

perature during the reaction and the way how to add the reagent to a sample solution. The optimum temperature of the reagent and the reaction proved to be 15~30°C and 25~30°C, respectively.

2. Sampling.

Absorption efficiency of EGD in water is more than 98 per cent in the gas flow rate of 0.5 litre a minute.

As for the sampling tube, polyethylene is much more suited than vinylchloride which likely absorbs EGD.

By these procedures, ethylene glycol dinitrate of the air can most probably be determined with the standard error less than ± 0.004 p. p. m.

(Asa Factory, Nippon Kayaku Co. Ltd., Asa Sanyo-cho Yamaguchi-ken, Japan)

高級爆薬を含まぬ爆破薬に就いての研究 (第1報)

“ANFOの爆速に関する諸実験”

篠原昌史*

AN-FOが我国で採上げられてからすでに2年以上になる。最初の中は prill 硝安の規格がはつきりしていなかった為もあり AN-FO としての仮比重とか爆速にもかなりの変動が見られたが最近はその性質も落着いて来、又規格化も急がれて居るので AN-FO の性質も非常に安定して来たと思われる。硝安が 32°C で転移点をもち吸湿現象と相まって固化現象を呈するので、一夏を越して実用された事は色々な意味で大きな意義がある。筆者は、AN-FO の爆発性について基礎知識を得るため二、三の実験を試みたのでその結果を報告したいと思う。

1. 粒子径と爆速

爆轟反応も grain burning model で説明され一般に多種の粒子径をもつ粒子から成る混合爆薬では平均粒子径が小さい程爆速が早くなる事はよく知られている事実である。

prill 硝安を用いた AN-FO についても当然それは予想される事であるが⁽¹⁾⁽²⁾ prill 硝安は多孔性中空粒状であり単なる表面反応と若干異なる傾向をたどることも考えられる。特に内表面の反応も加わるので複雑な問題であると思う。

今種類の prill 硝安についてその粒度分布から夫々の平均粒子径を求め各々につき JIS (案) により爆速を測定した結果を図1に示す。粒子径と AN-FO の爆速間には相関関係があるとは云えず普通の粉状硝安を用いた工業爆薬の時と異なるのは粒子型の影響が

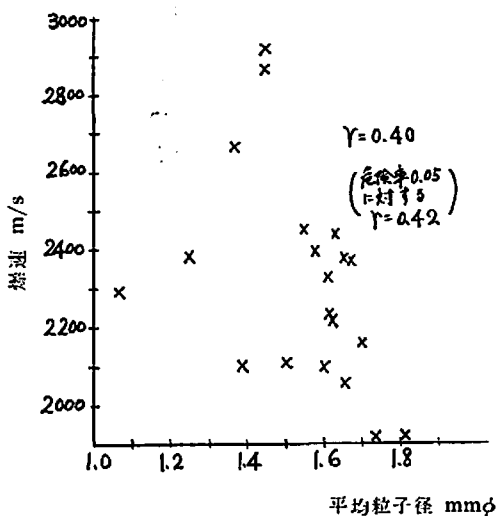


図1 ANの粒子径とAN-FOの爆速(その2)

昭和40年4月13日受理

* 日本油脂株式会社武豊工場第2研究課

らんでいるためと思う。次に数種の硝安をえらび、Loader で鉄管中に装填した場合の爆速上昇の関係を図2に示す。この結果各硝安とも細かくなっただけ AN-FO の爆速は大となっているが、同じ程度の粒子径に粉碎されても硝安により爆速値を異にしていることがわかる。尚、ローダーで装填すれば粒子が破壊され一部粉化するが、通常の粉状硝安迄は粉碎されているわけではない。尚爆速測定に関する諸元は次の通り、

外装、内径 35mmφ 厚さ 3.2mm ガス管
 プライマー 3 桐 dynamite. 70g

装填機、ニッサンローダー、空気圧 4 気圧、装填比重手込め 0.78~0.85、ローダー装填 0.93~0.95 普通の粉状硝安の平均粒子径は 0.1~0.15mm 程度でありそれを用いた AN-FO の爆速は 3,500m/s である。各 AN-FO の爆速値は各硝安とも図 2 に示す様に約 3,500m/s の点を指向していると見られるのに当然かも知れない。

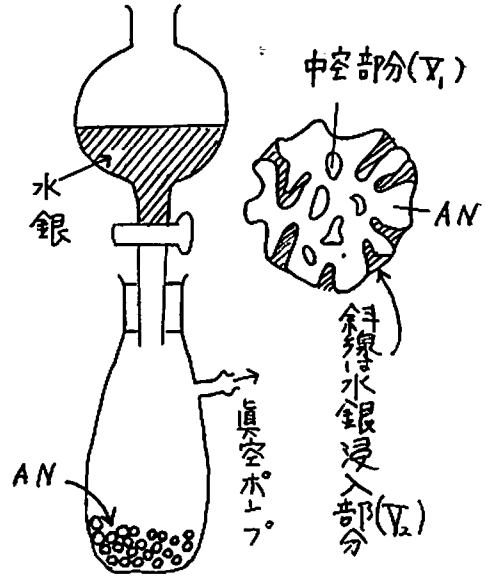


図 3 ビアンキー法と試験後の AN 粒子の模型図

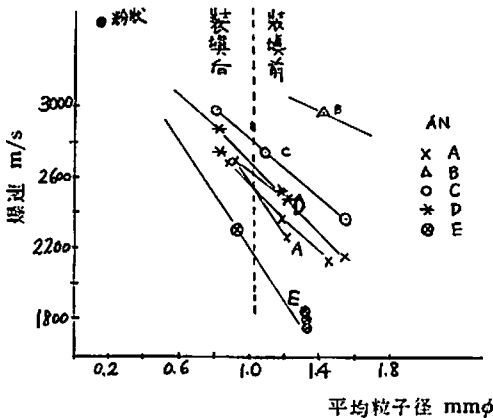


図 2 平均粒子径と AN-FO の爆速 (その2)

現在己に prill 硝安は量産化されているが、AN-FO の爆速のばらつきはかなり大きい。これはやはり prill 硝安生成時の微妙な条件の差が影響して粒子型に差があるためではなからうか。

2. 粒子型と爆速

次に、粒子型の影響について採り上げてみる。

爆轟反応を表面反応と考えその機構に立入るためには有効表面積が知れば一番よい。そこで筆者は先づ prill 硝安の外部表面積を Bett 法³⁾で測定せんとした。普通この方法は 1m²/g 程度の触媒等の表面積測定に適する方法であり prill 硝安の場合は 500~1,000 cm²/g なのでパラツキが大となり実用上採用出来なかつた。従つて次に述べるビアンキー法により粒子外表

面凹部の容積、中空部の容積を分離測定して粒子型の一つの特性値として取扱う事にした。(図 3)

ビアンキー法の原理は粒子を真空状態 (10~20 mm Hg) に 15 分間保つておいてそこに水銀を吸収させると水銀が外表面の凹部に侵入するのでその前後に於ける重量差、その温度における水銀の比重から外表面凹部の体積 (V_2) を知ると云う方法である。大体径 10 μ 程度まで侵入すると云われている⁴⁾が、今或径に対し深さが或限度以下の場合には重力に抗し切れずに侵入出来ないと思う。その意味でこの値は表面の凹凸のはげしさに対する一つの代表値となり得ると思つている。次に硝安の真比重、及び外表面凹部体積を除去した粒子体積について考えた仮比重から中空部の容積 (V_1) を求める。厳密に云うと、これは粒子外表面と通じてないいくつかの中空部の容積の合計である。尚当然のことであるがこれらの値は何れも個々の粒子についての値でなく粒子系についての平均として算出される。

今数種の硝安につきその物性、ビアンキー法で求めた表面関係の諸元及びこの prill 硝安を用いて作った AN-FO (AN 94% 3号軽油 6%) の爆速を表にするると第 1 表の様になる。

測定法は JIS 案に従つた。

一般に $V_1 + V_2$ はその粒子系の仮比重に直接関係するから $\left(\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} + \frac{V_1 + V_2}{W} \rho_0 \dots \text{真比重 } W \dots \text{重量 } \rho \dots \text{仮比重}\right)$ その値が大きい方が低比重となり prill 硝

表 1 AN の諸元と AN-FO の爆速

AN	Δ	g/100g 吸油量	平均粒子 径 mm	V_1 cc/g	V_2 cc/g	(JIS 法) m/s	V_1/V_2
						AN-FO としての D. V.	
A-1	0.84	10.1	—	0.062	0.028	2,440	2.2
2	0.80	11.4	—	0.105	0.060	2,710	1.8
3	0.80	12.8	1.37	0.085	0.049	2,670	1.7
4	0.69	17.2	1.45	0.078	0.079	2,920	1.0
5	0.76	16.5	1.45	0.090	0.070	2,870	1.3
6	0.82	13.6	1.25	0.078	0.051	2,380	1.5
7	0.81	15.9	1.39	0.065	0.043	2,100	1.5
8	0.77	15.4	1.7	0.090	0.047	2,160	1.9
9	0.76	14.7	1.65	0.109	0.042	2,060	2.6
10	0.87	—	—	0.023	0.047	2,580	0.5
11	0.80	—	1.82	0.059	0.045	1,920	1.3
12	0.77	18.8	1.07	0.063	0.058	2,290	1.0
13	0.84	11.3	1.74	0.029	0.047	1,910	0.6
14	0.83	12.1	1.6	0.075	0.034	2,100	2.2
15	0.82	13.7	1.5	0.067	0.050	2,110	1.3
16	0.82	13.5	1.62	0.048	0.052	2,220	0.9
17	0.82	13.3	1.55	0.057	0.057	2,460	1.0
18	0.80	13.2	1.63	0.070	0.056	2,440	1.3
19	0.80	13.6	1.67	0.085	0.042	2,380	2.0
20	0.80	13.8	1.65	0.065	0.047	2,380	1.4
21	0.79	13.2	1.61	0.072	0.046	2,330	1.6
22	0.80	13.0	1.61	0.095	0.047	2,230	2.0
23	0.80	13.1	1.58	0.084	0.046	2,400	1.8

安についての経験によると高爆速を呈する事が予想されるが V_1+V_2 と AN-FO としての爆速には図 5 に

示す通り相関関係は見られない。

そこで $V_1+\alpha V_2$ と云う変数を考え α を parameter として $V_1+\alpha V_2$ と AN-FO としての爆速との相関係数を求めると表 2 の様になる。

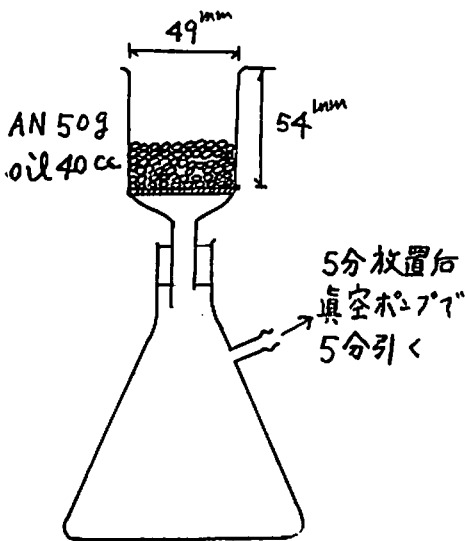


図 4 吸油率測定法

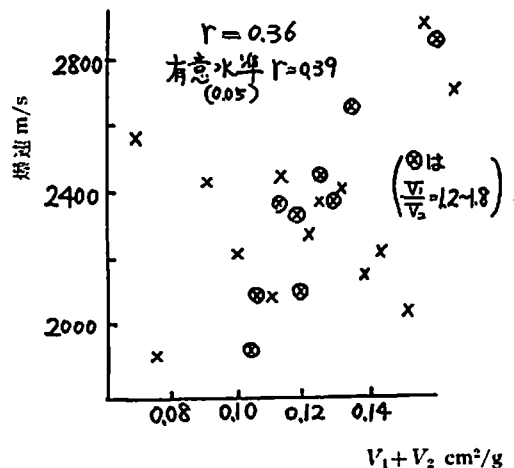


図 5 (V_1+V_2) ~ AN-FO の爆速

表 2

α	相関係数
0	0.44*
0.13	0.48*
0.25	0.56**
0.33	0.59**
0.5	0.60**
0.75	0.26
1	0.36
2	0.34
V_1 のみ	0.2

$\phi=21$ * $r > 0.39$
 ** $r > 0.53$

又図6に一番大きな相関係数を示す。 $\alpha = 1/2$ の時の関係図を示しておく、この結果 V_1, V_2 共に爆速に影響を与えるが V_2 即ち外表面の凹部体積の方が一見爆速への寄与の度合が大きい事を示している様に見える。然し次にこれらの値を V_1/V_2 の大小を尺度に3段階に層別して見る。(尚 V_1/V_2 の大小と V_1 の大小は表3が示す様に同傾向と考えてよい)。各ランク別に

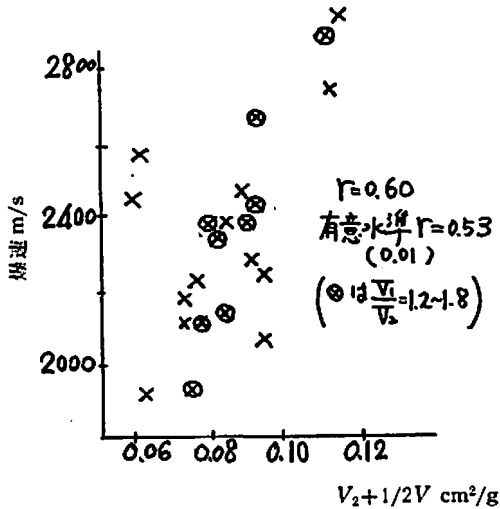


図 6 $(V_2 + 1/2 V_1) \sim \text{AN-FO}$ の爆速

同様にして α をかえて相関係数 (r) を計算してみると表4の様になる。 V_1/V_2 が大きいものは r が低い、その中では α が小さい方が r は大きくなる。 V_1/V_2 が小さい場合は r がやや増加し、 α はやはり

表 3 V_1 の大小と V_1/V_2 の大小

V_1/V_2	V_1			計
	大	中	小	
大	6*	1*	1*	8*
中	2	6	1	9
小	0	2	4	6
計	8	9	6	23

小さい方がよくその中間では r が非常に大きく而も α が大きい方が r 大となると云う様に非常にその傾向が異なってくる。

これは冒頭にのべた様に2次元で取扱うべき表面反応の問題に3次元の特性値をもち込んだためのその矛盾が表面化して来ているためとも考えられるが各々の場合につき少し考察してみたい。

V_1/V_2 が大きい場合は、 V_1 大きいと云うことと内表面積 (S) が大きいと云うこととの結びつきがなくなるので (V_1/S_1 の比が大となる) もう本方法の限界を越えているものと思う。

V_1/V_2 が中程度の場合は一応 V_1 と S_1 の対応があると考えてよいのではないかと、即ち V_1/S_1 と V_2/S_2 (S_2 は外表面積) が近い値を示すことが予想される。

又 V_2 のみでも又 V_1 のみでも爆速との相関があると云うことは、 V_2 と V_1 が又相関性があること (図7参照) から予想されることである。ただ α が 0.75~2 と云う様に大きい所で r が大となることは、このランクでは中空部の存在の影響が大きいことを予想させる。

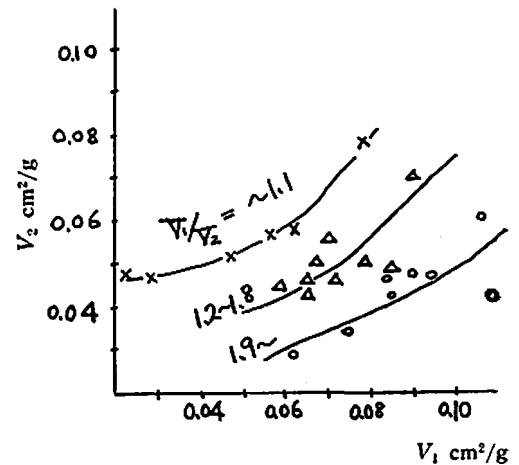


図 7 $V_1 \sim V_2$

表 4 V_1/V_2 のランク別の α の影響
相関係数の値

V_1/V_2	α								V_1 のみ
	0	0.125	0.25	0.33	0.5	0.75	1.0	2.0	
1.9~	0.38	0.35	0.29	0.31	0.36	0.02	0.15	0.01	0.07
1.2~1.8	0.75	0.72	0.83	0.85	0.88	0.92	0.91	0.92	0.90
~1.1	0.74	0.72	0.70	0.67	0.75	0.56	0.64	0.61	0.53

$\phi=21$ * $r > 0.39$
 ** $r > 0.51$

次に V_1/V_2 が小さい時は, prill 硝安の出来方から考え中空部は球に近づくので再び V_1/S_1 が大となってくるであろう。この場合にも $V_1 \sim V_2$ の相関が充分考えられる(図5)ので V_1 のみでもかなりの r を示すが, むしろ V_2 のみの影響が大きいと云うことは V_1 の絶対値の小さいことによる寄与度の少なさによるものと思われる。この様にこの方法自体その適合範囲を含めまだかなり問題を含んで居るが兎に角, prill 硝安を用いた AN-FO の爆速にはその粒子の大きさの他, 粒子の型の影響があり中空部の存在が粒子により色々な影響を与えていることが云える。

ただこれは一応爆速と云う特性を尺度として粒子の型の影響を論じたのであるから AN-FO としての硝安の適, 不適についてはこの他固結性, 感度等が総合的に検討されなければならない。

3. AN-FO の爆速

以下の実験は各項目別に同一 lot の硝安を使用したものであるから項目が異なる場合その測定値相互間の比較は余り意味を持たない。

1. 薬径と爆速

他の工業爆薬と同様 AN-FO も薬径が増大するにつれてその爆速は増加する。AN-FO を手で装填した場合及 loader で装填した場合の測定結果を図8に示す。ローダーの諸元は前述の通り。その時の粒度分布は表5の様なものである。

水力学的な爆速計算値は装填比重0.95の時に4,300

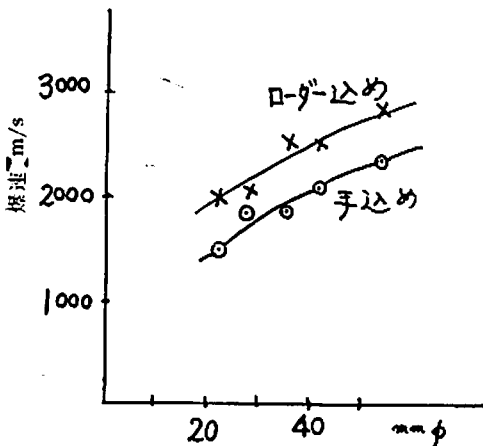


図8 薬径と爆速

表5 AN-FO の粒度分布

	~10Me'	~14	~24	~35	~48	48~	仮比重
装填前	24.9%	66.9	7.1	0.7	0.1	0.2	0.85
装填後	10.5	14.0	35.5	23.5	5.5	11.0	0.90

m/s 程度であるから径の増大と共にその値に近づくことは当然である。又鉄管内と云う強い密閉度のある場合には 16mmφ でも一応伝爆している。(図11参照)

2. 水分と爆速

AN-FO に水分を外割で混ぜて行くと 8% 位で爆速が 0 となる²⁾ 或は 15% 迄爆発する³⁾ と云う報告があるが JIS 案法で Test すると 13% 位迄爆速が測定され水分 4% 位で極大値が見られる。尤も装填比重も変つて来ている。然し, これは prill 硝安のまま手で装填した場合であり loader 装填の時粉状硝安を使った時はその限界水分は10%以下迄下ってくるし水分の混入による爆速の極大値は見られない(図9)。

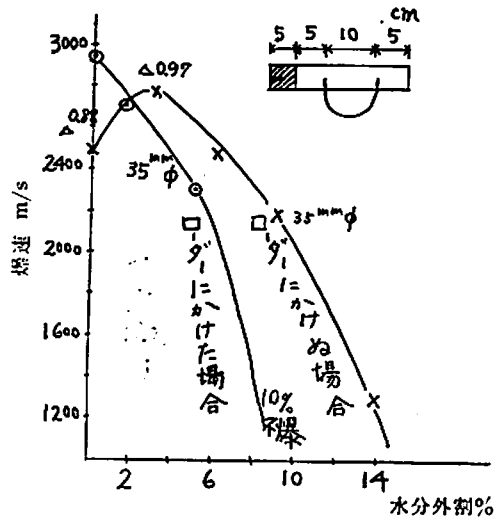


図9 水分と爆速

然し手詰めの場合でも JIS 法でなく装薬長を長くすると水分が 10% 含まれるとすでに中断現象が現われる。表6に結果を示す。と云う事は JIS 法をとつた時高い含有水分で爆速値を示すのは所謂 over drive の現象⁴⁾ であると思う。従つて, 実際の場合 AN-FO の水孔での使用については前述文献⁵⁾ もあるが, 否定的な考えをもっている次第である。

3. 爆速の経時変化

AN-FO は固体に液体を吸収させた2成分系なので

表6 長い装薬種の時の爆轟伝播

水分	起爆薬	径	起爆薬からの平均距離 cm		
			25	55	85
4%	3 桐 80g	35mm	2,520	2,540	2,660m/s
4	"	"	2,590	2,640	2,600
10	"	"	1,170	中 断	—
10	"	"	1,370	1,470	中 断

貯蔵中に液体が分離し爆薬としての性能も劣化するのではないかと当初懸念された貯蔵試料についての爆速測定値及び軽油分の分離の程度を表に示す。軽油の分離性の測定法は AN-FO を直径 5cm 長さ 23cm の

ガラス容器に入れ所定日数経過後上中下各部より試料を採取して軽油分を化学分析する方法に依つた。

結果爆速 oil 分とも貯蔵中に特に劣化する傾向はなく充分貯蔵しうる事がわかる。勿論工業製品として oil

硝安 NO	現場製造 g/100g			製造直後		1 カ月 後			3 カ月 後			備 考		
	月 日	吸油率	g/100g	油分 %		爆速	油分 %			爆速	油分 %			
				m/s	%		上	中	下		上		中	下
B-1	39. 5. 8	13.8	2,560	5.61	2,600	—	—	—	2,540	—	—	—		
2	5.18	10.5	2,510		2,320	5.33	5.59	5.21	2,360	5.14	5.73	6.22		
3	5.27	11.0	2,530		2,450	5.66	5.43	5.33	2,440	5.63	5.54	6.33		
4	6. 8	10.8	2,400	5.44	2,320	5.65	5.68	6.10	2,330	6.22	5.78	6.43		
5	6.16	11.2	2,450	5.05	2,350	6.36	5.43	6.49	2,320	6.02	5.47	6.21		
6	6.30	10.3	2,310	5.90	2,300	6.11	5.90	6.09	2,350	5.89	5.88	6.31		
7	7.14	11.0	2,100	5.72	2,250	5.76	5.67	6.10	2,470	5.86	5.76	6.45		
8	7.27	9.4	2,030	5.79	1,960	6.54	6.19	6.18	2,360	6.17	6.57	6.17		
9	8. 3	13.4	2,310	5.82	2,530	6.05	6.05	6.08	2,430	6.69	6.47	6.69		
10	8.11	8.1	2,320	5.00	2,780	5.40	5.21	5.20	2,540	5.19	4.96	5.04		
B-11	39. 8.24	7.8	2,230	5.95	2,430	—	—	—	2,760	—	—	—		
12	9. 8	13.2	2,290	6.18	2,660	6.15	6.32	6.42	2,660	6.05	6.13	6.40		
13	9. 1	12.4	2,000	5.53	2,420	5.69	5.47	6.21	2,420	5.53	5.84	5.58		
14	9. 9	9.2	2,120	5.49	2,520	5.25	5.23	5.69	2,520	5.18	5.51	5.87		
15	9.22	10.1	2,640	5.45	2,680	5.56	5.55	5.39	2,570	5.59	5.73	6.08		
16	9.28	11.4	2,730	5.84	2,680	5.87	5.82	6.10	2,500	5.85	5.94	6.46		
17	10. 1	10.3	2,730	5.78	2,620	6.35	6.51	6.16	2,470	5.60	6.21	6.67		
18	10.22	7.8	2,280	5.74	2,930	5.71	6.37	6.75	2,740	5.56	6.18	6.67		
19	10.26	7.0	1,970	5.44	2,590	5.69	5.88	5.94	2,540	5.46	5.87	6.18		
20	11.20	8.2	2,790	5.32	2,790	5.31	5.56	5.78	2,680					
21	11.20	7.0	2,530	5.92	2,560	5.72	6.14	6.56	2,450					
22	12.16	9.1	2,560	5.19	2,420	4.84	4.91	5.37						
23	12.17	7.6	2,380	5.49	2,410	5.49	5.14	5.85						
24	38. 4	—	2,100	—	2,300	—	—	—	2,300	7 カ月後	2,000			
25	38. 4	—	2,100	—	2,200	—	—	—	2,100	"	1,850	15カ月	2,000	
26	38. 4	—	1,800	—	2,100	—	—	—	2,200	"	1,860	15カ月	1,960	

分離性のないことその他 oil 分が揮発しないと云う項目が要求されるがこれは包装の問題で、現在の包装法で充分であるがこれについては主題と離れるのでここでは触れない。

一つの興味ある現象は AN に oil を吸収させてから短時間の経時変化で一旦低下してから 2~3 日で安定した値を示すことであり (図10) 同様の傾向が他の報告にもみられている⁹⁾。尚粉状の AN については混合直後は不安定でこの様な現象は判然としない。要するにこれは prill AN への oil の吸収の程度の違い、それも微視的な観点にたつた AN と oil の結びつきにもとづくものであると思うが、本稿では現象を報告するにとどめておくことにする。

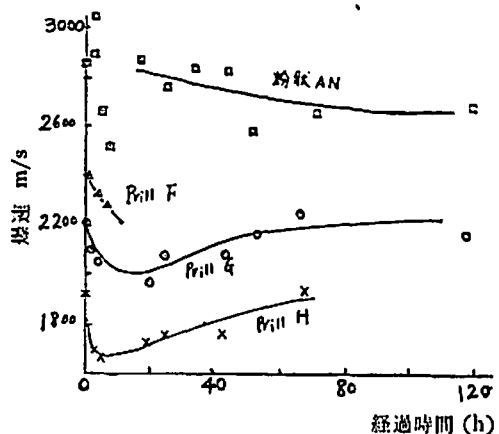


図 10 経過時間と爆速

4. 起爆薬について

AN-FO は鈍感な爆薬であり完爆させるためには適量の起爆薬が必要である¹⁰⁾。二三の薬径について起爆薬の種類量を変化させて爆速を測定したのでその結果を図11に示す。

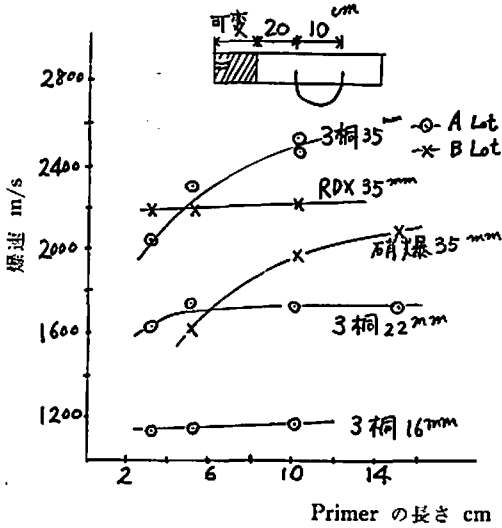


図 11 起爆薬長～AN-FO の爆速

この結果次の事が云える。

薬径が太い場合は細い場合に比しその径での最大爆速に到達させるには長い起爆薬長が必要である。ダイナマイトの場合は径の4倍程度の薬長でそこに到達している。

起爆薬の種類が異なれば各薬径でそのおかれた密閉状態で到達し得る最高爆速に達するに必要な起爆薬量が異なってくる。図11を model 化すると図12の様になろう。即ち強力な起爆薬 A について言えば或点 M まで (Detonation Head の形成と関係すると思う) 薬長をのばせば起爆エネルギーは最大となるが実質的に薬長 OP に相当する薬量でその径の AN-FO の最大爆速を引出す。以下 B. についても同様の考察が成立つが C. type の場合は最大起爆能を示す OK 薬長を用いても AN-FO の爆速は最高値に達せず、この様な場合は中断につながるのではなからうか、35mmφ に於ける RDX 22mmφ に於けるダイナマイトは A type に属し、35mmφ に於けるダイナマイトは爆速値から考え B type であると思われ更に 35mmφ に於ける硝化は C type に相当すると思われる。

起爆薬のどの特性値が有効に作用するかと云うことについては又後の機会にゆづることとする。

総括

1. prill 硝安を用いる AN-FO についてその爆速

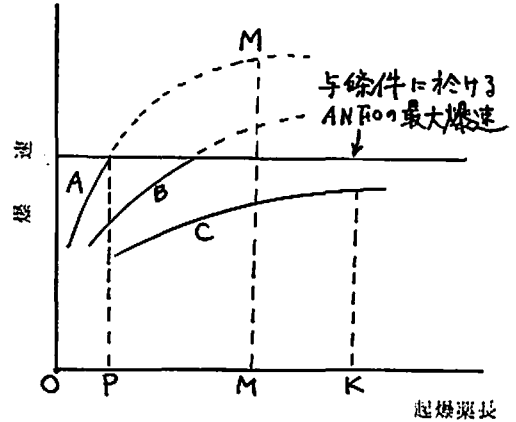


図 12 起爆薬長～AN-FO の爆速モデル図

値が粒子径のみでなく粒子の型にもよることを明かにし、粒子型の尺度としてピアンキー法を用いて外表面の凹部の体積中空部体積を求め $V_2 + \alpha V_1$ と AN-FO の爆速との相関関係を V_1/V_2 に層別して追求し各ランクにより中空部の影響が色々異なることを明かにした。

2. AN-FO の爆速について二三の実験を試み、その薬径の影響を確め、又高含水品で爆轟するのは所謂 over drive 現象であろうと考えた。

3. AN-FO の爆速値及びその oil 分の保持安定性について貯蔵試験を行ない全くその心配がない事を確認した。

4. 起爆薬の種類量の影響を二三の薬径について実験しその働きについてその条件における AN-FO の最大爆速を引出すための最小起爆量についての一考察を試みた。

種々御指導頂いた日本油脂株式会社武豊工場第2製造部長長渡辺定五博士並びに実験を補佐された第2研究課大石謙治氏間瀬直良氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 伊藤, 若園, 工火, 25, p.63 (1964)
- 2) Quarterly of the Colorado School of Mines, 50, No.2 p.62 (1963)
- 3) 実験化学講座, 7, p. 490 (日本化学会編)
- 4) 西村, 名古屋市工研, Private letter
- 5) 2) p.57
- 6) J. Mc Creedy and J. H. Dewey, Min. Eng., 1964年11月 p.56
- 7) 2) p.52
- 8) 1) p.70
- 9) 吉田 他, 工火, 25, p.76 (1964)
- 10) 例えば 2) p.84 或は C. I. L. Bulletin 6, No. 138 (1962) Eng & Min J. 1960 Aug.

A Study on Explosives not Containing High Explosives (I)

"Explosive Properties of AN-FO"

Masashi Shinohara

1. The detonation velocity of AN-FO made of prill AN and fuel oils depends upon not only the mean diameters of AN particles, as we expect, but the type of particles. In this work the total volume of narrow concave spaces on external surface of particles (V_2) and of the hollow spaces included in each particles (V_1) were chosen as the characteristics of the type of particle system.

The principle of method of mesurement is that after the sample are kept in vacuum state, 10~20mmHg, for 15 minutes, mercury are put into the bottle, keeping vacuum, which contains the sample.

Using room temperature and true density of the sample and mercury, V_1 and V_2 are easily calculated. Because mercury does not infiltrate into the spaces corresponded to V_1 but to V_2 . Of course the larger V_1 and V_2 , the higher the detonation velocity of AN-FO. But the effect of V_1 on detonation velocity is defferent depending on the value of V_1/V_2 . When V_1/V_2 is small or medium, the effect of V_1 is comparatively small or large, respectively. But when V_1/V_2 is large, the effect of V_1 is not obvious.

2. The larger the dia. of AN-FO, the higher the detonation velocity of it up to the critical value which can be calculated from the hydrodynamic theory.
3. AN-FO containing high content of water (about 10%) can not propagate detonation for long column though it can for 20~30 cm by 1,000~1,500 m/s. This phenomena may be due to "over driving."
4. The storagibility of AN-FO is quite high contrary to the first expectation. The detonation velocity and oil % and its distribution of AN-FO are almost constant after more than three months storage, even in summer.
5. The detonation velocity of AN-FO is strongly influenced by the size and kinds of primers. Several kinds of primers were tested, RDX commercial gelatinous dynamite and permissible ammonium nitrate explosives, to find the minimum weight in order to "pull out" the maximum detonation velocity of AN-FO in given condition, diameter and confinement.

(Nippon Oils and Fats Co., Ltd. Taketoyo Plant)