

電氣雷管に関する研究 (第6報)

点火薬に関する研究

(昭和31年5月10日受理)

木下四郎・中原正二

(日本化薬株式会社 折尾作業所火工品研究課)

結 論

筆者は先に電氣雷管に関する研究¹⁾を行い、その結論として電氣雷管の発火特性に影響を及ぼす因子は電橋に保持されるエネルギーを表わす A 、電橋よりの熱損失を表わす B 、電橋の抵抗 r 、点火時間の分散と平均点火時間の比を表わす α 、点爆時間 τ であると述べた。さて我々が電氣雷管用の点火薬として如何なる特性を有するものを採用したらよいかという規準を求め

るためには、以上の諸要因を検討せねばならないことは勿論であるが、それだけでは猶不充分であつて更に次の如き諸要因についても検討を加えねばならない。即ちそれは点火薬の耐湿性、耐熱、耐寒性、第一点火薬として用いる場合は第二点火薬への着火能、第二点火薬として用いる場合には起爆薬又は延時薬への着火能、ガス発生量、発生火焰、火花等であり、それ等の諸要因が何れも希望する數値に合格しなくてはならない。

第 1 .

PB	für		1st Dip.	2nd Dip.
63877 BIOS 833 A 3/34	G3 fusehead or low tension fuse-head	gasless delay detonator	400g dry lead picrate 24g charcoal 100g mischmetal/Mg alloy 400cc vanish consisting of 2% grade E. 1160 nitro-cotton in butyl acetate.	350g lead peroxide 49g charcoal 200g aluminum 200g mischmetal/Mg alloy 550cc vanish consisting of 3% E. 1160 nitro-cotton in butyl acetate.
63877 BIOS 833 A 3/34	A 6 fusehead or substitute type of low tension fuse-head	gasless delay detonator	450g dry lead picrate 50g silicon (about 20 to 40 μ) vanish consisting of 2% grade E. 1160 nitro-cotton in butyl acetate	250 dry lead picrate 175g lead chromate 75g silicon (about 20 μ to 40 μ) vanish consisting of 3% grade E. 1160 nitro-cotton in butyl acetate
63877 BIOS 833 A 3/34	Marspille or low tension fuse-head	ordinary instantancons detonator	400g dry lead picrate 200cc vanish consisting of 2% grade E. 1160 nitro-cotton in butyl acetate	200g dry lead picrate 175g potassium perchlorate 125g charcoal 250cc vanish consisting of 2% grade E. 1160 nitro-cotton in butyl acetate
74697 part III 3318~3325	Mars	Marszünder	normaler Pikrat	40% Pikrat 35% KClO ₃ 25% Kohle
74697 part III 3347~3350	Preppon pol-körper	—	Meßkapsel-Nitropenta	Ag N ₃ -Trizinat 60:40 mit Lösungsmittel Amylacetat/Anon 95:5 und 1% Wohle E 1440 (bezogen auf trockenes Satz)
74697 part III 3351	—	—	Ag N ₃ -Tririnat 60:40 etwa 4.9g Amylacetat+5% Anon.	AgN ₃ , Amylacetat etwa 3.1mg.

さて以上諸要因の合格規準数値を適当に規定することは可能であつても、然らば如何なる点火薬ならこれに合格するか、或は新点火薬を合成する場合、如何なる点火薬を合成したら合格するか等についての研究は行われていない。

そこでフェノール類の硝化物、ソルジシソンの硝化物の各鉛塩及び二、三既知の点火薬を合成し、これらのものについてニトロ基の数及びその位置と以上の諸要因が如何なる関係にあるかを検討し、点火薬研究についての一指針を得たので、以下数回にわたり報告する。

第1章 文献に表われた電気雷管用 点火薬について

Bureau of Mines の報告²⁾によれば、電気雷管において電橋を点火薬とを接触させるには次の4つの方法があると述べている。

1) "Bridge plug type" 点火薬を粉状でゆるくつ

めたものの中に電橋を挿入したもので、第1・1図がそれである。

2) "Bead" type 電橋を点火薬泥中に浸漬して球状に固化させたもので^{3), 4)}、第1・2図の如きものである。

3) "Match head" type 絶縁板の両面に接着した金属箔の下端両面にそれぞれ脚線末端を熔着し、上端両面間に電橋を熔着して、その電橋部を点火薬泥中に浸漬し、固い球状の点火玉をつけた^{5), 6), 7)}もので、第1・3図の様なものである。

4) "Cavity" type. 又は "Concave plug" 又は pasted type. bridge plug の末端に凹部を作り、その内部に電橋を張り凹所に点火薬を入れた^{8), 9)}もので、第1・4図がそれである。

又同報告によれば点火薬は少量の熱により容易に発火し、起爆薬を陸突に起爆するものでなければならぬが、理想的な組成のものは見つかつていないと述べて居り、実用されているか又は研究された点火薬とし

1 表

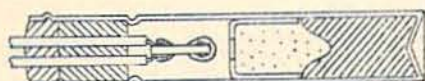
3rd Dip.	4th Dip.	註
lacquer: 15% grade E. 620 nitrocotton dissolved in a mixed solvent consisting 75% butyl acetate & 25% ethyl alcohol and to which has been added 20% on the dry weight of nitrocotton of "supelior Anon"	the same as the 3rd Dip. except that 0.8g of Sudan Brown was added to each 10 liter of lacquer.	溶剤は醋酸アミルがよいが入手難となつたので醋酸ブチルを使用した A3/30
do.	do. except that the lacquer is dyed with Sudan Blue	1943年以降 mischmetal/Mg alloy 入手難の為
428.5g potassium perchlorate 71.5g charcoal vanish consisting of 3% grade E. 1160 nitrocotton in butyl acetate	do. except that the lacquer is dyed with Sudan Brown of 17g in 10 liters	—
—	—	—
—	—	—
Nitropenta etwa 5.7mg	—	—



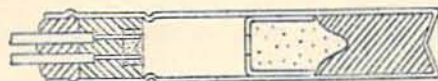
オ 1/1 図



オ 1/2 図



オ 1/3 図



オ 1/4 図

て次の如きものを挙げている。

Cuprous acetylide, lead picrate, lead mononitrosolcinat, silver azide, lead styphnat, mercury fulminate alone or mixed with other compounds such as potassium chlorate, lead sulfocyanate, diazodinitrophenol either alone or mixed with other compounds such as barium nitrate and smokeless powder, tetracene.

W. Taylor 及び C. R. L. Hall の研究報告⁹⁾には“match head” type の第一点火薬として上記のモノニトロゾルシン鉛と塩素酸カリの混合物を使い、第二点火薬として塩素酸カリと木炭の混合物を使っている。

E. Jones¹⁰⁾ の研究報告では点火薬は80%モノニトロゾルシン鉛と20%塩素酸カリを match head type として用いている。

P. B. リポートによれば、Treusdorf では“match head” 式用点火薬としてモノニトロゾルシン鉛、ピクリン酸、鉛過塩素酸カリの混合物、高熱火薬を発生させる目的でセシウム、マグネシウムの粉末を含んだもの等をあげて居り¹¹⁾、又トキシネート、ピクレート、窒化銅等についての研究成果も述べているが¹²⁾、ジニトロゾルシン鉛とモノニトロゾルシン鉛の比

較研究の結果、モノニトロゾルシン鉛は感度良好で特に細い電橋を用いる際にはこの特性は重要となり、又8ヵ月70°Cの所に貯蔵しても変化しないという特性がある。吸湿した場合ジニトロゾルシン鉛は影響が少ないが、モノニトロゾルシン鉛は吸湿により感度が低下することが欠点である。しかし再乾燥すれば元の感度に復するとも述べている¹³⁾。又試験時の温度の影響はジニトロゾルシン鉛は+50°Cで1.5~2%感度上昇し、-50°Cで3.5~4%低下するが、モノニトロゾルシン鉛は+50°Cで2~2.5%上昇し、-50°Cで5~5.5%低下すると述べている。又モノニトロゾルシン鉛とジルコニウムの混合点火薬のSb-KMnO₄系時薬に対する着火性の研究も行われている¹⁴⁾。

トキシネート¹⁵⁾ は一度発火させて残留したものに感度の上昇という現象 (Empfindlichkeitssteigerung) があり、これは点火薬として用いる際には欠点となると述べている。更に PB リポートによれば、ドイツにおいて第1-1 表の如きものが点火薬として用いられていたと報告されている¹⁴⁾。

W. Taylor¹⁶⁾ に依れば、歐洲ではもっぱら match head type が行われている。発火剤たるマッチ薬は薬餅溶に浸して薬線の周囲に附着させる。この薬餅は致層よりなり、内側の層は発火化合物でその最大要求は発火温度の低いことである。次に熱い火焰を供給する発火剤があり、最後に燃焼のために賦料又は染料を入れた硝化綿の保護層がある。致層の間、アセチレン銅が発火剤として優位にあつた。これは約180°Cで発火し、発火剤の燃焼によつて非常に速かな熱縮を与える。不都合なことはアセチレン銅が水分に対して害を受けやすく、湿気から保護されなければ感度が低下することである。故に点火玉を発火させるに要する電流は時の経過と共に次第に増し、遂には実際上の極限を越す。斯くして退化したアセチレン銅は暗褐色の外観を呈し、熱線に触れると勢よく燃える代りに局部的に火花が出るだけであると述べている。

Drekop¹⁷⁾ によれば“match head” type の点火玉は二層から成つて居り、発火点の高い点火剤は点火性能が均一でないので使用されていない。又外層は塩素酸カリ又は過塩素酸カリと硫化アンチモン又は炭素等の可燃物を混合したものが使用されている。特に無ガス段発電氣雷管用の外層薬としてはテルミット式のもの過酸化カリウムとセリウム・マグネシウム合金の等量混合物が使用され、dippingにより塗布している。更にその上にラック蠟又はパラフィンを薄く塗布して

防湿力を持たせ、外に点火玉の成分が分る様に外面に色素を塗布している。

I. C. I. のカタログ¹⁷⁾によれば無ガス段発電氣雷管用の点火玉と瞬発電氣雷管用の点火玉は異なつてゐるので混用してはいけないと述べている。DuPont のカタログ¹⁸⁾でも瞬発用と段発用は抵抗値が異なつてゐる。

又 J. P. A. 規格にはジアゾジニトロフェノール 20±2% (100 メッシュ以下)、塩素酸カリ 60±5%, 木炭粉 15±2%, ニトロスターチ (N%=12.75%) 5±0.5% の cavity type のものがある。

我が国ではジニトロソルゾルシン鉛²⁰⁾、ロダン鉛等が電氣雷管用の点火剤として実用されている。

竹中氏等²⁰⁾はジニトロソルゾルシン鉛、ロダン鉛+塩素酸カリ (5:5)、ピクリン酸銅、ピクリン酸鉛、ピクリン酸銀、モノトロソルゾルシン鉛、ジニトロフェノール鉛、アセチレン銅、綿菜、アトラセン、ジニトロソルゾルシン鉛、ジニトロソルゾルシン水銀、ジニトロソルゾルシン銀、トリニトロソルゾルシン鉛、ヘキシル鉛、ジニトロ安息香酸鉛、ジニトロハイドロキノン鉛、ジニトロサリチル酸鉛、トリニトロメタクレゾール鉛、ジアゾジニトロフェノール鉛、トリニトロトリオキシベンゾール鉛等につき研究している。

岡崎氏等²¹⁾はアトラセン、ジアゾジニトロフェノールの点火剤としての諸性質を研究し、これらの混合薬で最低の発火点を示す薬剤からなる点火玉 (アトラセン70%, ジアゾジニトロフェノール30%) が最も優れて居り、アトラセンとトリシネートとの混合物がこれに次いで居ること及びモノトロソルゾルシン鉛は点爆時間が甚だ長く、直列発火には有利なようであるが、その偏差が著しく、又点火時間のバラッキも大きいので

高精度を期待出来ないと述べている。

文 献

- 1) 木下四郎: 工火誌 15 2 (昭 29.3), 162 (昭 29.9).
- 2) Bureau of Mines: Report of Investigation 3696, Structural Features of Typical American Commercial Detonators. (April 1943).
- 3) U. S. P. 2,175, 249 (October 10, 1939).
- 4) U. S. P. 2,159, 229 (May 23, 1939).
- 5) U. S. P. 2,185, 370 (January, 2, 1940).
- 6) U. S. P. 1,935, 495 (November 14, 1933)
- 7) U. S. P. 1,928, 205 (September 26, 1933)
- 8) U. S. P. 2,133, 119 (October 11, 1938)
- 9) W. Taylor & C. R. L. Hall: Transactions of the Institution of Mining Eng. Vol. 107, Part 8.
- 10) E. Jones: Proc. Roy. Soc. A 198 523 (1949).
- 11) P. B. 317.
- 12) P. B. 74697.
- 13) P. B. 74729.
- 14) P. B. 63877. BIOS 833.
- 15) W. Taylor: Chemistry and Industry 1065~1069 (1939).
- 16) B. Drekopf: Sprengstoffe und Zündmittel.
- 17) I. C. I.: Blasting in Collieries Gasless Delay Detonators.
- 18) DuPont: Blasters Handbook.
- 19) 坂巻喬: 特公昭 26~147 (昭26.1.23)
- 20) 竹中重夫, 橋田竜夫: 日化厚研A第190号 (1950)
- 21) 岡崎一正, 柳沢剛: 工火誌 12 34 (昭26.12)

Studies on Electric Detonators (VI)

On Ignition Charges

Shiro Kinoshita, Shoji Nakahara

For the study of ignition charges, not only the elements, A, B, α , τ , shown by Elwyn Jones, but also the moisture-, heat-, and cold-proof characteristics, volumes of the gases, flames, ignition abilities and so on must be taken into consideration.

We have synthesized some lead salts of nitro compounds of phenol and resorcinol, and some other known ignition charges, and investigated the relations between the numbers of the nitro radicals and their position and the above mentioned elements.