

熱分解ガスの圧力を利用した破碎薬剤(第2報)

—各種感度について—

坂野良一*, 小林道男**, 沖津敏洋**, 川堀正幸**

第1報では、テルミット反応を利用した破碎薬剤の各種性能について述べた。ここでは、主にその破碎薬剤の各種感度について報告する。

実施した感度試験としては、落錘、落下衝撃、摩擦の各試験および発火点試験、導火線試験、加熱試験である。更に、静電気感度試験と示差熱分析を実施したのであわせて報告する。

1. 緒言

テルミット反応を利用した破碎薬剤(以下単に本破碎薬剤という)の、各種反応特数は第1報で述べた。そこでは、コンクリート破碎器、黒色火薬と比較しながら本破碎薬の各種性能を調べ、脆性材料の破碎に十

分適用できることがわかった。また、実際のフィールドでの破碎を想定し、Abel-Nobelの状態式から本破碎薬剤を装填した装薬孔が受けるガス圧力を評価したところ、最大で6000kgf/cm²程度の圧力が発生することがわかった。通常の岩盤は硬岩でも圧縮強度が

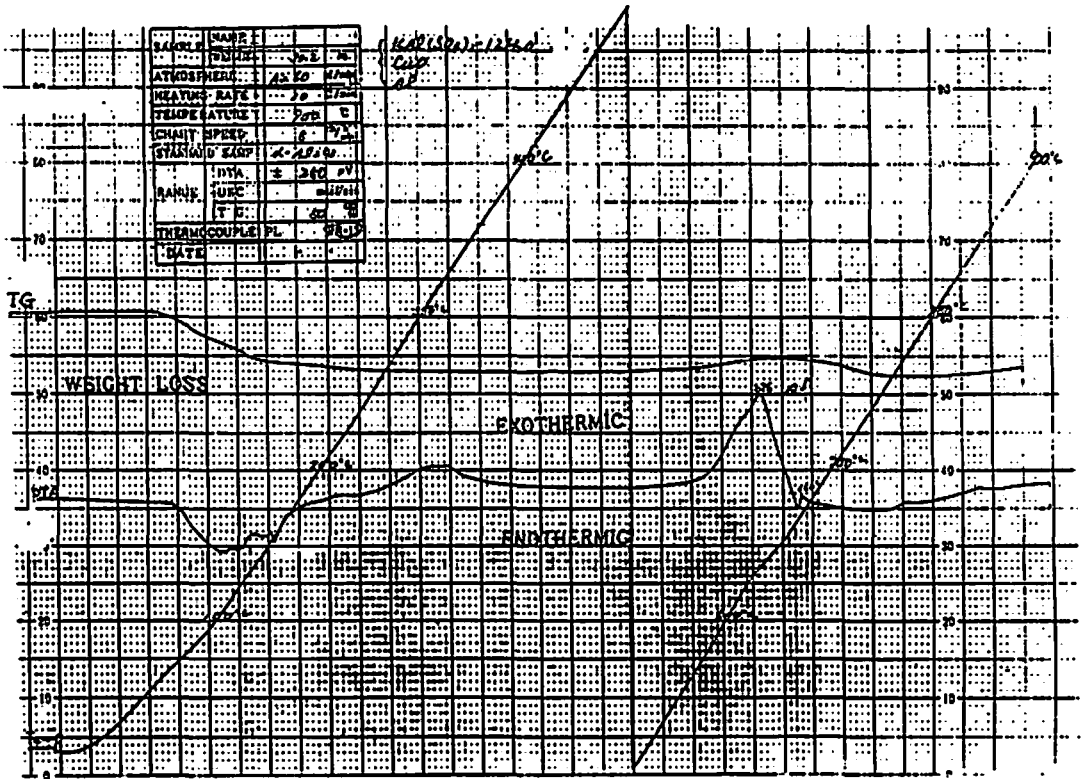


Fig. 1-(a) TG-DTA curve for composition added Potassium Alum

昭和63年6月22日受理

*大成建設土木本部土木技術部
〒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)

3000kgf/cm²以下であるので、十分圧縮破壊を起こす事も可能であるが、この様な脆性材料では、せん断および引張破壊が主要因である。さらに脆性材料のせん断・引張強度は圧縮強度よりかなり小さいので容易に破碎される。

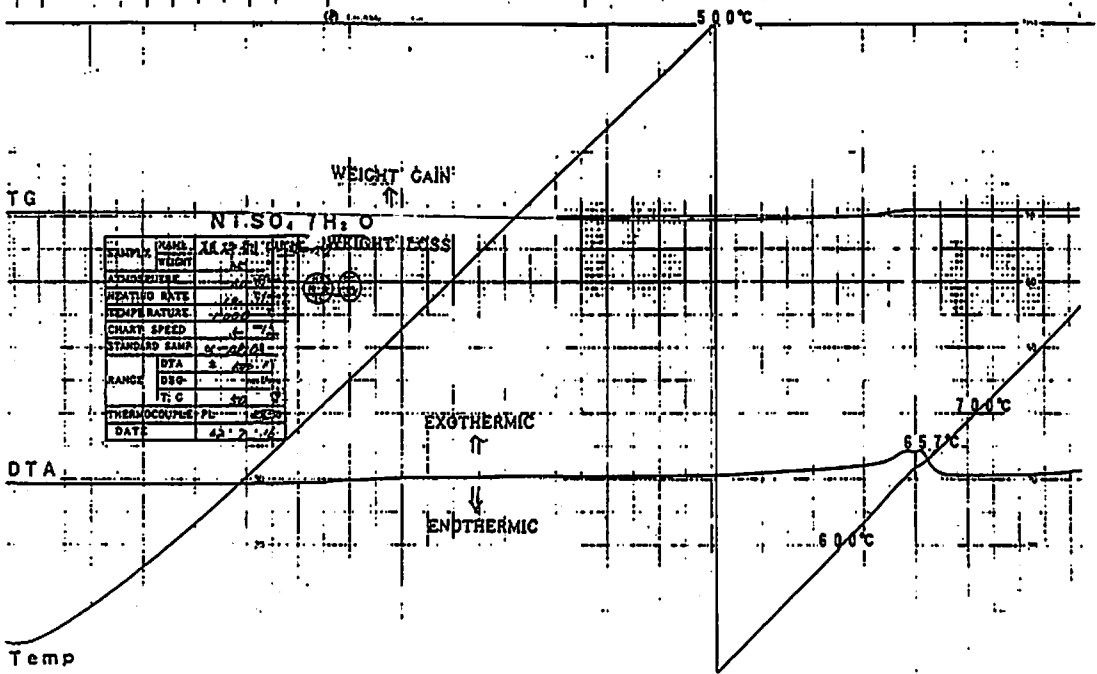


Fig. 1-(b) TG-DTA curve for composition added Nickel Sulfate

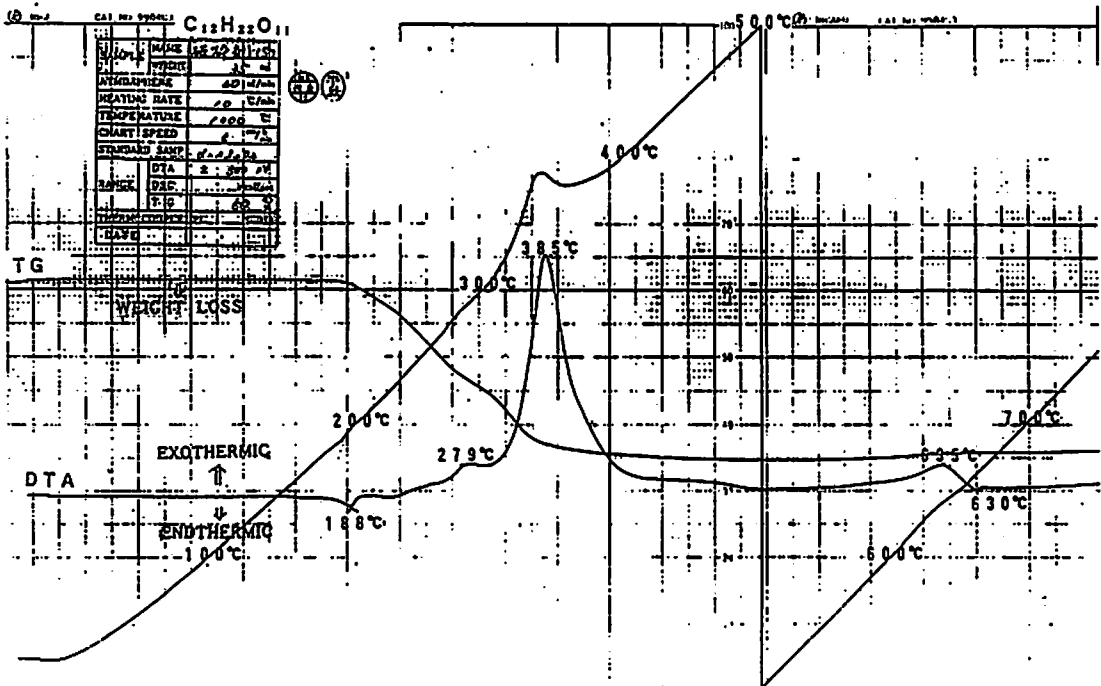


Fig. 1-(c) TG-DTA curve for composition added Sugar

本破砕薬剤の力学的性能の面では十分実用的であるが、製造上及び取扱上の安全性については詳細に調べる必要がある。そこで、通常火薬類で実施される製造・取

扱上の各種試験を¹⁾²⁾³⁾を本破砕薬剤にも適用し、安全性を確認した。

2. 示差熱分析

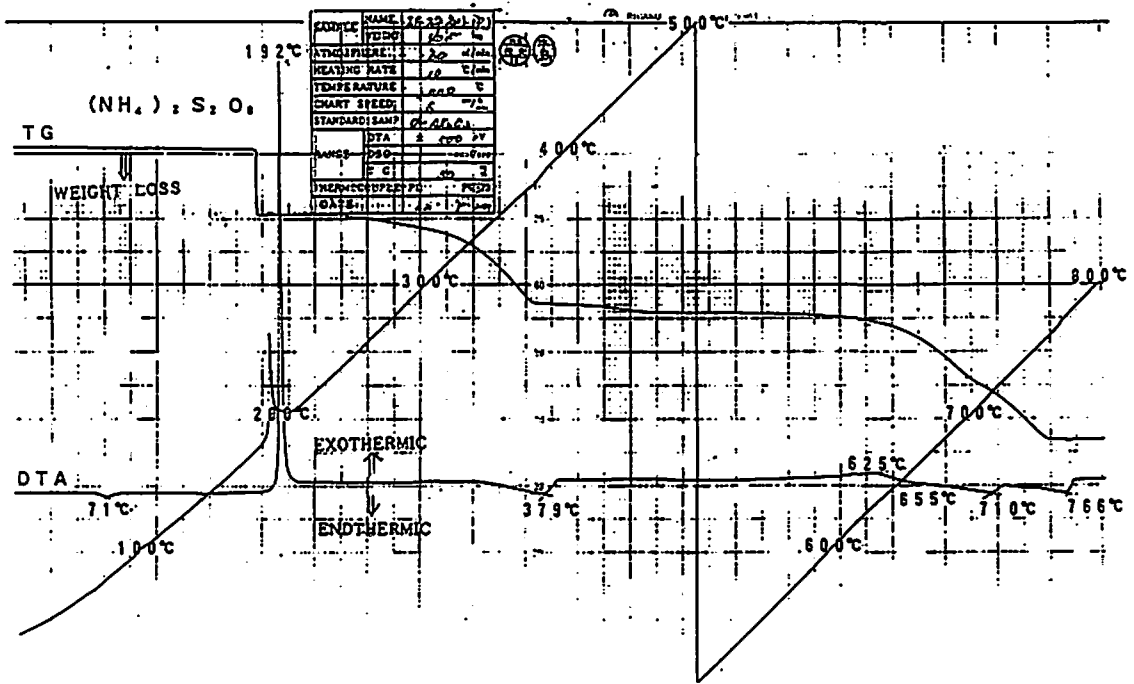


Fig. 1-(d) TG-DTA curve for composition added Ammonium Persulfate

使用した熱分析装置は、理学電機製の高温形 TG-DTA 装置を用いた加熱温度は10°C/minで行ない、試料は約35mgを外径5.2mm高さ5.0mmの白金—ロジウム合金容器に入れた。得られた結果をFig. 1(a)~(d)に示した。(a)図中DTA曲線の吸熱は、TG曲線から判断してカリウム明ばん・12水塩が8水塩に変化したものと考えられる。また、650°C付近の発熱ピークはアルミニウムの相変化に基づくものと考えられる。(b)図では、破砕薬剤の添加剤として硫酸ニッケル・7水塩を用いたものであるが、DTA曲線でアルミニウムの相変化に基づく発熱が認められるのみである。(c)図は、添加剤としてショ糖を用いたものであり、188°C付近からショ糖が溶融し始め、“カラメル”になって行く様子がわかる。その後、380°C付近でそのカラメルが燃焼発熱したものと考えられる。また、(d)図は、過硫酸アンモニウムを添加剤としたものである。このTG-DTA曲線によると、175°C付近で過硫酸アンモニウムが熱分解を受け、ピロ硫酸アンモニウムに発熱変化し、その後、二回重量減少を伴い三硫化イオウに変化しているものと考えられる。

以上の結果から、硫酸ニッケル・7水塩が最も熱的安定性が良く、次いでカリウム明ばんである。ショ糖および過硫酸アンモニウムは前二者に比較し熱的に不安定である。

3. 着火試験

3.1 導火線試験

試料約3gを時計皿にとり、長さ約15cmの導火線の一端を薬面に接触させる。導火線に着火し、その終末飛び火で試料が着火するか否かを調べた。その結果は、Table 1の6欄に表示されており分母は試験回数、分子は着火数である。いずれも導火線では不着火である。

3.2 セリウム鉄火花試験

試料約3gを時計皿にとり、ピストル型がスライターのセリウム鉄火花を5mmの距離からその試料に吹き付けた。その試験結果をTable 1の7欄に示した。表中分母は試験回数、分子は着火数である。いずれもセリウム鉄火花では不着火である。

3.3 加熱試験

火薬類の法定安定度試験の1つである加熱試験を行った結果を、Table 2中の5、6欄に示した。いずれも加熱減量は1/100以下と安定である。

4. 環境試験

貯蔵安定性試験として、温度サイクル試験を実施した。その方法はまず+50°Cに24時間保温(相対湿度45%)し、次いで-15°Cに24時間保温したものを1サイクルとし、これを30サイクル繰り返した後、外観の状態及び重量変化を調べた。その結果をTable 2の7欄に示す。いずれも変化はなかった。

5. 発火点試験

Table 1 friction test & thermal characteristics of fracturing compositions

No	sample			sensitivity to friction	fuse test ※	serius/iron sparks test ※	ignition point (°C) test (Krupp)
	CuO	A Ø	additives				
1	77	23	KA Ø (SO ₃) ₂ · 12H ₂ O 100	class 7	0/5	0/6	520°C No ignition
2	77	23	NH ₄ NO ₃ 50	"	0/5	0/6	" "
3	77	23	NH ₄ NO ₃ 30	"	0/5	0/6	" "
4	77	23	NaNO ₃ 30	"	2/5	0/6	" "
5	77	23	—	"	0/5	0/6	505°C ignition

※the denominator is test numbers, and the numerator reactions

Table 2 results of heat & temperature cycle test

NO	sample			weight loss (g)	loss percentage (%)	temperature cycle test
	CuO	A Ø	additives			
1	77	23	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 100	0.0132	0.132	unchanged
2	"	"	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 100	0.0147	0.147	"
3	"	"	NiSO ₄ · 7H ₂ O 100	0.0125	0.125	"

クルップ発火点試験器を用いた。まず、スライダックにより試験器を550℃まで昇温し、その後、温度降下速度が2℃/min以下になる様に調節する。試料約20mgを秤量カップから一度に投薬孔に投入し、投入瞬間から発火までの待時間を測定した。結果はTable 1中の8欄に示した通りである。テルミット剤そのものは発火点505℃(60秒待)であるが、その他は520℃でも60秒間発火しなかった。

6. 摩擦感度

本試験は、JIS-K-4810火薬類の試験法の中の摩擦感度試験に準拠した。結果はTable 1の5欄の通りである。いずれも1/6爆点は36kgで未反応で7級である。

7. 落錘感度

本試験は、通常火薬類に対して行なわれる落錘感度試験(JIS-K-4810)に準じて行なった。比較のため、

B社製コンクリート破砕器の同試験データも示した。Table 3にその結果を示す。本破砕薬の主成分であるテルミット剤のみ、または、アルミニウムと添加剤、さらには酸化銅と添加剤の様に2成分系では、落錘感度は非常に鈍感である。ところが、3成分系になるとその感度が鋭感となり、例えば、黒色火薬と類似したNo9がその例である。一方、カリウム明ばんも3成分になると鋭感になり、中でもNo5は添加剤の粒度を32mesh以下の細粒にしたものについての落錘感度であるが、非常に鋭感である。さらに、Table 3から、3成分系のものについてはテルミット剤に加える添加剤を増して行くと、その落錘感度が鋭感になることがわかる。

8. イグナイタの落錘衝撃感度

Fig. 2に本破砕薬の専用イグナイタの構造を示すが、

Table 3 results of drop hammer test

No	Compositions	ratio※ (A & /CuO/additives)		1/6 Ex.point cm	Sen. class	
1	2 components	23.0	77.0	more than 100	8	
2	"	11.5	KA & (SO ₄) ₂ 12H ₂ O 50.0	"	"	
3	"	38.5	" 50.0	"	"	
4	3 components	23.0	77.0	" 100.0	20~25	5
5	"	"	"	"	10~15	3
6	"	"	(NH ₂) ₂ CO	"	15	4
7	"	"	KNO ₃	100.0	30~35	6
8	"	"	"	50.0	more than 100	8
9	"	"	KNO ₃ /S	150.0	10~15	3
10	"	"	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	30.0	85~90	8
11	"	"	"	50.0	15~20	4
12	"	"	"	100.0	15	"
13	"	"	(CH ₂) ₆ N ₄	100.0	50	8
14	"	"	"	50.0	45~50	7
15	"	"	"	30.0	75~80	8
16	"	"	C ₁₂ H ₁₂ O ₁₁	15.0	55~60	"
17	"	"	"	100.0	35	6
18	concrete breaker	B maker		5 under	1	
19	"	"		10 "	1~2	

※(ratio is veight parts)

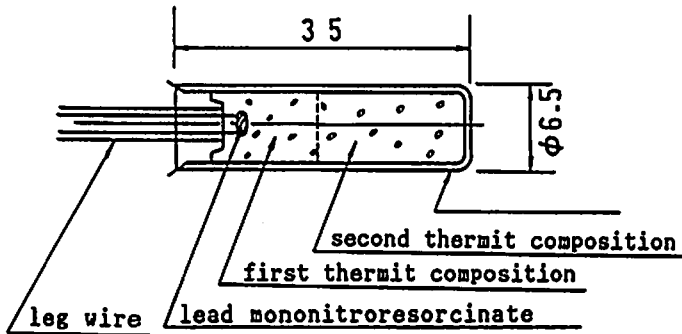


Fig. 2 schematic of igniter

管体はアルミニウムからできている。これを、米国鉱山局の報告RI8085⁴⁾に示された装置と同様の装置を用いて、重錘のアンビル(鉄)上への落下衝撃によるイグナイタの感度を調べた。あわせて6号電気雷管の同感度も調べた。Fig. 3に使用した試験器の概要を示す。重錘の落高はいずれも1.3mとした。

試験結果をTable 4に示す。表中のA法とB法とでは、A法の方で6号雷管の起爆薬が鋭敏なため、爆発したものもある。一方、専用イグナイタはいずれも本試験では不感応であった。

9. 落下衝撃感度

本破砕薬剤ま輸送時の衝突事故を想定した試験法として、10m落下衝撃試験を実施した。その方法は製品化した本破砕薬剤(イグナイタ含)を正規にダンボー

ルに収函し、それを、落下試験塔の10m点より表面が平坦なコンクリート基礎上に自由落下させ、その際の製品の反応性及び形状変化をみた。これは、時速50kmのスピードで壁面に衝突した場合に相当する。

試験結果は無反応である。本試験に供した破砕薬剤の回収品は、個々のカートリッジに損傷および変形を受けているが、イグナイタはほとんど無傷である。これら本試験に供したイグナイタと破砕薬剤の両者を5セット抜き取り、発火したところ全数正常に発火燃焼した。したがって、一般国道で万一輸送中に本破砕薬剤が衝突事故に遭遇しても、その衝撃により発火燃焼する事はないと考えられる。本試験に供した後の破砕薬剤及びイグナイタをPhoto 1, 2に示す。

10. 輸送振動試験

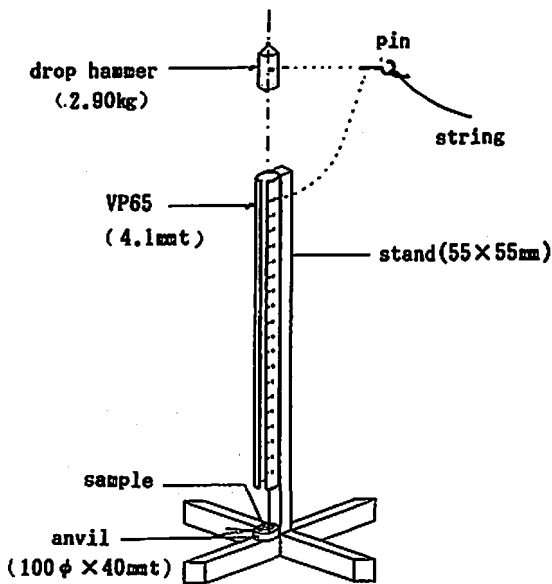


Fig. 3 schematic of drop hammer test for igniter

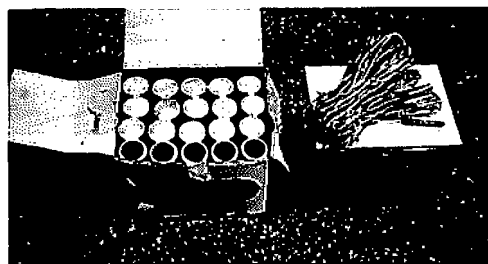


Photo 1 cartridge & igniter after falling impact test

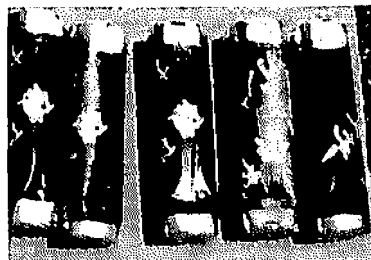


Photo 2 close-up cartridge after falling impact test

Table 4 results of drop hammer test for igniter

method \ items	A	B
schematic of test		
igniter	0/4	0/2
detonator (No6)	2/3	0/1

the denominator is test numbers, and the numerator reactions

試験方法は、NDS-Y-7002-104(第2種試験)に準拠した。本試験は、一般に信管の安全性と信頼性を試験するものであるが、これを幾分変更し25サイクル/secで、 2.0 ± 0.5 mmの振幅にセットした。本装置に破砕薬剤製品(イグナイタ含)を取り付け、振動方向と直角に2.5時間及び振動方向と並行に0.5時間、合計3時間振動をかけたものをサンプリングし発火させたところ、全数正常に燃焼した。

11. 静電気感度

11.1 イグナイタの静電気感度

本試験は次の2つの方法で実施した。1つは

MIL-STD-1512の方法205⁵⁾、他はJIS-K-4807の耐静電気試験に依った。使用した高電圧発生装置は、菊水電気製Model PHS-35K-3である。印加方法は、(a)脚線一脚線および(b)脚線一管体間の二方法によった。

試験結果をTable 5に示す。MIL-STD-1512による(b)法では1/30発火したが、JIS-K-4807では発火しなかった。試験時の環境条件は22℃、相対湿度45%である。

11.2 破砕薬剤静電気感度

本破砕薬剤に対する静電気感度についても、次の2通りの方法で試験した。それは、工業火薬協会規格

Table 5 results of static discharge test

standards methods	MIL-STD-1512	JIS-K-4807
	A. pin-to-pin	0/30
B. pin-to-case	1/30	0/30
discharge conditions	25KV×500pF	8KV×2000pF

the denominator is test numbers, and the numerator reactions

Table 6 results of anti-static electricity test

species items	fructuring composition	anti-static electricity ANFO
	charge voltage(v)	350, 340, 270
average(v)	320	160

conditions : 21°C , 37.5%RH

ES-81と、ARRADCOM(PA)の装置⁶⁾に類した、静電気感度試験装置に準ずる方法である。ES-81に準ずる試験結果をTable 6に示す。ここでは比較のため、ANFOのデータもあわせて示した。

使用した測定器は、Hugle製静電測定器、モデル2Bである。試料の流量は1.3kgを65±5g/secに調節して行ない、その時発生した静電気を測定した。製造時、破碎薬剂筒体への充填の際、発生するであろう静電気は320Vであった。したがって、充填作業中は充填機、筒体はいずれも接地することが必要である。

一方、静電気感度試験装置の固定電極装置による実験を行なった。装置諸元は次のごとくである。上部電極にスチールレコード針、下部電極にステンレス棒(2mmφ)を用い、試料は内径6mm厚さ1mmの塩ビチューブ内に、長さ5mmで装薬した。電極間隙長は従

来の経験から2mmとした。供試した破碎薬剂は、添加剤としてカリウム明ばんのものを運び、粒状薬(16mesh以上)とそれを乳鉢ですりつぶした粉状薬について試験した。その結果をTable 7に示す。

粒状薬では殆んど感応しないで、次に粉状薬について検討した。目視では、静電気放電による反応は14.4Jouleという高いエネルギー状態でも、全体反応に至ることはないという結果が得られたが、音による判定では、その臨界エネルギーは0.1Jouleになった。これは局部的に反応は生じているかも知れないが、添加物の吸熱反応のために相殺され、全体反応には至らないものと考えられる。粒度による影響としては粗粒薬よりも微粉薬の方が、静電気放電に対して鋭敏であることは、他の感度試験と同様、一般的に言えるようである。

Table 7 results of electrostatic sensitivity test

judgement samples	normal fructuring composition	powdered fructuring composition
	by glint	21.1Joule 0/5
8.4Joule 0/3		
14.4Joule 4/5		
by sound		0.1Joule 0/5
		0.45Joule 3/5
		1.15Joule 3/3

Condenser ; 4000pF~0.05μF Voltage ; 24KV

Table 8 summary of characteristics of various compositions

items	general name	fracturing composition	concrete breaker	black powder	Super Energel
1	density : g/cm ³	1.10-1.25	0.99	0.85-1.00	1.20-1.32
2	capsensitivity	6/6	0/6	6/6	6/6
3	burning rate(confined)	150-200	48	300-400	5100-5500
4	" (unconfined)	250-450	2-5	250-300	4400-4700
5	ballistic mortar : INT%	25-35	1.0	45-50	115-120
6	sensitiveness(confined)	2.0	0	—	4.0-6.0
7	" (unconfined)	0.5	0	—	10.0
8	fume(species)	CO ₂ , SO ₂ , CO	CO ₂ , CO	SO ₂ , CO, CO ₂	CO, CO ₂ , NO _x
9	storage stability test	good	good	good	good
10	gas volume : cc/g	330	100-120	250-300	940
11	heat of reaction : cal/g	280	800-1000	700	980
12	ignition point(Krupp) : °C	more than 520	350-430	350	442
13	ignitability test(fuse)	0/6	0/6	6/6	0/6
14	friction test(BAM)	class 7	class 7	class 7	class 7
15	drop hammer test(JIS)	class 5	class 4-8	class 4	class 8
16	form of cartridge	A & tube	plastic tube	bulk	film tube
17	coarse of compositions	granular	granular	granular	gel
18	pH of compositions	neutrality	neutrality	neutrality	acidity
19	handling on loading	non-dirty	non-dirty	dirty	dirty
20	materials for tamping	wet-sand	cement mortar	wet-sand	sand etc.
21	vibration & noise	small	small	small	large
22	effects of fracture	middle	small	middle	huge
23	kg/m ³ (watergel %)	150-350	150-350	150-200	100
24	ignition device numbers	1EA/cartridge	1EA/cartridge	1EA/hole	1EA/hole

12. 各種火薬類との性能比較

これまで、破砕薬剤の各種感度について述べてきたが、ここで、第1報の各種性能試験結果と合せてまとめ、他の破砕を目的とする代表的な火薬類のそれらと比較検討した。本破砕薬剤では種々の添加剤について実験を重ね、それぞれ所望の性能及び感度のものが得られているが、中でも、各種試験全般にわたって実験したカリウム明ばんのものに限って記述する。Table 8に各種組成物の性能・感度を示した。

表から本破砕薬剤は、黒色火薬に相当する性能を有し、感度はコンクリート破砕器と同等である。以上の結果から本破砕薬剤は、十分に脆性材料の破砕に供することが可能と判断される。

13. 結論

以下に本破砕薬剤の各種感度についてまとめる。

- 1) 示差熱分析では、カリウム明ばんは約100°C付近から吸熱反応を呈し、650°C付近でアルミニウ

ムの発熱反応がみられる。

- 2) 着火試験としての導火線・セリウム鉄火花試験はいずれも未反応であるが、もっと高エネルギーが付加されたならば、感応すると思われる。
- 3) 貯蔵安定性試験としての加熱・環境試験では、いずれも安定性は良好である。
- 4) 発火点試験はクルップ式を用いたが、520°Cで60秒間放置しても無反応であった。
- 5) 摩擦・落錘感度はそれぞれ7級、5級である。特に落錘感度では粒径による効果が大きく、細粒になる程その感度が鋭敏になる。
- 6) 静電気感度は当初の予想以上に鈍感である。
- 7) その他として、輸送振動・落下衝撃試験によっても薬剤の異常が認められない。本破砕薬剤はテルミット剤が主剤であるため持続する火炎に対しては非常に敏感である。

以上の様にこの破砕薬剤が有する諸感度が把握できたが、製造上の問題点は特にない。取扱上の問題点としては、落槌感度および、火炎に対する感度が幾分鋭敏であることがあげられる。

文 献

- 1) JIS-K-4810 火薬類の性能試験方法
- 2) JIS-K-4807 電気雷管
- 3) Industrial Explosive Society Standards (2nd Edition)
- 4) Bureau of Mines RI8085 "Impact and Thermal

- 5) "Sensitivity to Mechanical Detonators" Kirschenlaum, An Improved Electro-static Sensitivity Apparatus and Test Procedure for Characterizing Energetic Materials, Special Publication ARLCD-SP-77004, Proceedings of the Conference on the Standardization of Safety and Performance Tests for Energetic Materials, Vol I AVRAM I (Sept. 1977)

Fracturing composition using the gas pressure generated by the thermal decomposition(2)

— on the sensitivities —

by Ryoichi BANNO*, Michio KOBAYASHI**,
Toshihiro OKITSU** and Masayuki KAWAHORI**

We presented on the performances of fracturing compositions using thermit reaction in first report.

We herein report on the sensitivities of its compositions. The performed tests are drop hammer, falling impact, friction, ignition, fuse and heat test, etc.

The representative fracturing composition is a little sensitive for drop hammer test, but not sensitive for the others.

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

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