二千六, 矢橋英郎, 和田有司, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(I), 高感度物質の着火性, 落球およびSC-DSC試験」, 工業火薬, 51(2), 70(1990)
- 24) 田村昌三, 岡本圭史, 和田有司, 伊藤葵, 吉沢二千六, 阿久津好明, 吉田忠雄, 園部直, 加藤一成, 村永浩太郎, 「GAPの安全性評価」, 工業火薬, 51(4), 222(1990)

1.2.5 総合危険性評価システムに関する論文

- 25) 奈沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 金子良昭, 池田義之, 田村昌三, 吉田忠雄, 「フローチャートによるアジ化ナトリウムの火災・爆発危険性評価」, 工業火薬, 52(3), 200(1991)

1.2.6 煙火の安全に関する論文

- 26) 和田有司, 畑中修二, 松永猛裕, 田村昌三, 宮原章, 二股英雄, 吉田忠雄, 「打揚煙火の安全の研究(第一報), 打揚煙火模擬玉の落下位置に及ぼす風向・風速の影響」, 工業火薬, 49(1), 18(1988)
- 27) 松永猛裕, 和田有司, 石田英史, 伊藤葵, 畑中修二, 田村昌三, 小林直太, 吉田忠雄, 「打ち上げ煙火の安全の研究(第二報), 打ち上げ煙火模擬玉の弾道式とその妥当性の検証」, 工業火薬, 50(6), 478(1989)
- 28) 矢橋英郎, 細谷文夫, 和田有司, 劉榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究(II), モデル星及び星剤の雷管起爆試験及び小ガス炎着火性試験」, 工業火薬, 50(6), 493(1989)
- 29) 矢橋英郎, 和田有司, 吉沢二千六, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「玩具煙火及びその組成物の落球感度, 着火性及びSC-DSC試験」, 工業火

薬, 51(2), 99(1990)

1.2.7 火工品の安全に関する論文

- 30) 木村歩, 奈沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 吉田信生, 田村昌三, 吉田忠雄, 「電気雷管の小型ギャップ試験」, 工業火薬, 51(3), 144(1990)

1.3 参考論文

1.3.1 都市発破の騒音抑制に関する論文

- 1) 齊藤照光, 小林直太, 黒川孝一, 田崎陽治, 川村実, 和田有司, 吉田忠雄, 「砂中爆発法の性質と応用(III), 爆薬によるH型鋼入りコンクリートブロック破砕における川砂の防音効果」, 火薬と保安, **20**(2), 23(1988)
- 2) 齊藤照光, 小林直太, 和田有司, 橋爪清, 中村聡磯, 吉田信生, 松永猛裕, 吉田忠雄, 「砂中爆発法の性質と応用(IV), 爆薬による鉄棒切断における川砂の防音効果」, 火薬と保安, **20**(4), 17(1988)
- 3) 齊藤照光, 二瀬薫, 黒田英司, 和田有司, 小出浩平, 林実, 小林直太, 吉田忠雄, 「砂中爆発法の性質と応用(V), 鉄筋コンクリート構造物の露出鉄筋の低騒音発破」, 工業火薬, **50**(3), 168(1989)
- 4) T.Yoshida, Y.Wada, N.Kobayashi, T.Saito, "Reducing the Blasting Noise of High Explosives used to demolish Constituents of Reinforced Concrete Structures", Proceedings of The Second International Rilem Symposium on Demolition and Reuse of Concrete and Masonry(1988)
- 5) 和田有司, 黒田英司, 角田信一, 田村昌三, 林実, 小林直太, 吉田忠雄, 「雪による爆発音の消音(I), 天然雪の消音効果」, 工業火薬, **49**(6), 375(1988)
- 6) 和田有司, 小出浩平, 田村昌三, 小林直太, 國川明輝, 大橋正満, 吉田忠雄, 「泡による爆発音の消音(I), 紙雷管の爆発音の泡による消音効果」, 工業火薬, **50**(3), 174(1989)
- 7) 和田有司, 大橋正満, 國川明輝, 橋爪清, 田村昌三, 小林直太, 吉田忠雄, 「雷管または少量の爆薬の爆発音の消音, 泡による爆発音の消音(II)」, 安全工学, **28**(2), 102(1989)
- 8) 和田有司, 大橋正満, 國川明輝, 橋爪清, 劉榮海, 小林直太, 齊藤照光, 吉田忠雄, 「泡による爆発音の消音(III), 4m立方網内での爆発の泡による消音効果」, 工業火薬, **51**(1), 22(1990)

2 口頭発表の一覧(ページは講演予稿集の掲載ページ)

- 1) 和田有司, 松永猛裕, 田村昌三, 吉田忠雄, 木村歩, 金子良昭, 吉田信生, 「水中可変試料量試験による伝爆性評価」, 第20回 安全工学研究発表会, p.5(1987.11)
- 2) 和田有司, 松永猛裕, 田村昌三, 吉田忠雄, 木村歩, 金子良昭, 吉田信生, 「水中爆発を用いた伝爆性試験」, 工業火薬協会 昭和63年度年会, p.99(1988.5)
- 3) 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 劉榮海, 橋爪清, 大橋正満, 國川明輝, 小林直太, 「泡被覆による爆発音の消音」, 工業火薬協会 昭和63年度年会, p.115(1988.5)
- 4) 和田有司, 吉田忠雄, 黒川孝一, 橋爪清, 林実, 黒田英司, 小林直太, 齊藤照光, 「砂被覆による爆発音の消音」, 工業火薬協会 昭和63年度年会, p.119(1988.5)
- 5) 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 細谷文夫, 田中則章, 劉榮海, 「水中50/60鉄管試験の性能」, 工業火薬協会 秋季研究発表会, p.55(1988.10)
- 6) 和田有司, 矢橋英郎, 田村昌三, 吉田忠雄, 細谷文夫, 奈沢俊雄, 「砂中可変起爆剤試験による爆薬の衝撃感度」, 工業火薬協会 平成元年度年会, p.49(1989.5)
- 7) 和田有司, 矢橋英郎, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 奈沢俊雄, 「YNK弾動白砲の性能」, 工業火薬協会 平成2年度年会, p.51(1990.5)
- 8) 和田有司, 矢橋英郎, 田村昌三, 吉田忠雄, 奈沢俊雄, 細谷文夫, 「産業用爆破薬の伝爆性試験」, 工業火薬協会 平成2年度年会, p.87(1990.5)
- 9) 和田有司, 矢橋英郎, 吉田忠雄, 奈沢俊雄, 池田義之, 金子良昭, 平井靖男, 「過酸化ベンゾイルの火災・爆発危険性評価」, 工業火薬協会 秋季研究発表会, p.15(1990.11)
- 10) 和田有司, 矢橋英郎, 吉田忠雄, 黒田英司, 加々美茂, 小林直太, 齊藤照光, 「砂中殉爆試験に関する考察」, 工業火薬協会 秋季研究発表会, p.39(1990.11)
- 11) 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 奈沢俊雄, 呉建洲, 蔵持勇, 「压力容器試験の昇温特性」, 工業火薬協会 秋季研究発表会, p.45(1990.11)

- 12) 和田有司, 矢橋英郎, 田村昌三, 忒沢俊雄, 波多野日出男, 細谷文夫, 水島容二郎, 吉田忠雄, 「煙火用導火線の燃焼速度の研究」, 工業火薬協会 平成3年度年会, p.139(1991.5)
- 13) 和田有司, 呉建洲, 新井充, 田村昌三, 湯沢晴久, 蔵持勇, 長森敬二, 青木憲治, 吉田忠雄, 「消防法圧力容器破裂板の破裂圧力に関する研究」, 第24回 安全工学研究発表会, p.93(1991.12)

本論文は、1987年4月から1992年3月までの大学院修士課程および博士課程期間中に、筆者が、東京大学工学部反応化学科吉田研究室および田村研究室において行った研究をまとめたものである。

思えば、学部2年のときに当時の吉田忠雄教授、田村昌三助教授の全学ゼミを受講したことが、筆者の人生を大きく変えたような気がする。それ以来、化学物質の安全に興味を持ち、反応化学科に進学し、4年になって吉田研究室配属になった。

最初の年は、安全グループに入ることができずセンサーグループに入ったが、残念ながら最後まで思うように装置が動かず、成果をあげることができなかった。しかし、その長時間にわたる実験の合間にコンピューターの勉強ができたことが、その後大いに役立った。

大学院に進学してからは、安全グループに入り、普通の学生の何倍もの貴重な経験をさせていただいた。特に、吉田忠雄名誉教授には、厳しい研究スケジュールと実験後の歓談の中から研究の楽しさを教えていただいた。

国内では、南は宮崎県から北は岩手県まで、実験や見学、学会で出張させていただいた。さらに、海外には、のべ1カ月以上、6ヶ国に出張させていただき、海外の研究状況を肌に触れることができた。また、いろいろな会議に同席する機会を与えられ、様々な人々と知り合うことができた。

これらの経験は、筆者の今後にとって大きな財産となるに相違ない。

吉田忠雄名誉教授、田村昌三教授、新井充講師には、研究の方針決定から結果のまとめに至るまで、細部にわたりご指導いただいた。また、研究のほとんどは、先生方の関連する各機関、各社への働きかけと、各機関、各社の方々のご協力により実施することができた。

研究に関しては全くの素人であった筆者に対し、研究室の阿久津好明助手、吉沢二千六技官、伊藤葵技官、卒業された松永猛裕博士、上記期間中に研究員あるいは研究生として研究室に在籍されていた方々、協同で研究を行う機会を持つことができた各機関、各社の方々には、親身なるご指導をいただいた。

後輩の矢橋英郎君、坂本健一郎君、日本大学の湯沢晴久君、法政大学吉田研究室の諸君には、実験から結果の解析に至るまでお手伝いいただいた。

故阿部さつき助手、研究室の所先輩方、後輩諸君には貴重な御助言をいただいた。

論文の印刷では、小方技官をはじめとする二木研究室の方々、後輩の川勝雄一君に大変お世話になった。

筆者の両親は、研究に理解を示し、精神的、経済的に援助してくれた。

研究室の秘書であった妻の早苗は、公私にわたり筆者を支えてくれた。

ここに、厚く謝意を表します。

