

硝安を含むダイナマイトの固化について

(昭和26年8月10日受理)

櫻井 武 尙

(日本硝子株式会社武豊工場)

1 緒 言

固化したダイナマイトは、雷管差もさす事が出来ず、取扱いにきわめて不都合なものである。此の研究はダイナマイトの成形に関する研究の後半に於いて取扱う管であつたが、実際上特に急を要する問題と思われたので先に行つたものである。

硝安を含む爆薬特に膠質系のダイナマイトに於いて見出される固化が、硝安の固化に依る事は勿論である

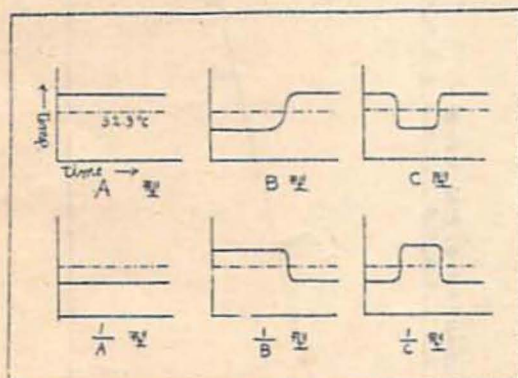


図 1 薬の辿る温度変化の分類

が、その因子で特に注意を要するのは含有水分と、成形及び貯蔵を通じて薬の辿る温度変化である。

更に起つた固化の測定法が問題である。

2 実験方法

そこで実験の整理上温度変化を硝安の転移温度を境として上下し図1の様に分類した。試料水分は硝安水分のみ変化させ、その他の水分は一定のものを用いる。貯蔵中の温度は硫酸入りデシケーターに依り40°Cのとき50%とする。固化の測定法は色々考えられるが、中でも比較的合理的と思われるのは固化した薬が破壊される時の限界の力を求める事であり、それは試片に加えられた歪と歪力関係より求めれば良い。

図(2)は測定の一例を示すもので薬は0.25 kg/cm²以上の力では急激につぶれる。此処に使用したプラストメーターは図3の如く、之は上皿天秤を応用したも



図 2 圧縮試験の一例

のでその一端 A には薬 B をのせその上の薬おさえ (C) を下げて薬の上端に接せしめて固定し後天秤の他の一端 D に所要の分銅をのせ、結果として起る歪 (試片の高さの減少) は特に長くした天秤の指針 F により10倍に拡大され、更にレンズに依りその1/10まで読める様になつている。試片は径10ミリ高さ10ミリに成形しておく。

理解を助けるために実験操作を順を追つて列記する。

- 硝安の水分の測定
- 湿和 薬量 100g, ビーカーと竹べらで10分間

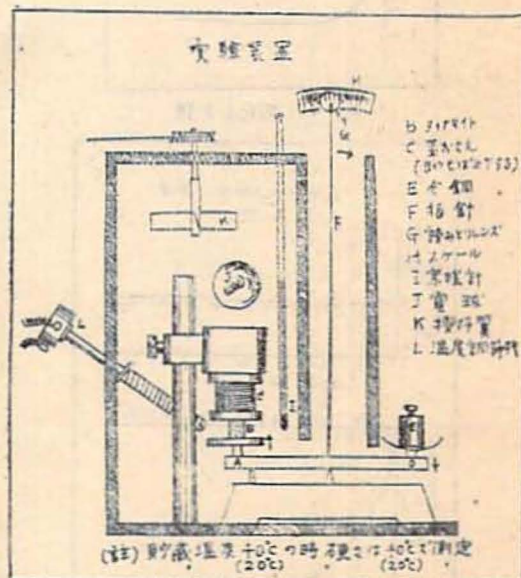


図 3 実験装置

- 成形 径10ミリ高さ10ミリの円筒状の試片

- d) ダイナマイト水分の測定 塩化カルシウム入り
デシケーターで 48 時間
- e) ダイナマイトの比重測定 滴定用のビュレット
液はベンゾールの中に投入
- f) ダイナマイト 捏和直後の硬さ測定
- g) 貯蔵 所要温度温度のデシケーターに入れる、
恒温槽使用
- h) 貯蔵中の重量変化の測定
- i) 硝安粒度 $60 \sim 80\mu : 80 \sim 140\mu = 1:1$
- j) 組成 N/G 29%, N/C 1.27, 硝安 64.53, 木粉
0.6, 澱粉 3.0, ナフタリン 1
- k) 試料は包装したものとし、ないものと二つに分け
る

包装は錫箔を以て行い、水分の外界との移行を遮断
する。固化は貯蔵後硬さと捏和直後硬さの差を以て示
す。

§ 3 実験 (その 1)

a) 実験の結果得られた成績の個々をかかざる事
は繁雑であるからその代表的なもの二種を図 4 及び 5
に示す。図 4 は固化した場合で図 5 は固化しない場合
である。

b) 各々の結果を図表に綜合すれば、図 6、7 の
如く、図 6 はダイナマイト水分と固化との関係、図 7
はダイナマイト水分とデシケーター中での重量変化で
ある。

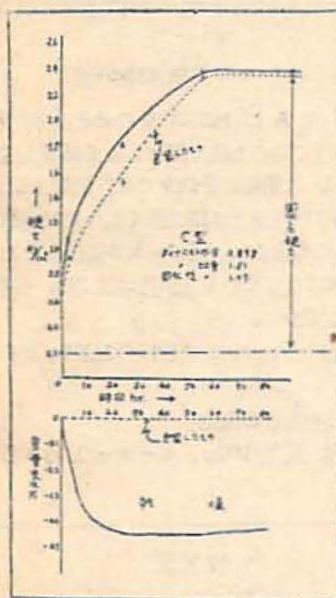


図 4 固化した例

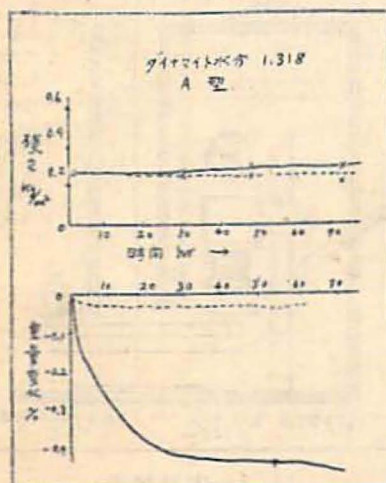


図 5 固化しない例

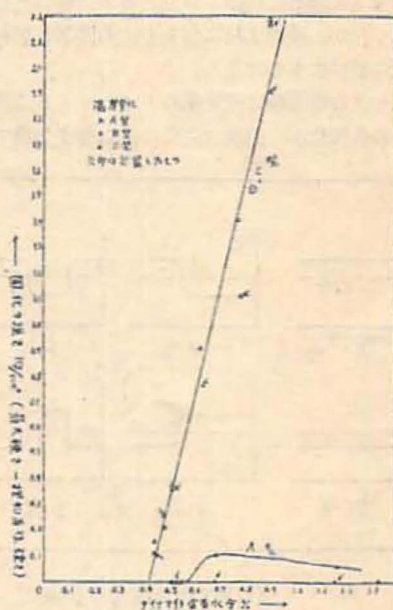


図 6 ダイナマイト含有水分と固化の関係

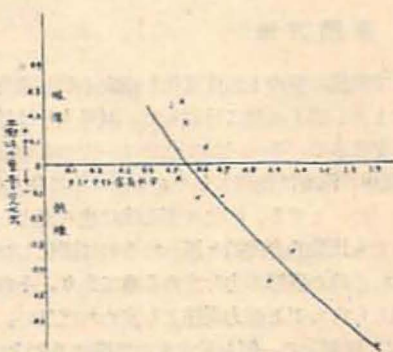


図 7 ダイナマイト含有水分と平
衡時の重量変化

§ 4 考察(その1)

a) 図7のA型に於いてはダイナマイト水分0.5~0.6%程度から急に固化が認められる。又ダイナマイト含有水分~重量変化の図に於いて吸湿又は乾燥の限界が同様0.5~0.6%にある事は面白い。この場合薬温は絶対に32°Cを上下する事なく、又比重の変化は+であり、又水分が非常に多くなれば固化はなく、又包装したものは全く固化して居ない。

以上を通じてこの場合の固化は乾燥の条件のみに認められる固化である。

b) 又同図に於いてB及びC型の温度変化のものはいずれもほぼ同一の線上に位し、水分に比例して固化は上昇し、その固化はA型にくらべ決定的に甚だしい。此處でB型は硝安の結晶型Ⅳ→Ⅲの変化であり、C型はⅢ→Ⅳ→Ⅲの変化である。そこで両者共通のⅣ→Ⅲが問題となりⅢ→Ⅳは固化には問題とならないのではないかと想像される。更に固化したものはいずれも比重は小となり膨脹する事を示して居り硝安のⅣ→Ⅲの転移を物語つて居る。

c) 同じくB,C型変化の固化に於いては乾燥の場合吸湿の場合の別なく一律に固化し、又包装しないのは特に乾燥過程に於いてその固化の若干強い事が例外なく認められ、固化は乾燥をとともなう場合により強い。然しこの差は決定的に大きくない事は矢張り、最も大きな因子は温度の変化型と硝安の含有水分の大小にある事が分る。

尙此の實驗で貯藏中A型B,C型共高温部の温度と湿度の関係は40°Cの場合湿度は硝安の吸湿限界曲線の少し下に位置する条件である。

d) 固化した硬さの程度

A型は指先を以て判別しがたい位弱い固化である。又B,C型はダイナマイト水分0.5%以下(硝安水分は0.08%以下)のものは固化しても0.35 kg/cm²以下で指で簡単につぶし得るが、之が2 kg/cm²以上になるともはや指先ではつぶせない。

§ 5 実験(その2)

次に固化の性情をより一層明らかにするために硝安の粒度を種々に変化させた実験を行った。

そして夫々の場合實驗値は硝安水分(又はダイナマイト水分)~固化関係図に於て直線上に分布されるが、今図より得られた各直線の傾斜の正切を横軸にメッシュ数を横軸にとつて示すと明かに直線として表現され、(図8)

$$K \propto M$$

となる事を示している。但し此の實驗の様にはきわめて狭い範囲の粒度をとつた場合その代表粒度として算術

平均を以てしても良くこの関係は次の表に示す通りである。

粒度範囲(メッシュ)	代表粒度(メッシュ)
100~140	120
60~80:100~140=1:1	95
60~80	70
20~40	30

§ 6 考察(その2)

硝安の表面積Aはその質量をM、密度ρ、粒子の代表長L、K、kは常数とすれば

$$A = \frac{K \cdot M}{k \cdot L \cdot \rho}$$

此處に粒子が球状であれば $K = \pi, k = \pi/6$ で $K/k = 6$ 又立方形であれば $K = 6, k = 1$ で、やはり固比は6で表面積Aは $1/L$ に比例する。又諸のメッシュ数は $1/L$ に比例する故、硝安水分~固化直線の傾斜がメッシュ数に比例する事は明かに硝安の表面積に比例して固化は上昇している事を示すものである。又図8は28メッシュで横軸と交つて居るが、硝安粒子が28メッシュ以下なら固化は全く起り得ない事を示す。即ち、硝安単一系でなく別にN/Gゲルその他を混合して薬に形成されると、粒子が大となれば硝安の粒子数は少くなり、表面積及びその接触点は減少すると同時にN/Gゲルな

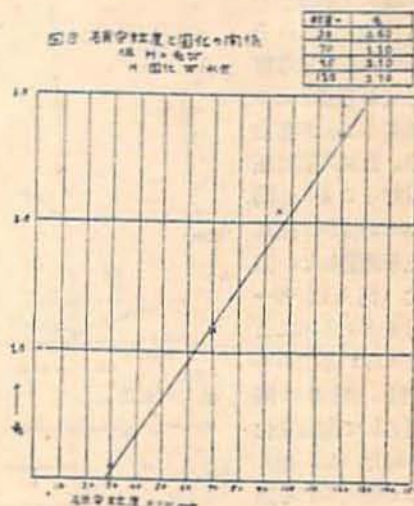


図 8

どの硝安一粒子当りの量は逆に大となり、硝安粒子をさまたげる効果が大きとなつて遂に固化は全く起らなくなるものと言えよう。

§ 7 実験(その3) 固化に際して起る部分膨脹の再現

一般に起る固化は膨脹を伴うが、此の一つの具体的

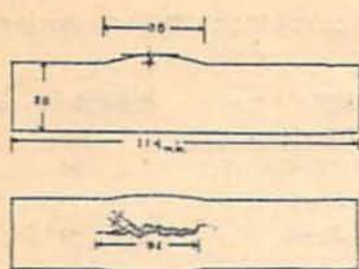


図9 部分膨脹固化の再現

な証明として、硝安水分 0.725% の場合、前と同一組成のものを作り径 23 ミリの棒状に成形し、包装紙を以て包装した後、目の細いサンドペーパーを以てその表面を軽くこすつて部分的に機械的に弱い箇所を作り、固化 (B型) をせしめた所、図9スケッチの如く明かに包装紙の弱い所を破つて蓋は膨脹した。

§ 8 実験 (その4) 前と異なる型の固化

今までの実験はA型をのぞき実験 (その3) に実証された如くいずれも薬の特異な膨脹を呈する固化についてなされた。即ち、固化の要因である温度変化は例外なく低温より高温への温度変化であつて、そこに示される異様な膨脹は硝安の転移によるものであることが推定される。此処に眞に硝安の転移そのものが問題となるか否かは後に転移点を通過しない温度変化 (例えば 40→60°C) を与える事によつて確められるであろう。然し、転移の問題は別として温度変化が逆の場合 (1/B型) に際して認められる固化は特に硝安を単一に取扱つた研究にも見ら

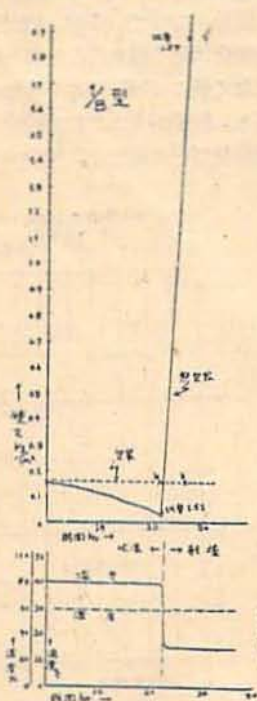


図10 第三の固化の型

型	温度の変化	吸湿乾燥の影響	水分の影響	比重変化	転移の関係	固化の程度
A型	なし	乾燥	特別になし	増加(収縮)	なし	0.35
B型	低→高	特別になし	比例して上昇	減少(膨脹)	有	2~4
1/B型	高→低	乾燥	比例して上昇?	増加(収縮)	なし?	2~3

例して上昇する。

c) B型の品質に悪影響なき固化は 0.35 kg/cm²

れ、かかる形の固化について実験した。実験は前と同様包装したものについても並行して行われ、実験初期には 40°C 60% H の条件下に置かれ、後 20°C 60% H に切りかえる。

前者は吸湿し後者は乾燥する。

実験結果は図10の如く包装したものは全く固化は認められず、包装しないものは、20°C のデシケータに投ずるや、たちまち固化し、前のA型の場合とくらべれば同じ乾燥と言いつながら非常な差である (比重は大となる)。此の実験は前の二つと異つた型の固化として興味ある事であるが、一般に起るダイナマイトの固化は以上の実験を通じ実際の場合にあてはめて考えれば、B型が主要のものと思われる。

§ 9 実験結果の整理

此処に總括する前に更に理解の助けとして以上の研究結果を整理してみることにする。

(1) 材料、成形、貯蔵温度共 40°C 一定に保つとき包装したものは固化しない。包装せず且乾燥するとき微弱な固化を示す。これは重量変化をあわせ測定して確めた。又逆の 1/A 型のときも恐らく同様であろう。

(2) 32°C を境として上昇するときは包装の如何を問わず硝安水分に比例して固化する。又その速さは相当大である。この時薬は膨脹する。

(3) この逆の場合包装したものは全く固化しない。然し乾燥の条件下では固化する。固化したものは収縮する。

従つて 32°C を境として低→高を含む温度変化型、B、C、1/C 型は、B 型の代表する固化を起し、高→低を含む変化型は乾燥の条件のみに強い固化を示し、1/B 及び C、1/C も此の可能性はあるわけである。

然し A 又は 1/A は通常規られる強い固化は示さない。

故に若し薬の包装が完全であれば起り得る固化は B 型の代表する固化であり、もし包装が不完全であれば 1/B の型の固化が起る可能性がある。

§ 10 総括

a) 硝安を含む爆薬の固化は、大体次の三つの型に分類し得る。

b) 一般の固化は B 型であり、硝安の表面積に比

以下である。甚しいものは 4 kg/cm² 以上にも達する。

本実験に協力せられた佐藤雄宣氏に感謝する。

文 献

1) 内田・八田・亀井 化学工学 p 601

2) Lowry, Hemings; J.S.C.I. 39 101 1920

On Caking of Dynamite

By T. Sakurai

1) Caking of dynamite containing ammonium nitrate is classified as follows.

Type	Change of temp.	Effect of containing moisture	Change of density	Effect of transition	Hardness of dynamite after caking
A	constant	none	increase	no	0.1~0.35
B	low~high	proportional to moisture	decrease	yes	2.0~4.0
1/B	high~low	same as above (?)	increase	no	2.0~3.0

2) Common caking belongs to B Type, and, worse than all, its strength becomes more than 4 kg/cm².
(Nihon Yushi co, Ltd., Taketoyo Factory)

電気雷管の齊発性に就て

(昭和 26 年 8 月 10 日 受理)

明 石 善 作

(旭化成小倉工場)

従来一度使用され不発となつて残つた電気雷管を調べて見ると所謂「生きて居る」単独で起爆させれば完爆するものが非常に多かつた。これは多く数個を直列させて「心抜き」を行つた場合とか、堅坑閉塞の一斉発破の様な場合に特に多い。発破に古い経験のある発破手は大概「電気抵抗の不揃」と云ふ言葉で片付けて来たが、実は電気抵抗の不揃はその一部の原因に過ぎず他に非常に大切な問題が潜んで居るもので、之等に就て基礎的な研究を試みた。

I 電気雷管の不発原因

単独では完爆するに拘らず、齊発の場合に何故残つたか。最も普通に

- (1) 雷管の点火整度の不揃
- (2) 点火整度は揃つていたが、同一回路内で電流値の異なつた場合

この二つの場合が多いと思われる。(2)の場合は回路の或る点からの漏電の場合もあり、又はその雷管自体の脚線相互間の絶縁抵抗の不良(低下)に歸する場合が考えられる。

実際の場合これ等の故障は或る程度不可避のものとするれば電気雷管の性能で特に齊発性の幅を大きくしない限り残留雷管を根絶させることは困難である。

II 電気雷管の齊発性

電気雷管の齊発性の幅を左右するものは、それに用いられる点火劑の性能に歸せられるものが大部分である。而してその電気雷管の齊発性を知るには

- (1) 点火整度を知ること
 - (2) 点火時間と白金断線時間を知ること
- である。

整度を知る目的で従来電橋の電気抵抗を測定して、標準規格に於ても之を或る範囲に納まる様規定して居るが、この事は実際に電気雷管の整度の揃を見る目的からは余り当にならない。何んとなれば、電気雷管の整度はその点火力積の大小に依つて表示されるもので、電橋に電流 I を時間 t だけ通した時の電流力積 K は次式で表わされる。

$$K = \int_0^t I^2 dt \quad I = \text{電流}, t = \text{点火時間}$$

そこで抵抗 r なる電橋に電流 I , 時間 t だけを通した時に発生する熱量 Q

$$Q = \frac{r}{J} \int_0^t I^2 dt \quad J = \text{熱の仕事当量}$$

一方、長さ l , 断面積 s , 比重 γ ; 比熱 c なる電橋を温度 T だけ高めるに要するエネルギー Q' は $Q' = l \cdot s \cdot \gamma \cdot c \cdot T$