

熱分解ガスの圧力を利用した破碎薬剤(第1報)

—各種性能について—

坂野良一*, 小林道男**, 沖津敏洋**, 二瀬 馨**

テルミット剤は不定形熔接剤,あるいは,砲弾の焼夷剤などとして使用されてきている¹⁾²⁾。このテルミット剤の高い反応温度を利用して任意の添加物を分解し,発生した高温ガスを脆性材料の破碎に用いる研究を重ねた結果,テルミット剤と添加剤から成る破碎薬剤が得られたので報告する。

試験した添加剤の中では,カリウム明ばん,硫酸ニッケル(7水塩)が取扱上及び製造上の安全性の面から,最も良好な結果となった。

基本的な性能は以下の通りである。

- ① 反応生成熱 280kcal/kg
- ② ガス発生量 330 l/kg
- ③ 反応速度 190m/sec

1. 緒言

近年,土木工事が都市部,又は,その周辺で施工されることが多くなり,化傾向が増々増大し,既設構造物近傍での岩盤破碎及び構造物の解体等,いわゆる都市発破の頻度が増大する傾向にある。鉄道・道路の建設,ゴルフ場,宅地及び各種施設の建設のため,敷地の造成などに伴う岩盤掘削工事が,市街地およびその周辺で行われる場合が増加してきている。

このため,これら岩盤掘削に伴う破碎工事においては,相当周辺への影響を配慮した発破工法でない岩盤掘削工法が困難になってきている³⁾。これに伴ない,発破技術も向上し,各種改良,開発がなされてきているものの従来よりの火薬類による破碎工法では爆轟反応に伴う衝撃波が存在し,発破振動・騒音の発生を皆無にする事は不可能である。このため,発破工法に代替する各種の破碎工法が,考案・研究・開発され施工性,コストに問題を残しつつも,工事に用いられるようになってきている。

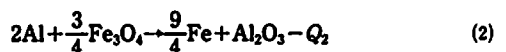
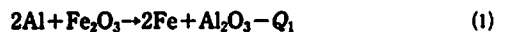
したがって,都市近郊における岩盤破碎では,工期の遅延を余儀なくされても機械掘削により行なわれて

きたが,機械掘削で対処し難くなった場合には,コンクリート破碎器(例えばSLB,CCRなど)あるいは,低爆速爆薬(例えばアーバナイト,カヤソフトなど)による低振動破碎工法が用いられている。しかしながらどうしても住民の了解が得られない場合には,膨張性破碎剤が用いられる。しかし,この破碎剤は破碎現象が終了するまでの時間が火薬類に比べ長く,また,反応の開始と反応終結の判断が難しく,幾分問題な面が残されている。もう1つの大きな短所として,火薬類の様な大きな破碎効果が期待できない事にある。単位重量当りあるいは,単位体積当りの破碎効果は火薬類には遠く及ばない。

以上の様な短所を排した破碎薬剤の研究を始め,概ねその反応特性を把握した。本破碎薬剤を用いると,上記の種々制約された環境でも,岩盤掘削に適用が可能であることが確認されたので,破碎薬剤の反応特徴を中心に,第1報として報告するものである。

2. 原理・作用

古くから不定形金属熔接剤,あるいは,焼夷剤などとしてテルミット剤が用いられており,その熱力学的性質も既知である。その反応式は次のごとくである。



ここで,発熱量は, $Q_1 = 2690.9 \text{ kcal/kg}$

$Q_2 = 3058.4 \text{ kcal/kg}$ である。

昭和63年6月22日受理

*大成建設株式会社土木技術部

〒163 東京都新宿区西新宿1-25-1

TEL 03-348-1111内線(5193)

**日本工機株式会社河製造所研究開発部

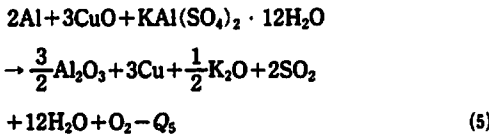
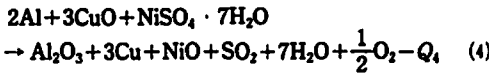
〒961 福島県西白河郡西郷村大字長坂字土生 2-1

TEL 0248-22-3111(内線311~315)

一方、より反応性の激しいテルミット反応として
 $2Al+3Cu \rightarrow 3Ca+Al_2O_3-Q_3$ (3)

があり、その発熱量は、 $Q_3=3451.7\text{kcal/kg}$ である。
 従って、テルミット剤の余分な発熱量を添加剤の分解に供するには、(3)に示すテルミット剤が最も有効であると言える。このテルミット剤にある種の分解ガス発生剤を加え発火させると、テルミット剤の反応熱で添加剤を分解酸化できることになる。この分解ガス圧力を破砕作用に供しようとする目的で破砕薬剤の研究に着手した。これまでの実験によると添加物は、有機・無機化合物のいずれでも可能であるが、結晶水を含む無機化合物が取扱・製造上の安全性などから最も良好である。反応式は次のごとく表わすことができる。

なお、配合比はテルミット剤50重量部、添加剤50重量部とした。



それぞれの発熱量は
 $Q_4=353.0\text{kcal/kg}$

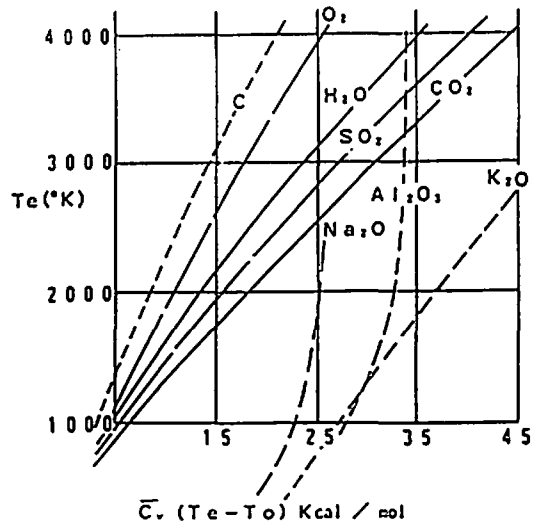


Fig. 1 $\bar{C}_v(T_e-T_0)$; Molar internal energies of reaction products

$Q_5=279.8\text{kcal/kg}$ となる。
 上記計算においては、Fig. 1の様な反応生成物の内部エネルギーを用いた。本組成のガス発生量をそれぞれ V_4 、 V_5 と表すと、 $V_4=333.1\text{ l/kg}$
 $V_5=330.8\text{ l/kg}$ となる
 以下(5)式の反応による破砕薬剤を基本として各種の

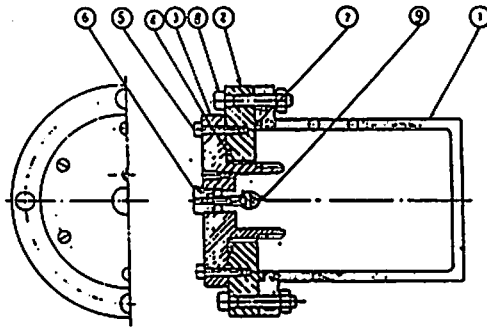
Table 1 relationship between burning properties and ingredients grain size

NO	CuO		Al		※3 burning state
	44um more than 95%	5um more than 95%	※1 74um more than 95%	※2 44um more than 95%	
1		81.5%		18.5%	slow burning
2		81.5%	18.5%		fast burning
3	81.5%			18.5%	"
4		77%		23%	deflagration
5		77%	23%		weak deflagration
6	77%			23%	"
7	77%		23%		slow burning

※1 non-coating

※2 teflon coating

※3 sample size is width 5mm by thickness 2mm and weight 5g, ignited one end by ignitor



small tank ; 2.83 l (iron)
 pressure sensor ; MP-100K , MP-50K (for engine pressure gauge)
 apparatus ; analysing recorder Model 3655 YEV
 primer mixture ; zirconium gasless composition 0.1g

- ① tank
- ② cover
- ③ burning chamber plate
- ④ O ring
- ⑤ bolts
- ⑥ holder
- ⑦ O ring
- ⑧ bolts
- ⑨ soopie

Fig. 2 schematic of small tank

Table 2 results of small tank test

ingredients		specific gravity	charge weight (g)	Max. pressure (kg/cm ²)	rise up time (msec)	calc. pressure (kg/cm ²)	fuse (pps)	burning rate ※ (g/s)
main	additive							
thermit agent	C ₁₂ H ₁₁ O ₁₁	1.29	5	4.074	90.6	-	CO:300	187
			10	8.690	61.8	-	CO:400 NO:80	
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.26	10	7.943	59.0	-	NO:300	108
							NO:30 SO ₂ :25	
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	1.35	5	3.856	139.0	3.35	-	160
				6.225	92.4	6.70	SO ₂ :20	
KA & (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	1.20	5	4.940	38.0	3.75	SO ₂ :21	170	
							185	

※ data in 20A×300 l mm SGPW

実験を行なった。また、テルミット剤原料の粒度変化による燃焼性を Table 1 に示した。結果は、表中 No4 のものが、本破砕薬剤の目的として最も良好となった。化学量論的に配合比を決めると、Al/CuO=18.5/81.5 であるが、発熱分解を目的とする本破砕薬剤では、発熱量を増大させる方が分解効率を増すことから、Al/CuO=23/77 とした。

3. 力学的特性

3.1 小容量タンクによる発生内圧測定

本破砕薬剤の発生ガス圧力及び反応ガスの有害性を調べるために、小容量タンク(以下スモールタンクと

呼ぶ)による内圧計測を実施した。圧力測定後にタンク内にガス検知管を挿入し、反応ガス濃度も調べた。Fig. 2 は、使用した内容積 2.83 l のスモールタンクを示したものである。本装置により、破砕薬薬量 5 g 及び 10 g の燃焼圧力を測定した。代表的な圧力上昇曲線を Fig. 3 に示す。これらをまとめたものが Table 2 である。Table 2 中、燃速とは 20A ガス管に本破砕薬剤を装填し、ガス無の点火薬とテルミット剤により着火し、イオンプローブで測定したものである。(Fig. 5 参照)

3.2 弾動白砲試験と配合比および粒径

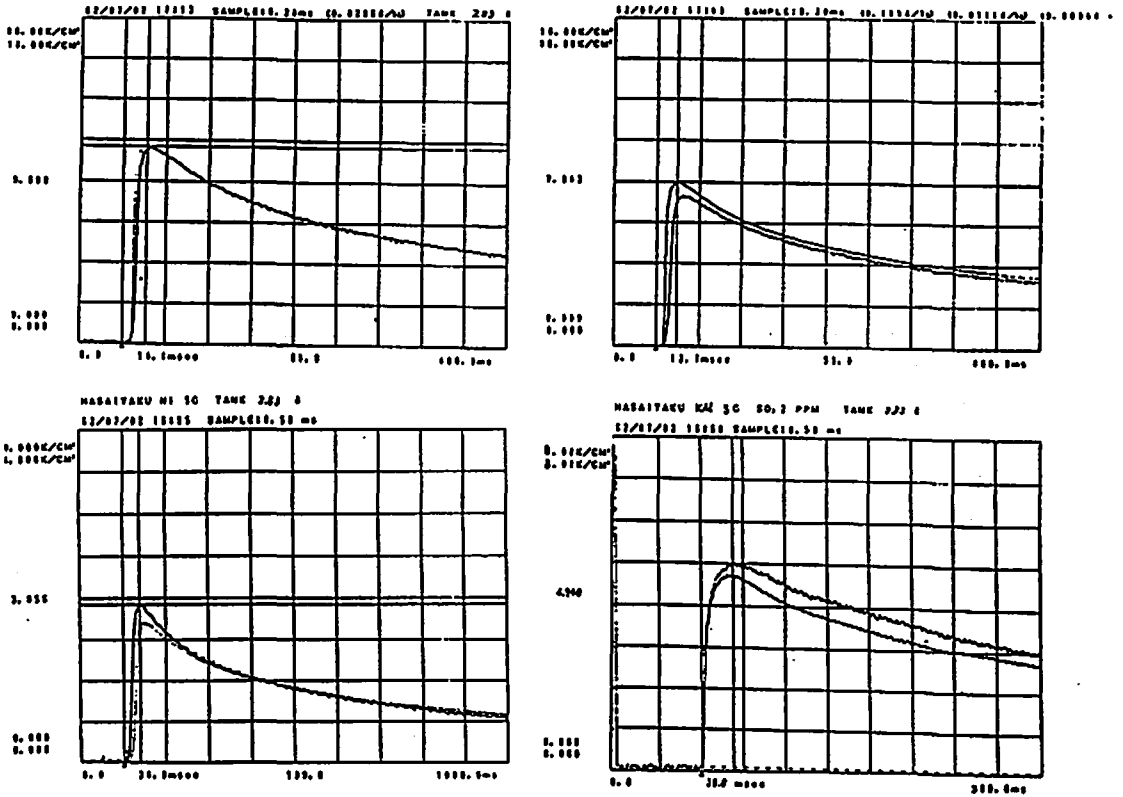


Fig. 3 measuring diagram with small tank

本試験に供した破砕薬剤は、火薬成分からなるものとして硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、および硝酸カリウムとイオウから成る添加物を選び、一方非火薬成分として過硫酸アンモニウム、ショ糖、カリウム明ばん、硫酸ニッケル・7水塩などの添加物を選んだ。従って、得られる破砕薬剤は大きく分けて火薬類に属するものと、火薬類には属さないものとの2種類である。本報では火薬類に属さないものについて論じているが、ここでは比較のために火薬類に属する破砕薬剤についても触れる。

これらの開放状態での燃焼性および弾動臼砲比を Table 3 に示した。テルミット剤の粒径と燃焼性については Table 1 に記したが、ここでは添加剤の粒度と得られた破砕薬剤の燃焼性との関係を示した。結果は7欄に示すように、添加剤の粒度が適度に粗い(65mesh以上)方が反応性は良好である。No18~No23は添加剤として火薬類の酸化剤成分を用いたものである。従って得られた破砕薬剤そのものが

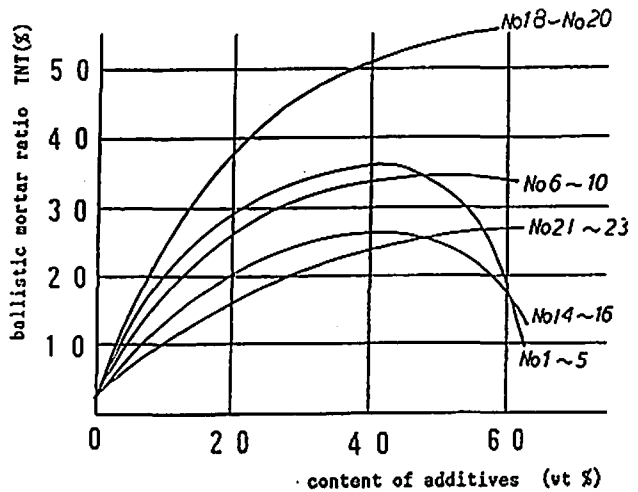


Fig. 4 relationship between ballistic mortar test and content of additives

火薬類の範ちゅうに入るものであり、これらは粒度が65mesh以下と細かくなっても開放状態で全て爆燃する。

Table 3の弾動臼砲比と添加物の含有量との関係は Fig. 4の様になり、これによれば、結晶水を含有する無機化合物ではその含有量は50wt%程度まで添加し

Table 3 fracturing compositions and its performances

No	Cupric oxide CuO	Aluminum Al	Additives			burning state (unconfined)	ballistic mortar test(TNT%)
			Ingredients	content	grain size(μm)		
1	67.5	20.0	$C_{12}H_{10}O_{11}$	13.0	500-1000	deflagration	25.7
2	51.3	15.3	"	33.4	"	"	30.5
3	38.5	11.5	"	50.0	"	"	38.7
4	"	"	"	"	74 pass	slov burning	-
5	30.8	9.2	"	60.0	500-1000	"	14.9
6	59.2	17.7	$(NH_4)_2S_2O_8$	23.1	500-1000	deflagration	29.7
7	51.3	15.3	"	33.4	"	"	33.0
8	38.5	11.5	"	50.0	"	"	34.7
9	"	"	"	"	74 pass	slov burning	-
10	30.8	9.2	"	60.0	500-1000	"	34.0
11	51.3	15.3	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	33.4	500-1000	deflagration	27.0
12	38.5	11.5	"	50.0	"	"	32.1
13	30.8	9.2	"	60.0	"	"	15.7
14	51.3	15.3	$KA_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	33.4	500-1000	deflagration	24.5
15	38.5	11.5	"	50.0	"	"	29.1
16	30.8	9.2	"	60.0	"	slov burning	11.6
17	"	"	"	60.0	74 pass	No-burning	-
18	59.2	17.7	NH_4NO_3	23.1	500 pass	deflagration	41.9
19	51.3	15.3	"	33.4	"	"	48.2
20	30.8	9.2	"	60.0	"	"	72.2
21	51.3	15.3	$KNO_3 + S$	33.4	500 pass	"	21.0
22	38.5	11.5	"	50.0	"	"	26.2
23	30.8	9.2	"	60.0	"	"	27.1
24	block powder (granular)					deflagration	45.8
25	concrete breaker(by igniter)					slov burning	1.0
26	77.0	23.0	-	0	44 pass	deflagration	8.1

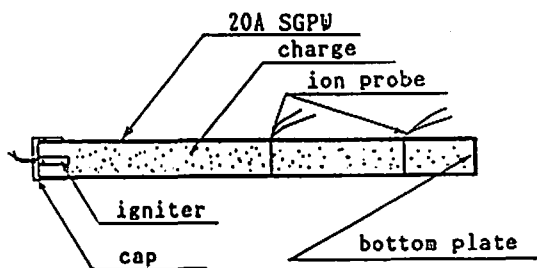


Fig. 5 measurements of burning rate

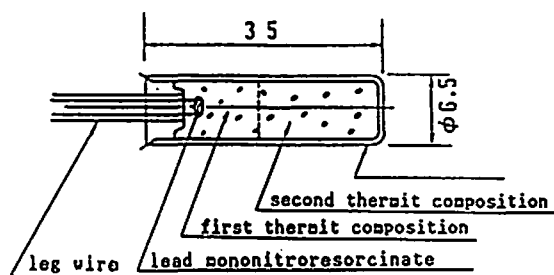


Fig. 6 schematic of igniter

てもよいが、それ以上添加しても静的効果は増大しない。しかしながら、火薬類の酸化剤として使われているものは、50wt%以上添加しても弾動臼砲比が増大する傾向は継続する。

また、酸素不足のシロ糖については、データには表

示していないが、砲内に未反応の剤が残存する状態となる。Table 3には、参考データとして黒色鉱山火薬およびコンクリート破砕器の弾動臼砲比もあわせて示した。

3.3 反応速度

試料はFig. 5に示す様に、SGPW20Aに各種組成物を充填し一端から着火具にて着火した。その反応速度はイオン探針法により計測した。使用したイオン探針は、線径0.25mmのポリエステル樹脂被覆エナメルである。

Fig. 6は、Table 4の組成物の燃焼速度を測定するために用いた着火具の概要を示す。アルミニウム筒体中の主剤は、Al/CuO=23/77のテルミット剤である。

Table 4中で良好な性能は、No1~No12でありNo13~No15では未反応薬が多少残る。一方、No16~No22は火薬類と考えられる。No23, 24の黒色火薬は、ここでいう着火具と6号電気雷管とで起爆した場合の燃速の差をみたもので、着火具で起爆した方が反応速度が速い。No26はテルミット剤そのものの反応速度である。

3.4 密閉感応試験

通常爆薬は1本の装填孔に複数の増ダイを装填し、それらを1本の親ダイで増ダイを感応させる。そこで

Table 4 results of measurements

No	thermit		additives		specific gravity	burning rate(m/s)	remarks
	CuO	Al	ingredients	content			
1	67.0	20.0	$C_{12}H_{22}O_{11}$	13.0	1.29	92.5	
2	51.3	15.3	"	33.4	1.27	—	error
3	38.5	11.5	"	50.0	1.26	187.0	
4	59.2	17.7	$(NH_4)_2S_2O_8$	23.1	1.21	108.4	
5	51.3	15.3	"	33.4	1.28		error
6	38.5	11.5	"	50.0	1.49		
7	58.2	13.2	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	28.6	1.48	147.2	
8	38.5	11.5	"	50.0	1.46		
9	30.8	9.2	"	60.0	1.44		
10	51.3	15.3	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	33.4	1.13	168.6	
11	38.5	11.5	"	50.0	1.22	187.0	
12	30.8	9.2	"	60.0	1.32	193.0	
13	59.2	17.7	$(CH_2)_6N_4$	23.1	0.80	357.2	
14	51.3	15.3	"	33.4	0.96	216.7	
15	38.5	11.5	"	50.0	0.84	140.8	
16	59.2	17.7	NH_4NO_3	23.1	1.40		
17	51.3	15.3	"	33.4	1.35		
18	38.5	11.5	"	50.0	1.21		
19	51.3	15.3	$NaNO_3$	33.4	1.26	172.0	
20	59.2	17.7	$KNO_3 + S$	23.1	1.23	199.5	
21	51.3	15.3	"	33.4	1.15	150.7	
22	38.5	11.5	"	50.0	1.05		
23	black powder				1.02	318.5	by igniter
24	"				1.05	247.2	by 6 E.D.
25	concrete breaker				0.82	94.1	
26	77.0	23.0	—	0	1.36	444.0	

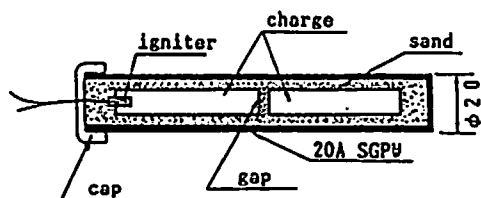


Fig. 7 schematic of closed sensitiveness test

本破碎薬剤についても、爆薬で行なわれる殉爆試験と同様な密閉感応試験を実施した。その状況はFig. 7の通りである。まず20Aのガス管(SGPV)に砂を30mmまで入れ、その上から15φ×100の破碎薬剤カートリッジ(アクセプター)を挿入し、さらにカートリッジと管体との隙間にも砂を流す。その砂がアクセプターの上に所定の厚さ入れた後、その上から同サイズの破碎薬剤カートリッジ(ドナー)を挿入し、砂を口元まで埋戻す。その後ドナーカートリッジの着火具に、通電しドナー破碎薬剤に着火する。アクセプターが感

応したか否かについては、ほぼ原形をとどめるガス管内をチェックする事によって調べた。実験結果は、Table 2中の過硫酸アンモニウム以外では、薬剤径の0.5~2.0倍までについて調べたところ、1.0倍までは感応反応燃焼するが、それ以上ではほとんど感応せず残留する。一方過硫酸アンモニウムは2.0倍まで感応する。したがって、実用上では各カートリッジに必ず1ヶの着火具を装着する必要がある。

4. 実地試験計算例

本破碎薬剤が装填孔内で燃焼した時、その分解がガスが装薬孔周辺に及ぼすガス圧力 P_1 は、Abel-Nobelの状態方程式より次式で表わされる。

$$P_1 = \frac{f \cdot L}{V - a \cdot L} \quad (6)$$

ここで、 P_1 : 装薬孔壁に作用するガス圧力 (kgf/cm²)

f : 火薬力 (l · kgf/cm²/kg)

L : 装薬量 (kg)

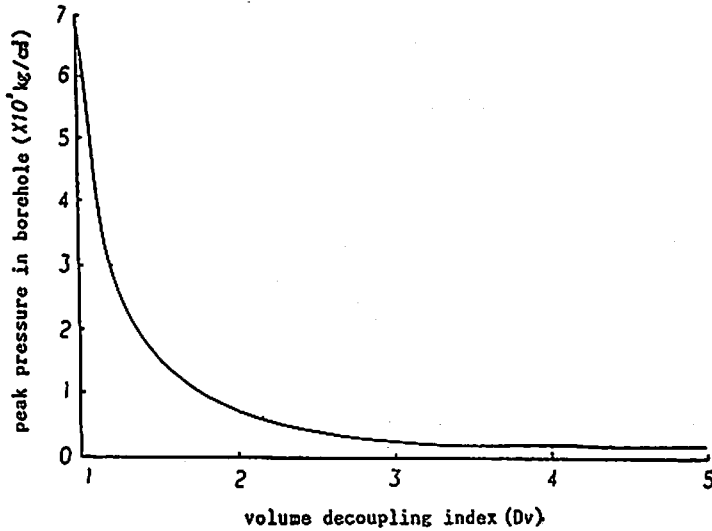


Fig. 8 Relationship between peak pressure in borehole and volume decoupling index

V: 装薬室容積 (ℓ)

α: コポリウム である。

ここで、火薬力は本破砕薬剤で一例としてのカリウム明ばんの場合を求めると、 $f=1915 \text{ ℓ} \cdot \text{kgf/cm}^2/\text{kg}$ となる。一方、コポリウムは $\alpha=0.513$ である。

体積デカップリング D_v との関係で(6)式を表示すると(7)式の様になる。

$$P_s = \frac{f}{D_v^2 \cdot (1/\rho_c) - \alpha} \quad (7)$$

ここで、 ρ_c は装薬比重であり、ここでは1.25を用いた。但し、 $D_v=V/V_c$ であり、 V_c は装薬の占める容積である。

(7)式を図示したのがFig. 8である。通常、本破砕薬剤は容器に入っているの、装薬孔に密装填しても $D_v=1.20$ 程度となり、装薬孔周辺に作用するガス圧力は約 3000 kgf/cm^2 になる。孔の閉塞が良好で反応ガスが外部へ漏れないならば、ほとんどの岩石、岩盤を破砕できると考えられる。これでも破砕が不十分な場合は、カートリッジが多少変形する程度まで密装填すれば、 $D_v=1.0$ まで近づき、約 6000 kgf/cm^2 の圧力を発生することも可能である。

5. 結 論

- 1) 火薬類の特数計算法を用いた本破砕薬剤の反応特数は、黒色火薬と同等程度の性能を有し、各種脆性材料を十分に破砕することが可能であると判断される。
- 2) スモールタンクによる分解ガス圧力の計測では、Abel-Nobelの状態式で計算した数値と良く一致した。

- 3) 分解して生ずるガスは添加剤によって異なるが、炭酸ガス、亜硫酸ガス、一酸化炭素、あるいは、窒素酸化物が発生するが、添加剤の選択により有害なガスを抑制することも可能である。
- 4) 火薬類で用いられる静的効果の測定法(弾動臼砲試験)で、本破砕薬剤の値は、TNT比で35%のものが得られた。黒色火薬では45%である。
- 5) イオン探針法により計測した反応速度は、20A ガス管に入れた時100~300m/sの間であり、一方、紙筒による時はそれ以上の燃速を示すこともある。これは、表面伝火によるものと考えられる。
- 6) 密閉感応試験では、供試破砕薬径の1.0倍まで確実に反応燃焼する。
- 7) 計算では本破砕薬剤の密閉装薬孔周辺に及ぼす分解ガス圧力は、最大約 6000 kgf/cm^2 にも及び、通常の脆性材料は問題なく破砕可能と考えられる。

文 献

- 1) USP 3, 726, 727 Wataru Ishibashi, JAPAN
- 2) USP 3, 745, 077 J. W. Jones et al. USA
- 3) 小木曾千秋, "安全工学" Vol 13 No5 & No6 (1974)
- 4) Rudolf Meyer, explosives second edition P333~357 (1981) verlag chemie
- 5) 石井康夫, 西田 佑, 中野雅司, 坂野良一, 最新発破技術 p72 (1984) 森北出版

Fracturing composition using the gas pressure generated
by the thermal decomposition (1)

—on the performances—

by Ryoichi BANNO*, Michio KOBAYASHI**, Toshihiro OKITSU**
and Kaoru FUTASE**

The thermit compositions were usually used to thermit welding or an incendiary of ammunition for a long time. We have studied the thermal decomposition and decomposed gases of additives mixed in thermit composition, using the high temperature induced by the thermit reaction.

We report several desired compositions which are a mixture of thermit composition and an additive, and its properties to fracture brittle materials such as rock.

As additives, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, indicated the best results on the standpoint of properties and safety for handling and manufacturing.

Its representative properties are as follows :

- (i) Heat of reaction 279.8kcal/kg
- (ii) Gas volume 330.8 l /kg
- (iii) Reaction rate 190m/s

(*Consulting Section of Civil Engineering Department of TAISEI Corporation.

**Research & Development Department of SHIRAKAWA PLANT, NIPPON KOKI Co., Ltd.)