

ある薬長以下では十分な効果を示さないことが云え、その有効薬長は42mm紙筒の TNT の場合、ほぼ7cmである。

(4) 動的因子と静的因子の作用時間には、若干の遅れがあり、それを緩和時間と呼べば、緩和時間は有効薬長を爆速で割つたものに等しいと置いても良いように思われる。

(5) 爆薬の力にポテンシャル的な見方をすることは、力の静的因子のみに限つて言えば、これを爆薬周辺から内部にまで適用し得る可能性を含んでいる。

終りにこの研究に関して、終始物心両面の援助を賜つた桜井武尙氏、並びに村田博士の厚意に深謝する。

#### 文 献

(1) Eyring, H, 等: Chem, Rev, 45, 69 (1949)

(2) Oppenheim, A. K.: J. Appl. Mech. 19, 63 (1952)

(3) Brinkley, S. R. & Kirkwood, J. G.: Phys. Rev. 72, 1107 (1947)

(4) 村田勉: 火協誌 10, 68 (1949)

(5) 山本祐徳: 火協誌 12, 152 (1951)

(6) 桜井武尙: 火協誌 14, 212 (1953)

(7) Rinehart, J. S.: J. Appl. Phys 22, 555 (1951)

(8) 桜井武尙: 火協誌 14, 220 (1953)

(9) 山家信次: 火協誌 10, 110 (1949); 12, 75 (1951)

(10) Régnault, M. P.: 火兵誌 33, 381 (1940)

(11) 桜井武尙: 工火協講演会 (1954年5月25日)

## ハイドロックスについて

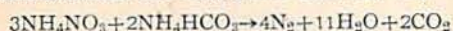
(昭和 29 年 7 月 5 日 受理)

山本祐徳・沢田継男・鈴木輝彦

(東大工学部火薬学教室)

### 1. 緒 言

緩かなガス圧を展開する黒色火薬の機能は探炭用爆薬としてきわめて魅力的である。若し爆発温度が低く火災が小さかつたら申分がない。そこで先ず考えられるのは、硝安を基剤とする緩性爆薬である。しかし硝安の爆発分解では ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ) 過剰の酸素が遊離される。これは酸素結合が正であるという限度を越えているから、メタン等に触れて直接燃焼を起す恐がある。さりとて可燃物の混入により炭酸ガスや水蒸気に変えることも、発熱や温度上昇のために面白くない。そこで硝安と重炭酸アンモニウムとの混合物を黒色火薬で分解させる考案が生れた。



この反応は分解温度が低く、ガス発生量が多いから有望ではあるが、重炭酸アンモニウムそのものは  $35^\circ\text{C}$  辺から分解を起し、又貯蔵中に昇華消散する欠点があるから商品的に価値に乏しい。

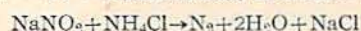
又硝安より酸素の少い亜硝酸アンモニウムは低温度でたやすく水と窒素とに分解し、酸素を遊離しないが、不安定な物質であるから、このままでは火薬的の実用

に適しない。そこで間接にこのものを形成する方法として亜硝酸ナトリウムと塩化アンモニウムの混合物が着目され、これが Hydrox として世に出たのである。この混合物は本質的に安定ではないから、その貯蔵には乾燥状態に在らしめるか然らざれば適当な安定剤の添加を必要とする。

かくして英国 ICI 会社の名において多数の特許が確定しているが、爆力或は爆破効果については詳細が不明である。よつて 2~3 の実験を試みて爆薬としての特性のあらましを窺知することを得た。

### 2. ハイドロックス反応

ハイドロックスの原理は次の方程式に基づく。



式の左右物質の常定圧生成熱 (kcal/mol) を

[NaNO <sub>2</sub> ]	[NH <sub>4</sub> Cl]	(H <sub>2</sub> O)	[NaCl]
86.5	76.8	57.8	98.4

とすると、上式の反応における定積反応熱は

$$Q_r(\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}) = 2 \times 57.8 + 98.4 - 86.5 - 76.8 + 0.5724 \times 3 = 52.4 \text{ kcal}$$

$$Q_{47} = 52.4 \times 1000 / 122.5 = 428 \text{ kcal/kg}$$

また生成系物質の常温から 2000°K までの平均分子熱 (kcal/mol) を (N<sub>2</sub>): 6.64, (H<sub>2</sub>O): 8.08, [NaCl]: 14.07 とすると、温度の上昇  $\Delta T = T_e - T_1$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta T = T_e - T_1 &= 52400 / (14.07 + 2 \times 8.08 + 6.64) \\ &= 52400 / 36.87 \approx 1420 \end{aligned}$$

最初の温度を  $T_1 = 290^\circ\text{K}$  とすれば反応によつて到達する最高温度 (火薬類での爆発温度) は

$$T_e = T_1 + \Delta T = 290 + 1420 = 1710^\circ\text{K} \approx 1430^\circ\text{C}$$

NaNO<sub>2</sub> (M=69.01g) と NH<sub>4</sub>Cl (M=53.5g) 各 1mol 宛の混合物から 2H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub> の合計 3mol のガスを生じた。依て反応系 1kg から発生する気体の標準状態における体積 V<sub>0</sub> (L) は

$$V_0 = 22.32 \times 3 \times 1000 / (53.5 + 69.0) \approx 540\text{L}$$

よつて「火薬の力」 $f = RT_e = p_0 V_0 T_e / 273$  は

$$\begin{aligned} f &= 540 \times 1710 / 273 = 3380 \text{ L-気圧} (p_0 = 1 \text{ 気圧}) \\ &= 1.03323 \text{ kg/cm}^2 \times 540000 \text{ cm}^3 \times 1710 / 273 \\ &= 34970 \text{ kg-m} \end{aligned}$$

になる。この f の値は黒色火薬のそれよりも大であるが、発生気体の大部分が水蒸気であり、また発熱量が少い (428kcal/kg) から威力はほぼ黒色火薬と同程度と見做されよう。

生成系のコボリウムには固体 NaCl の体積を考慮する。その比重を 2,163 と見做し、混合物 1kg から 477g の NaCl が生ずる計算であるから、その体積は  $S = 0.477 / 2,163 = 0.22\text{L}$  となる。よつてコボリウム  $\eta$  は  $\eta = V_0 / (1000 + S) = 0.54 + 0.22 = 0.76\text{L}$

### 3. 安定度について

亜硝酸ナトリウムと塩化アンモニウムとの混合比率を変え、その発火点を測定して図 1 に示す結果を得た。これは一見きわめて乱脈を呈しているが、次の傾向を認める。

亜硝酸ナトリウムは 277°C で融け 320°C で分解する。また塩化アンモニウムは 339°C で昇華する。従つて両者の混合塩を徐々に加熱するときは 277°乃至 340° で気化する筈であるが、急速な加熱による発火分解は上記の温度よりも遙かに高くなくては起らない。NaNO<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub>Cl の比を 2/1, 3/2, 1/1, 2/3 と漸次小にしていくとき、発火点は次第に降下して 1/2 ではほぼ最低になり、4/11 ついで 1/4 になるにつれて再び高くなる。発火待時間に対する発火点の降下は 1/2, 4/11 及び 1/4 の比率では急激である。

これらの混合物を夫々約 3g 宛試験管にとり、常温において塩化カルシウムデシケータ内に保管すると、

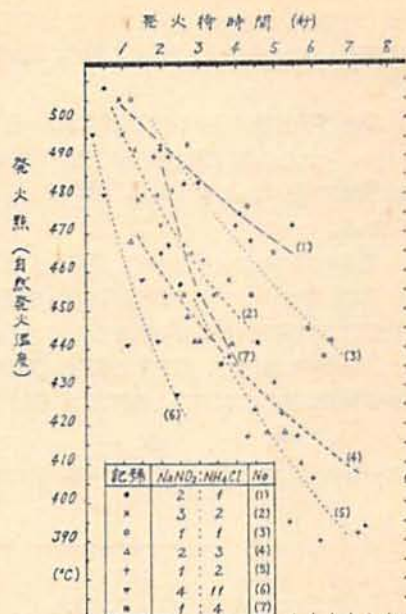


図 1

30~50日で自然分解をする。しかも爆発的に分解するらしく試験管を破砕した。

NaNO<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub>Cl の比 1:1 の試料の幾分か附着水のあるものを 100° で加熱すると、1分30秒乃至2分で酸化窒素様の褐色ガスを発生する。同様の実験を脱水試料で行うと褐色ガスの発生までの時間は若干延長する (2分20秒~2分40秒)。

上述の乾燥試料並にこれに安定剤を添加したのについて耐熱試験を試みた。その結果は次の表に示すとおりである。安定剤を加えぬ試料よりも酸化マグネシウム 2% 添加のものはかなり耐熱時間が延びた。然し更に加熱をつづけるとき前者は間もなくはげしい分解を示すが、後者では 10分 までには分解が起らなかつた。酸化カルシウム添加の試料は 100° では 3'~40' 乃至 5' で試験紙の着色と同時に急激な分解が起つたが、80° 及び 90° では 10分 以内には試験紙の着色も分解も認められなかつた。バリウム・カルシウム及びマグネシウムの夫々炭酸塩では、試験紙の着色は早く顕れるが分解までには相当に長時間を要する。

湯浴温度°C	80	90	100
未安定試料	2'~2'50"	1'30" (2'40")	1'10"~1'15" (2'20")
MgOで安定化	4'~4'30"	3'10"~4'10" [10'<]	2'~2'30" [10'<]
CaO	▷ [10'<]	[10'<]	(3'40"~5')
CaC <sub>2</sub>	▷ [15'<]	[15'<]	[10'<]
BaCO <sub>3</sub>	▷ 1'20"	1'12" [10'<]	1'30"~1'40"

CaCO <sub>3</sub>	♪	1'20"	50"~55" [10'<]	54"~56" [10'<]
MgCO <sub>3</sub>	♪	1'15"	55"~1'10" [10'<]	1'10"~1'15"
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	♪	[15'<]	[10'<]	[10'<]

[註] 1. カッコのない時間はヨードカリでふん紙の着色時間。

2. ( ) 内の時間は分解の起つた時間。

3. 着色時間を欠き分解時間が出ているのは着色と同時分解。

4. [ ] 内の時間では分解が起らなかったことを示す。

所謂 anti-acid 型の安定剤の機能の真相はよくわからぬが、これらを約2%含む混合物は乾燥状態では1カ年以上保存が可能であった。

#### 4. 発生圧力の測定

Vielle の測圧器(図2)により圧力の測定を行う。Aは測圧器の本体であつて、一端は点火栓Bで他端は測圧栓Cで閉ざされ、その間に150ccの空間Dを残す。Dに電気的点火装置Fを付けた薬包Eを

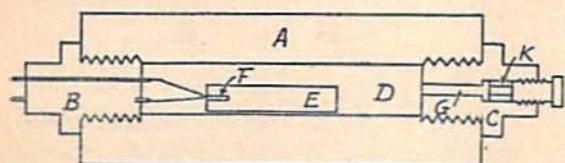


図2 Vielle の測圧器

取める。測圧栓Cの内方に中心軸に沿つて自由に動くピストンGがあり、これと外方にあるしめねじHとの間に測圧鋼柱Kを軽く押えておく。

点火加熱剤にはとりあえず黒色火薬の点火線を用いた。これはガスを発生するから加熱管の中に密閉するわけにはいかぬ。よつて実用上は面白くないが、実験のためには簡便である。すなわち6号電気雷管管体の底に孔をあけたものに点火線約15cm(附着の薬量0.6~0.7g)をつめ、これに点火玉のついた脚線を挿入し、石膏で栓をして点火装置を造つた。

薬包は両主剤と安定剤として全量の約2%に当る酸化マグネシウム MgO とをよく混合したものをライフアン袋につめたものである。混合割合は NH<sub>4</sub>Cl : NaNO<sub>2</sub> を大約 50 : 50 にとつたもの、反応方程式に従つたもの及び NaNO<sub>2</sub> を稍々多量にしたものとの3種とした。測圧後薬室内に残つた食塩その他の固体をフラスコにとり、そのまま蒸溜して遊離のアムモニア、また苛性ソーダを加えて蒸溜して未反応 NH<sub>4</sub>Cl のアムモニアを定量した。

なお測圧は鋼柱Kの圧縮量を衡量表で圧に換算し、

その数値を1.2倍したものをもつて最大圧とした。測圧の結果は次の通りである。

番号	配合薬量(g)			装填 比重 Δ (kg/cm <sup>2</sup> )	最大圧 P (kg/cm <sup>2</sup> )	遊離の未反応 NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Cl (g) (g)	
	NH <sub>4</sub> Cl	NaNO <sub>2</sub>	MgO			NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
	(47.64) : (50) : (2.36)						
1	14.3	15.0	0.7	0.2	482	-	-
2	21.44	22.5	1.06	0.3	799	-	-
3	28.60	30.0	1.40	0.4	1277	-	-
4	♪	♪	♪	♪	1301	-	-
5	♪	♪	♪	♪	1099	-	-
6	♪	♪	♪	♪	1187	0.408	3.637
7	♪	♪	♪	♪	1252	0.498	3.935
8	35.73	37.50	1.77	0.5	1840	-	-
	(42.8) : (55.2) : (2.0)						
9	19.26	24.84	0.90	0.3	822	0.525	0.276
10	25.70	33.10	1.20	0.4	1301	-	-
11	32.10	41.40	1.50	0.5	1661	0.999	0.074
	(38.0) : (60.0) : (2.0)						
12	11.40	18.00	0.60	0.2	257	0.193	0.017
13	17.10	27.00	0.90	0.3	714*	0.268	-
14	22.80	36.00	0.20	0.4	846*	0.278	0.049

\* はガスもれが甚だしかつた。

上の結果から反応方程式の割合よりも NH<sub>4</sub>Cl が多いと当然その未反応物が残るが、式に合わせれば、ほぼ完全に反応することが認められる。測定圧は同一のΔにつき NH<sub>4</sub>Cl が過剰の場合が一般にやや大であつたが、全体を図上で平均して次の値を得た。

Δ	0.2	0.3	0.4	0.5
P	480	790	1200	1740
P/Δ	2400	2630	3000	3480

この値を Abel-Noble 式  $f = P/\Delta - P\eta$  に入れ

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= 2400 - 480\eta_1 \\ f_2 &= 2630 - 790\eta_2 \\ f_3 &= 3000 - 1200\eta_3 \\ f_4 &= 3480 - 1740\eta_4 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 4f + 4210\eta &= 11510 \\ 421f + 532210\eta &= 1288490 \end{aligned}$$

右側の基準方程式を解いて実験上最も確からしい f 及び η を求めると、

$$f = 1970$$

$$\eta = 0.865$$

となる。

#### 5. 爆発の実験

ハイドロックスの反応は加熱剤によつて低速の燃焼を起し、そこに生じたガスは貯蔵するにあらねば高圧を呈しがたい。よつて燃焼生成ガスを一種の高圧ポンプである噴射筒内に貯え、その内圧が適当に高まつた後に弁を破つて噴出させる用法が適当とされている。

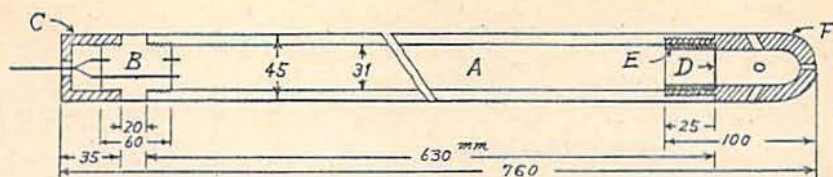


図3 噴射筒の構造

我々は実験室で求めた実験値に基づいて噴射筒を試作した。その構造は図3に略示する所である。材料は18-8 ニッケルクロム鋼を用いた。

図3に於て、Aは噴射筒の本体でここにハイドロックス混合物を収める。Bは発火栓で2つの電極を備え、その一方はBの本体から絶縁されている。Cは発火用電線の結合部を保護する筈である。発火栓と反対の側には、金属薄板Dを止めねじEで締めつけた冠栓Fを装備する。この冠栓にはその側面四方に60°の傾をもつ噴射孔を穿つてある。なお冠栓の外部には噴射孔よりも細い孔を設けてあるが、これは金属板がつまつたとき金棒などを通して押し出すためである。Aの内径は31mm、肉厚は7mmで瞬間圧2000気圧程度には耐える見込で設計した。B及びDで閉ざされたAの内容積は460ccである。

ハイドロックス混合物はきわめて吸湿性が大きいから、ライフアブ（植酸ゴム薄膜）の薬筒にこめて用いることにした。また噴射筒内に用いる薬量は装填比重で0.4~0.5程度が適当と見られたから、装薬量184g ( $d=0.4$ )、207g ( $d=0.45$ ) 及び230g ( $d=0.5$ ) の三段で実験することにした。点火には4に述べたと同様の黒色火薬の点火装置を用いた。

この実用実験を伊豆宇久須の東海工業珪石採掘場で行った。岩体の腰部にほぼ水平に穿孔し、二自由面爆破の要領とした。その成績は次のように要約された。5回の試験のうちNo.1とNo.4とは珪岩の硬い場所で、No.2とNo.3はことさらに脆弱な部分に属し、No.5がほぼ中等硬さのところであつた。薬量はNo.1とNo.2とが184g、No.3が207gでNo.4とNo.5とが230gである。その結果はNo.1が弱過ぎ、No.2が

試験番号	岩質	装薬量 Lkg	最小抵抗 線 Wm	$W^2$	$O$	適否 判定
No.1	硬	0.184	0.60	0.36	0.51	弱
No.2	軟	0.184	0.40	0.16	1.15	過
No.3	中	0.207	0.60	0.36	0.575	適
No.4	硬	0.230	0.50	0.25	0.92	中
No.5	中	0.230	0.55	0.275	0.836	中

強過ぎたがNo.3~No.5はほぼ満足と見られた。そして最小抵抗線長  $Wm$  についての二自由面爆破の装薬量  $Lkg$  が  $L=OW^2$  に則るものとして係数  $O$  を求めると前表のようになる。

すなわち本現場では珪石の風化し脆弱化した場所には  $L=OW^2$  において  $O=0.5\sim 0.6$ 、未だ風化の進まぬ硬い所には  $O=0.9\sim 1.0$ 、中間の所にはその硬さに応じて  $O=0.6\sim 0.9$  を用いれば、ハイドロックスによつての爆破も可能ということになる。もとよりハイドロックスはかかる珪岩爆破に適用すべきものではないが上に求めた係数は採炭爆破の際にも一応の目標となり得るであろう。

## 6. 総 説

ここにハイドロックスに関する2~3の実験を行つた。これに就てはさきに赤塚鉄夫氏の研究報文（石炭評論：2，230~4，1951）もあるので、それに採り上げられていない点を主に考察した。そして次の知見を得た。

- (i) ハイドロックス混合物には anti-acid 型の安定剤の添加を要する。この機能の詳細を極めていないが、これを欠くと自然発火を起す危険がある。
- (ii) 少量の試料を取り、100°Cで加熱したときに、10分以内に分解が認められぬものは、常温では1カ年以上の保存が可能であつた。
- (iii) ハイドロックスへの点火（或は反応の誘発）にはきわめて少量の黒色火薬を用いれば足りる。
- (iv) ハイドロックスの爆力はおおむね黒色火薬のその60%程度と見られる。
- (v) 簡単な構造の噴射筒を用いて爆破を試みたが、著しい煩しさをなく実用に供せられる見込があつた。

終りに本研究は旭硝子株式会社の好意によつて行ひ得たものであつて、ここに記して感謝の意を表する。