

技術基準の見直しの方方向性について

令和6年12月

産業保安・安全グループ

鉱山・火薬類監理官付

安定度試験に関する技術基準の見直しの方向性

安定度試験に関する技術基準の見直しの方向性

(1) 安定度試験の目的

- 硝酸エステル又はこれを含有する火薬若しくは爆薬は、自然発火（※1）に至る危険性あり。
- 安定度試験により、上記の火薬又は爆薬の経時変化を確認し、自然発火による災害を未然に防止。

（※1）ここでいう自然発火とは、火薬庫内に火薬類が貯蔵される場合に想定される環境下において、硝酸エステルの分解反応が生じ、反応熱の蓄積により火薬類内部の温度が上昇して発火に至るものをいう。

【安定度試験と実施すべき火薬類の種類（現在改正中の基準）】

		耐熱試験	遊離酸試験	実施時期
硝酸エステル およびこれを 含有する火薬 または爆薬	製造後1年以上を経過	○（※2）	○（※2）	年に1回
	製造後2年以上を経過	◎		2年を経過した月から3ヶ月毎
	製造年月日不明	◎		入手直後、及び、その後3ヶ月毎

（※2）表中「○」はいずれかの試験を実施することで良い。

硝酸エステルを含有する火薬・爆薬の自然発火リスク

- ・ 「硝酸エステルを含有する火薬・爆薬」の場合、自然界の水分や温度を契機として、主に右の2つの反応が自触媒的に進行。
- ・ 徐々に反応熱が蓄積して温度が上昇し、自然発火に至るもの。
- ・ この反応生成物である窒素酸化物量を安定度試験で測定。

【参考】硝酸エステルの自然分解

- ①空気中の水分による加水分解の開始。生成したHNO₃を触媒とした更なる加水分解反応の促進。
$$\text{RONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{HNO}_3$$
- ②熱分解により生成したNO₂が、硝酸エステルの酸化を引き起こし、さらにHNO₃、NO₂、NO、水などを生成。生成した硝酸等を触媒とした更なる酸化反応等を促進。
$$\text{RONO}_2 \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$$

安定度試験に関する技術基準の見直しの方向性

火取法における安定度試験の種類

【遊離酸試験】

- 測定対象：加水分解反応により生成された HNO_3 （硝酸）を測定
- 測定方法：遊離酸試験器の中に試料を入れ、試料の分解で発生する酸性ガスによって遊離酸試験器内に封入された青色リトマス試験紙が、全面にわたり赤に変色するまでの時間を測定する。

【耐熱試験】

<アーベル試験>

- 測定対象：熱分解反応により生成された NO_2 （二酸化窒素）による硝酸エステルの酸化反応等により生成された NO （一酸化窒素）を測定
- 測定方法：試験管に入れた試料を一定温度（ 65°C ）に加熱し、試料の分解によって発生する酸化性ガス（ NO ）をヨウ化カリウムデンプン紙と呈色反応させ、これが一定の標準色に変色するまでの時間を測定する。

<検知管試験>（現在改正中）

- 測定対象：熱分解反応により生成された NO_2 による硝酸エステルの酸化反応等により生成された NO の濃度を測定
- 測定方法：試験管に入れた試料を一定温度（ 65°C ）に加熱し、試料の分解によって発生する酸化性ガス（ NO ）をかくはん・採取する。採取したガスの濃度を窒素酸化物用の検知管式ガス測定器を用いて定量的に測定し、この濃度の高低によって安定度を調べる。

耐熱試験（アーベル試験）の機器等



65℃恒温槽



専用試験管と
試験紙(内部)



試験紙

検知管によるガス濃度の測定



ガス濃度で安定性を評価

安定度試験に関する技術基準の見直しの方向性

(2) 安定度試験の課題

- 国連危険物輸送勧告等では、硝酸エステルを含有する火薬類の安定度試験の方法として、耐熱試験の一つである「ベルクマン・ユンク試験」及び「メチルバイオレット紙試験」を採用しており、欧州や米国等においても国内における評価方法としてこれら試験を採用するなど、国際的な趨勢を見ても、両試験の採用が進んでいる。
- 硝酸エステルを含有する火薬類の安定度試験として、国際輸送や各国試験方法等で両試験が義務づけられる一方、我が国国内基準との関係においてダブルスタンダードとなっている。



(3) 見直しの方向性

- 火薬類に関する安定度試験の国際標準との整合性を図るとともに、JIS K 4810(2023)においても耐熱試験の「ベルクマン・ユンク試験」と「メチルバイオレット紙試験」が新たに採用されていることを踏まえ、火薬類取締法に係る技術基準においても、硝酸エステルを含有する火薬類の安定度試験方法の一つとして、両試験を新たに位置づけてはどうか。

補足：耐熱試験（ベルクマン・ユンク試験、メチルバイオレット紙試験）の概要

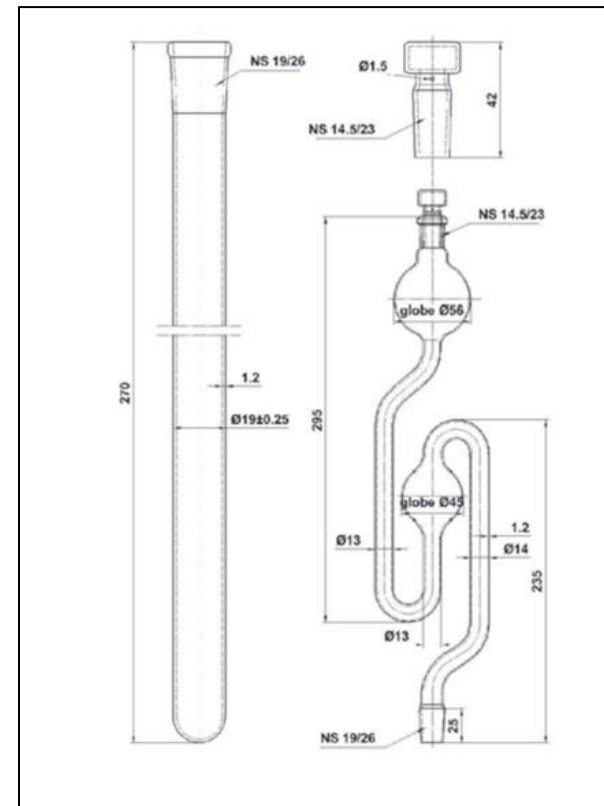
ベルクマン・ユンク試験、メチルバイオレット紙試験について

【ベルクマン・ユンク（BJS）試験】

- 測定対象：熱分解反応により生成されたNO₂（二酸化窒素）を測定
- 測定方法：試験管に入れた試料を一定温度（132℃又は115℃（薬種により異なる））に加熱し、試料の分解によって発生する酸化性ガス（NO₂）を水に吸収させ、酸化水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定することによって酸化性ガスの発生量を定量する。

【メチルバイオレット（MV）紙試験】

- 測定対象：熱分解反応により生成されたNO₂（二酸化窒素）を測定
- 測定方法：試験管に入れた試料を一定温度（134.5℃又は120℃（薬種により異なる））に加熱し、試料の分解によって発生する酸化性ガス（NO₂）をメチルバイオレット紙と呈色反応させ、これが変色するまでの時間を測る。



出典) Manual of Tests and Criteria (Seventh revised edition) ;
APPENDIX 10 STABILITY TESTS FOR NITROCELLULOSE
MIXTURES

補足：閾値について

BJS試験、MVS試験の閾値について

【ベルクマン・ユンク試験】

- 国連危険物輸送勧告等の火薬類に関する国際的な安全基準と平仄を図るべく、JIS K 4810(2023) 及びその解説において、NOX発生量が試料1gにつき2.5mL/g未満であれば合格との閾値を設定。

【メチルバイオレット紙試験】

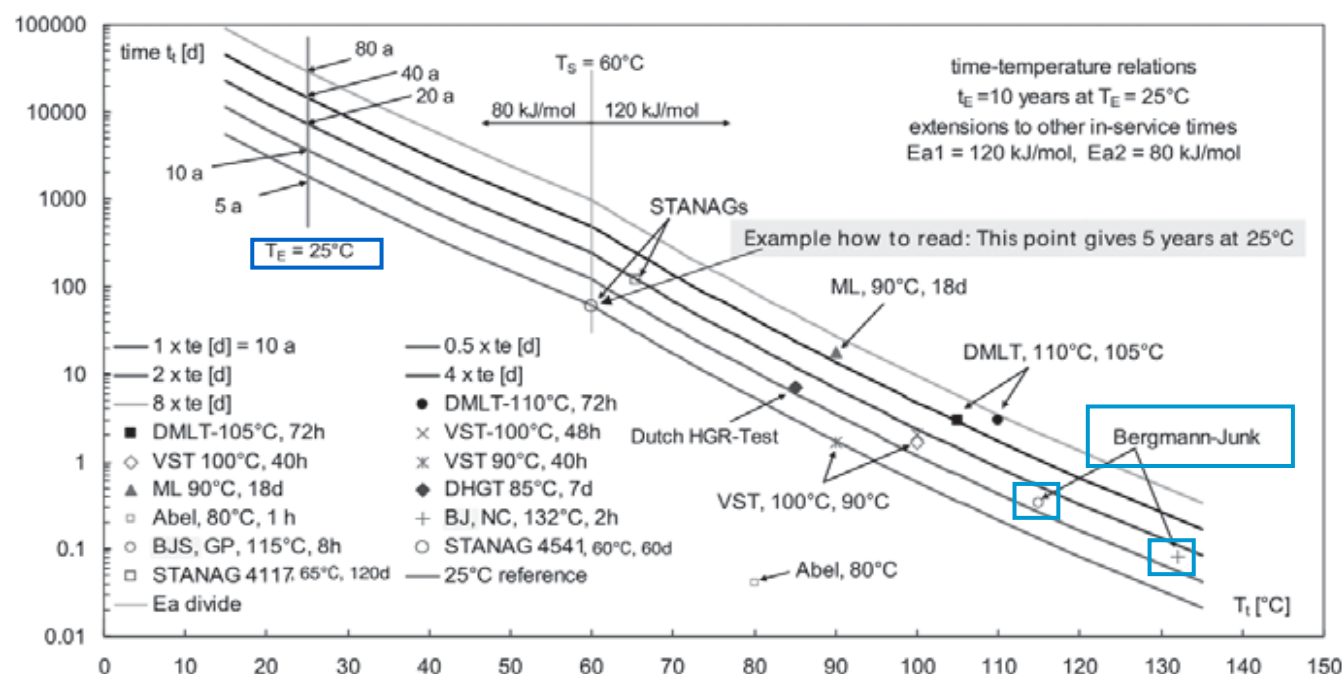
- 国連危険物輸送勧告等の火薬類に関する国際的な安全基準と平仄を図るべく、JIS K 4810(2023) 及びその解説において、メチルバイオレット紙試験の耐熱試験時間（変色）が、134.5℃で試験した場合に30分を超えるもの又は120℃で試験した場合に35分より大きい値であれば合格との閾値を設定。

補足：安定度試験の実施時期について

温度と反応速度を示したアレニウスプロットにおいて、ニトロセルロースベースの火薬類に関する活性化エネルギーが、60℃以上では120kJ/mol、60℃以下では80kJ/molとの報告（STANAG4582（爆発物の安全性試験手順を示した報告書））から、これに基づけば、BJS試験における132℃、2h（ニトロセルロース）、115℃、8h（無煙火薬）の試験の合格は、25℃の環境下では10年、20年の間にプロットが見られることから、25℃で適切に保管を行えば少なくとも10年以上は安全が担保されることを意味している。

上記及び次頁におけるBJS試験、MV試験の相関を鑑みれば、現行基準における安定度試験の実施時期についても、両試験の特性に応じた適切な期間の設定が妥当と思料。

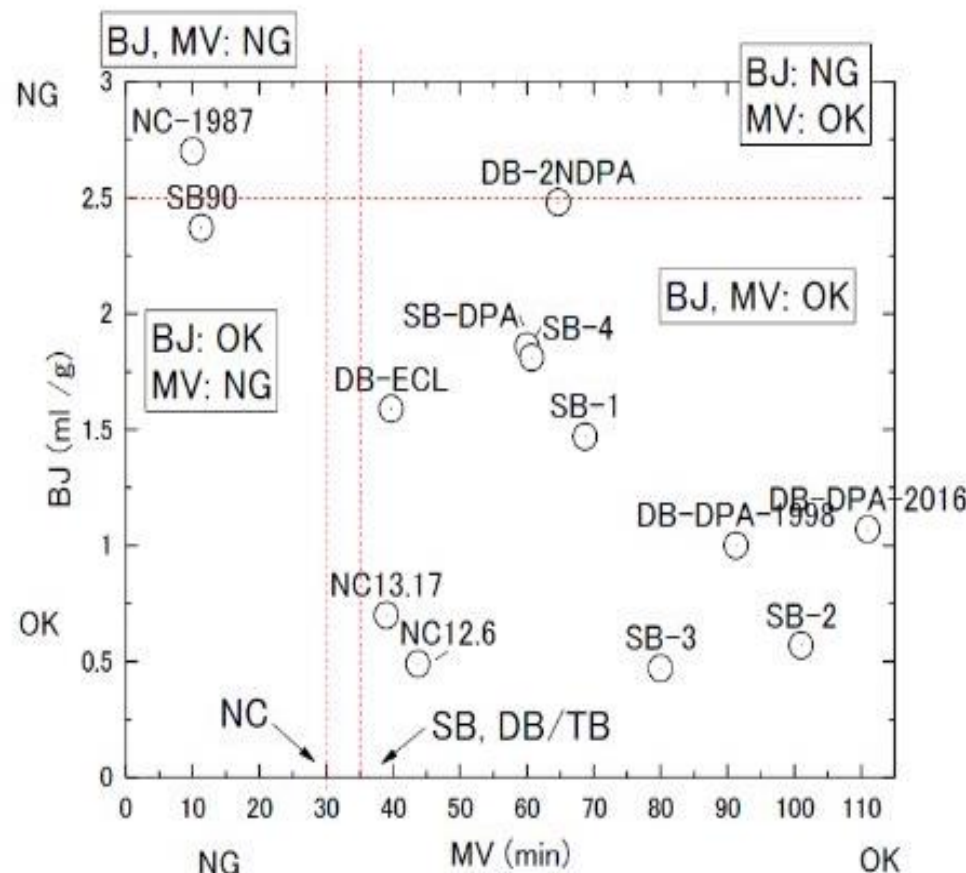
Overview of some used test times – test temperatures extrapolated to 25°C



補足：BJS試験とMV試験との相関について

BJS試験とMV試験との試験結果の比較

製造者、製造時期等の異なる複数の火薬類を用いた両試験の判定結果から、BJS試験とMV試験の結果は一定の相関を有し、安定度の合否判定は同等の傾向を示すとの報告。



MV試験結果とBJS試験結果の比較