

延時薬に関する研究 (第2報)

延時薬成分の形状について

(昭和30年9月15日受理)

伊藤一郎・若園吉一

(京大工学部 鉱山学教室)

I 緒 言

現在鉱山等で使用されているミリ秒雷管の各段におけるバフッキを、数ms以下にすることは難しいようである。従つて時によると段狂いを生ずることがあり、坑道掘進等においては爆破作業が阻害される。ミリ秒雷管の性能を向上させるためには、その延時薬が均一な燃焼反応を行うことが必要である。

元来延時薬の燃焼のような粒体または粉体間の自己燃焼反応において、その速度を支配する因子は、例えば黒色火薬の場合には原料の性質(純度)、配合率、混合状態、粒子の大きさ、装填比重、含水量等であるといわれており、また過酸化バリウム-鉄系の燃焼反応について、Spice²⁾は粒度、割合、装填圧、Booth³⁾は熱伝導度、粒度をあげている。このように燃焼反応に及ぼす粒度の影響は多くの人々の認めるところである。

最近電子顕微鏡による物質の形態学的研究が盛んになり、粒度を論議する場合、粒子の大きさのみならずその形状が問題になつてきた。そこでわれわれは延時薬の燃焼のような反応に及ぼす形状の影響を検討するため、鉛丹-珪素系延時薬(MSD用)に純度が略々同一であつてしかも形態の異つた3種の酸化第二鉄(べんがら) Fe_2O_3 を、それぞれ第3成分として添加し、

*: [註]

鉛丹の場合を例にとると純度と燃焼秒時の関係は次の通りである。

鉛丹 70 : 珪素 30 薬量 1.0g
粒度 325mesh 以下

| 鉛丹純度 (%) | 平均値 \bar{x} (ms) | バラッキの範囲 R (ms) | 測定回数 |
|----------|--------------------|------------------|------|
| 94.52 | 127.5 | 10.5 | 15 |
| 86.06 | 111.2 | 25.3 | 14 |
| 69.28 | 223.5 | 68.0 | 12 |

その燃焼について観察した。本来ならば延時薬主成分である鉛丹、珪素の形状が燃焼に及ぼす影響を検討すべきであるが、これらのものは同一純度^{*}で各種の形態を得ることは困難であるから止むを得ず第3成分について実験を行い、後述の如き結果を得た。

II 試 料

第1表にあげたように、べんがらAは純鉄より製造した硫酸第一鉄を約600°Cで焙焼して得られたものである。べんがらBは精製した硫酸第一鉄を700~800°Cで焼いて得たものである。べんがらCは硫酸第一鉄の溶液に空気を吹き込み酸化して製造したものである⁴⁾。

第 1 表

| べんがら | A | B | C |
|---------------|-----|----------|----------------|
| 原 料 | 硫酸鉄 | 硫酸鉄 | 硫酸鉄 |
| 製 法 | 乾 式 | 乾 式 | 湿 式 |
| 不 純 物 (trace) | なし | Si Mn | Si Mg Cu |

各べんがらの純度は凡て Fe_2O_3 として98%以上であり、分光分析の結果、不純物(trace程度)として表に掲げたようなものが認められた。又X-rayでしらべた結果は、 Fe_2O_3 のみを確認した。

III 電子顕微鏡的観察

これらのべんがらを電子顕微鏡で観察した。結果はPhoto. 1に示す通り、べんがらAの平均粒子径は約5 μ である。べんがらBは粒状でその平均粒子径は約4 μ であり、べんがらCは長さ約1.5 μ の針状をなしている。(これらの測定値は撮影した写真約30枚より求めたものである。)

Photo. 1 Fe_2O_3



0 1 2 3 μ

A



0 1 2 3 μ

O



0 1 2 3 μ

B

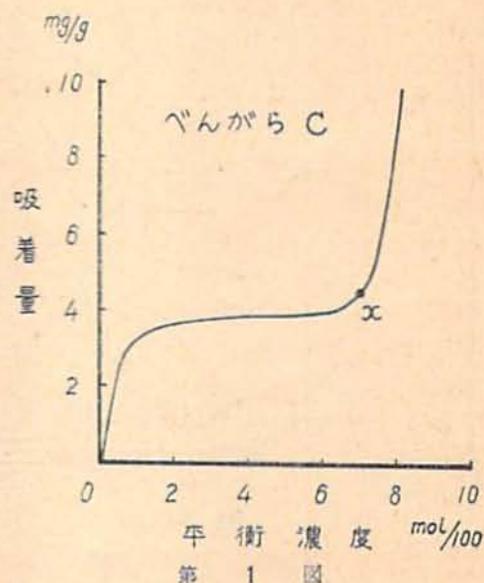


0 1 2 μ

B'

IV 比表面積の測定

粒度の測定には一般に沈降法、即ち Wiegner の装置⁵⁾、水波一箭川式粒度測定器⁶⁾等が使用されるが、これらの方法は Stokes の理論を基礎とし、粒子を球状と仮定したものであるから、べんがら A 及び O のような形状のものには調整が大きく適用しにくい。電子顕微鏡写真によつても粒度は測れるが、立体的な観測はし難いから、粒子の比表面積を測定してこれを補つた。粉体の比表面積測定には一般に気相吸着法即ち B.E.T. 法⁷⁾が用いられるが、ここでは測定装置及び操作が簡単な液相吸着法⁸⁾によつた。測定法は遠心分離器用沈降管に試料粉末を採取し適当な濃度のステアリン酸ベンゾール溶液を加え、よく振盪して吸着が平衡に達する迄放置した後に遠心分離器にかけ粉体を完全に沈降させる。その上澄液の一部をピペットでとり、ベンゾールを完全に蒸発させて残ったステアリン酸を秤量す



る。これより試料に吸着したステアリン酸の量を求める。溶液の初濃度を種々に変えてステアリン酸の吸着量と平衡濃度との関係を図に書くと第1図(べんがらC)のような逆S型の吸着等温線が得られる。この線の水平部が破れて再び吸着量が増加しはじめる点、即ち単分子吸着量(ϵ)を求める。単分子吸着量が吸着等温線の ϵ 点にあたることは水渡、荒川氏の計算結果より明らかである。単分子吸着においてステアリン酸分子は直立して隙間なく粉体表面を覆つていると考えられるから、ステアリン酸分子の断面積を 21\AA^2 として、吸着量から比表面積を算出し、更に之より平均粒子径を計算する。

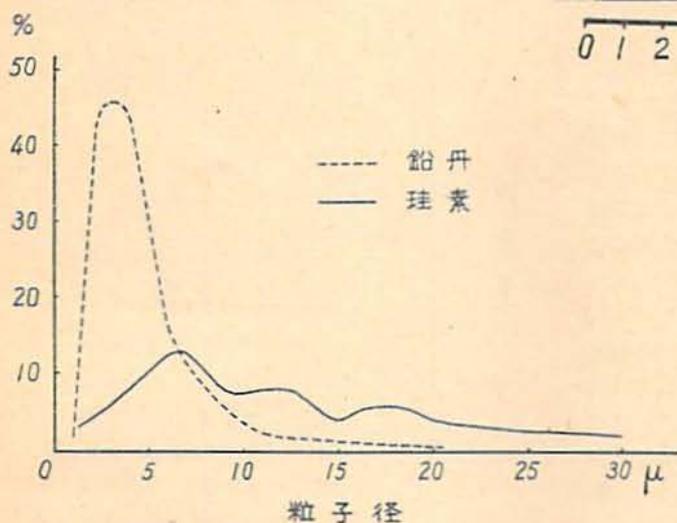
このようにして測定したべんがらA, B, Cの比表面積は第2表に示す通りである。

第2表

| べんがら | A | B | C | B' |
|----------------------------|------|------|-------|------|
| 形状 | 直方体 | 粒状 | 針状 | 微粒状 |
| 電子顕微鏡写真による粒子径 μ | 5 | 4 | 長さ1.5 | 0.2 |
| 比表面積 m^2/g | 1.66 | 2.10 | 1.93 | 6.72 |
| 比表面積より求めた粒子径 μ | 0.69 | 0.54 | 0.59 | 0.17 |

V 燃焼試験

鉛丹70: 珪素30の燃焼時に、べんがらA, B, Cを各々10%添加して燃焼試験の試料とした。鉛丹は純度96%のMerck製、珪素は純度99%のものである。なおこれらの電子顕微鏡写真をPhoto. 2に示した。粒



第2図

度分布を水渡-荒川式粒度測定器⁶⁾によつて測定した結果は第2図の通りである。

Photo. 2

 Pb_3O_4 

Si

鉛丹70: 珪素30のような燃焼の速い配合を選び、かつ粒子の細かいものを使用したのは、べんがらの形状以外の他の因子の影響を出来るだけ避けるためである。

これらの試料1gを雷管に直挿式に装填してオッシュログフによる燃焼試験を行った。各々について30回宛試験した結果よりその平均値(\bar{R})及び範囲(R)を求めれば第3表の通りで、B, A, Cの順に良好である。(Rを以つて一応ベラッキと考える。)

第 3 表

| べんがら | A | B | C | B' |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| \bar{m} (ms) | 218.2 | 216.8 | 213.5 | 217.4 |
| R (ms) | 16.5 | 9.7 | 30.0 | 13.5 |

VI 考 察

Oのような針状のものは当然、燃焼の不均一性が考えられる。AとBを比較すると形状が異なる、比表面積の大きいもの、即ち粒子径の小さいものが好結果をもたらすようである。そこでBと同じ製法で更に粒度の小さいべんがらB' (Photo. 1)をつくり、同様に燃焼試験を行った。B'は第2表に示す通り比表面積は大きく、従って平均粒子径は小さいが、燃焼試験の結果は第3表の如くBより却つて悪い結果になった。

電子顕微鏡写真でBとB'を比較すれば、粒子径はBはB'の20倍以上であるが、比表面積より求めた粒子径は、BはB'の約3倍である。B'は電子顕微鏡写真による粒子径と比表面積から算出した粒子径が略々一致しているが、Bは非常に差がある。仮に電子顕微鏡による粒度が燃焼の不均一性に影響があるものとする、BとB'のパラッキの差はもつと大きい筈である。故に燃焼の均一性という点では電子顕微鏡写真で比較するより、比表面積によって比較する方が妥当である。即ちいわゆる外的形状のみで論ずるより表面積で論ずる方が好ましい。これは延時薬の燃焼反応が表面反応であるという一つの証拠ではないかと考えられる。

なおA、Bにおいて電子顕微鏡写真と比表面積とより求めた粒子径がそれぞれ違っているということは、粒子の表面が滑かたなく凹凸があつたり、多孔性であつたりすることを意味している。特にAは電子顕微鏡写真でも粒子内に空間があることが認められる。

Photo. 3



0 1 2 μ

またB'のパラッキがBより却つて大きいのは混合、充填等の他の因子が影響している為めと思われるので、鉛丹 (Photo. 2 と同一) とB'を混合したものの(7:1)について電子顕微鏡で臨めた。写真(Photo. 3)によると、鉛丹表面にべんがらの単体粒子及び凝集した粒子が附着していることが認められた。延時薬の場合は珪素粒子にさまたげられて確認することは出来なかつたが、おそらく同様の結果が得られるであろう。このように混合後、微細なべんがらの粒子が鉛丹や珪素の表面に附着したり凝集したりして、その儘の状態では反応する場合もあるから、延時薬の均一な燃焼に最も適当な粒度は、混合する相手の粒子の大きさ、形状によつて決まるものと考えられる。

以上より粒体または粉体間の燃焼には粒子の大きさ以外に形状、表面の状態が影響し、特に粒子が細くなる程それらの影響が現われてくる。即ち燃焼速度の大きいところでその効果が著しいことがわかる。燃焼の均一性を望む場合には既に述べたように粒子が球状であることが理想であるが実際には困難である故に、多面体にする様に粉砕方法を考慮すべきである。鉛丹はその製法が化学処理によるためPhoto. 2の如く非晶質の粒状または塊状であり、粒度も第2図の如く揃つていないが、珪素は機械的に粉砕するため、その形状は不定形で破片が多く粒度分布の範囲も広い。故に若木氏¹⁰⁾、吉田、長田氏¹¹⁾が延時薬の燃焼において珪素、珪素鉄の如き還元剤が大きく影響すると発表されている一つの理由は、その形状にあると思われる。なお混合、充填などについての検討は後日にゆずることとする。

VII 結 論

以上の実験は第3成分によつたため定性的であるが延時薬自体についても次のような結論が推察される。

1. 鉛丹-珪素の燃焼には粒子の大きさのみでなく、形状、表面の状態をも考慮に入れなければならない。特に粒度の小さいところでは燃焼速度に及ぼす影響が大きい。
2. 均一な燃焼には球状が理想であり、球状が望めないなら多面体にするべきである。
3. 粒度等を論ずる場合、粒度測定のみでは不充分で電子顕微鏡での観察、比表面積の測定等を併用すべきである。

終りに当り比表面積測定の手引を受けた京大化学研究所水渡英二教授、荒川正文氏、ならびに燃焼秒時測定の手引を受けた日本化学工業野作所長山田正幸氏に感謝する。なお本研究の一部は昭和29年度文部省科学試験研究補助金によつたもので記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 吉田銀次郎：火薬協会誌 4, 197 (昭18)
- 2) J. E. Spice, L. A. K. Staveley: J. Soc. Chem. Ind. 68, 313, (1949).
- 3) F. Booth: Trans. Faraday Soc. 49, 272, (1953).
- 4) PBレポート (Iron Oxide Pigments)
- 5) C. G. Summer: Trans. Faraday Soc. 28, 20, (1932)
- 6) 水渡英二, 荒川正文：京大化学研究所報告 Vol. 22, p. 7, (1950).
- 7) 水渡英二, 荒川正文, 荒川照：セメント技術年報 VII, 126, (1953).
- 8) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1938).
- 9) 水渡英二, 荒川正文, 荒川照：日本化学会誌 75, 596 (昭29)
- 10) 若木重敏：工業火薬協会誌 9, 124 (昭24)
- 11) 吉田銀次郎, 長田英世, 末吉正勝：工業火薬協会誌 13, 263, (昭27).

硝酸アンモニアの物性 (第二報)

(昭和30年10月20日 受理)

福 山 郁 生

(旭化成延岡工場ダイナマイト部)

硝酸アンモニアの物性(第一報)に於て相転移に関連して結晶構造の見地より、安定及び準安定転移の現象を論じた。本報告は水分との関係を研究した結果である。

硝酸アンモニアと水分との親和力の問題が相転移、固結性、防湿、耐水等の問題を支配する因子となる事に深い関係が存在する。

目 次

硝酸アンモニアと水

1. 水分と相転移
2. 吸湿性
3. 水分の放出と昇華
4. 水の吸着

III 硝酸アンモニアと水

1. 水分と相転移

硝酸アンモニアは吸湿等により水分が付く事によつて、結晶格子に変化を及ぼすか、或いは相転移の温度に変化を生ずるかという事は重要な問題である。

その為め吸湿試料と乾燥試料の両者のX線写真を各相について撮つてみたが両者の間に差違は認められない。水分は結晶の格子内には入つて来ないのである。

熱履歴により水分が脱出されるという事が考えられ

る。却ちIV相で放出される水分の過程とIII相, II相, I相と変化する事によつて放出される水分の量との間には自ずと差異が存在すると思はれるので、各相即ち、I相, II相, III相, IV相の温度にて真空乾燥により水分の各段階をつくり、更に水分を順次添加した試料をも作成した。

それ等の結晶は各温度にてX線的に構造をしらべたが、極く少量の水分による為めの転移点の移行はない。然し結晶核の生長、破壊がある為め準安定転移が起るが、之は準安定転移の生起及び消失の項に記した通則に従う。

(1) 試 料

(a) 熔融真空乾燥試料

試料を毛細管内に入れて拡散ポンプを使用して真空に吸引して試料部を熔融しつつ水分を除去した後毛細管部の他端をガス焰で熔断する。

(b) 140°C 真空乾燥試料

試料を毛細管内に入れて拡散ポンプを使用して真空乾燥を3時間行う。I相(125°~169°C)内で乾燥する為め140°Cで真空乾燥を行った。

(c) 100°C 真空乾燥試料

140°Cに於けると同一方法にて100°Cにて真空乾燥3時間行う。100°CはII相(84~125°C)内で乾燥