

延時薬に関する研究

(第7報) 延時薬の着火性

中原 正二*

1. 緒言

他の条件がすべて一定の場合、点火玉から延時薬への着火の百分率と距離の間には正規分布の関係があることが従来多くの実験から経験的に知られている。着火性のよい延時薬とは着火率50%の距離（ここでは臨界着火距離という）が長いと同時に分布の σ が小さいものである。延時薬の着火性を支配する因子を列挙すると、(1) 点火玉の種類、(2) 点火玉の薬量、(3) 空間長、(4) 着火する延時薬の種類、(5) 延時薬の薬径(6) 還元剤の粒度、(7) 装填密度、(8) 延時薬の経時変化の程度等である。

これらの因子が着火性に及ぼす影響について、最近のように種々の事情からあまり着火性のよくない延時薬を使用せざるを得ないような現状ではますますはつきりした知識が必要となつてきた。

2. 点火玉薬量の影響

点火玉の種類を一定とし、薬量を変化させた場合、着火性に及ぼす影響について述べる。点火玉は綿菜5%をバインダーとしたコーティングなしのロダン鉛—植素酸カリ(50/50)点火玉を使用した。

アンチモン—過マンガン酸カリ—クロム酸鉛(30-50-20)延時薬、薬径4.0mmの場合、点火玉薬量と空間長を変化させると着火率はTable 1のようになる。これから空間長と着火率の関係を確率紙にプロットし、臨界着火距離と σ を求めて表中に掲げた。

点火玉薬量が多くなると、臨界着火距離は大きくなるが、 σ はあまり変らない。点火玉薬量9.0mgでは

臨界着火距離から 3σ を引くと8.9mmであるから、空間長10mmでは安心して使えない。点火玉薬量をもつと多くするか、延時薬の上に着火性のよい伝火薬を置く必要がある。臨界着火距離 l (mm)と点火玉薬量 m (mg)の関係をプロットすると、Fig. 1のように原点を通る直線になる。即ち次式が成立する。

$$l = 2.67m \quad (1)$$

その他の延時薬についても同様な実験を行なつたがその結果はFig. 2の通りである。試料は(1) 珪素鉄—鉛丹—燐銅(30-40-30)、(2) 過酸化バリウム—酸化クロム—生ゴム(52-48-0.2)、(3) 同(41-59-0.2)である。いずれも点火玉薬量と臨界着火距離の間には比例関係が見られる。したがって一般的に次式が成立する。

$$l = am \quad (a : \text{常数}) \quad (2)$$

3. 延時薬の薬径の影響

珪素鉄—鉛丹—燐銅(30-40-30)延時薬を筒管式の延時装置に組立て、その薬径を1.9mm、2.5mm、2.8mm及び3.9mmにして、臨界着火距離 l (mm)と薬径 d (mm)の関係を求めた。結果はTable 2の通りである。

又アンチモン—過マンガン酸カリ—クロム酸鉛(30-50-20)についても点火玉8.0mgにより同様な実験を行ないTable 3の結果を得た。

この薬径と臨界着火距離の関係をプロットしたのが

Table 1. Relation between inflammability of Sb-MnN₂O₄-PbCrO₄ (30-50-20) delay elements and weight of the ignition composition.

Weight (mg)	Inflammability ratio $\left(\frac{\text{no. of samples inflamed}}{\text{no. of samples tested}}\right)$							Critical distance of inflammation. (mm)	σ (mm)
	Air space								
	10mm	15mm	20mm	25mm	30mm	35mm	40mm		
3.3	5/9	2/10		0/10				10.6	5.0
5.9	5/10	6/10	4/10	3/10	0/10			16.1	8.2
9.0		9/10	4/10	5/10	3/10	3/10		25.1	5.4
14.9		10/10		10/10		2/10	2/10	36.0	4.7

昭和36年4月10日受理

* 日本化学株式会社折尾作業所研究課、若松市浅川

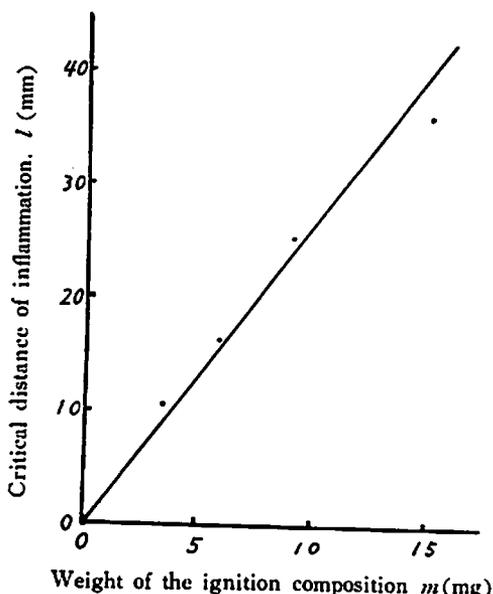


Fig. 1. Relation between inflammability of Sb-KMnO₄-PbCrO₄(30-50-20) delay elements and weight of the ignition composition.

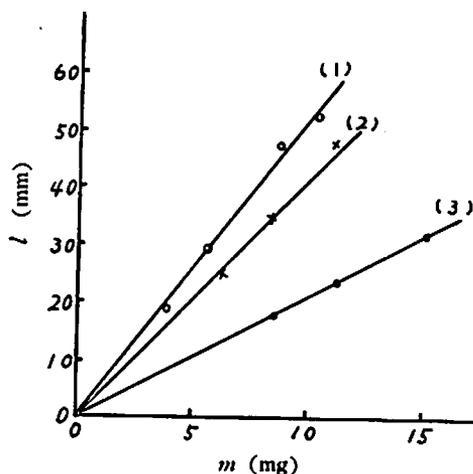


Fig. 2. Relation between inflammability of the delay elements and weight of the ignition composition.

- (1) FeSi-Pb₃O₄-Cu·P (30-40-30)
- (2) BaO₂-Cr₂O₃-Crude rubber (52-48-0.2)
- (3) BaO₂-Cr₂O₃-Crude rubber (41-59-0.2)

Fig. 3 である。いずれも原点を通る直線となつた。即ち一般に次式が成立する。

$$l = bd \quad (b : \text{常数}) \quad (3)$$

臨界着火距離は薬径の2乗に比例することが予想されたが、(3) 式のようなつたのは次のように考えられる。点火玉からのエネルギーは延時薬端面の中心で

Table 2. Relation between inflammability and diameters of powder cores of Fe·Si-Pb₃O₄-Cu·P(30-40-30) delay elements.

Diameter of powder core	Critical distance of inflammation	σ
1.9mm	16mm	7mm
2.5	18	9
2.8	20	8
3.9	29	5.5

Table 3. Relation between inflammability and diameters of powder cores of Sb-KMnO₄-PbCrO₄ (30-50-20) delay elements.

Diameter of powder core	Critical distance of inflammation	σ
1.8mm	10.2mm	8.2mm
2.8	14.0	7.7
3.2	17.4	5.5
4.0	20.8	5.1

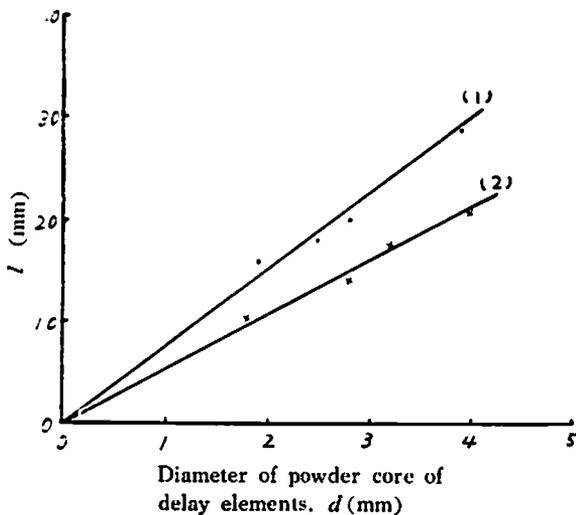


Fig. 3. Relation between inflammability and diameters of powder cores of delay elements.

- (1) Fe·Si-Pb₃O₄-Cu·P (30-40-30)
- (2) Sb-KMnO₄-PbCrO₄(30-50-20)

最も強く、それから半径方向の距離が増すに従つて弱くなる。中心からの距離 r にある微小部分に与えられるエネルギーは $k/(r+a)$ (a, k : 常数) で表わされる。よつて薬径の延時薬端面に与えられる総エネルギーは

$$\int_0^{d/2} 2\pi r \frac{k}{a+r} dr = \pi kd - 2\pi ka \ln\left(1 + \frac{d}{2a}\right) \quad (4)$$

となり、 $a \gg d$ のためこれが大略 πkd となつて薬径に比例するのである。

ある点火玉から延時薬に与えられるエネルギーは雷管管体のように密閉状態が一定の場合、点火玉の薬量、空間長、薬径の函数となる。このエネルギーを W とすると次のように表わされる。

$$W = \phi(m, l, d) \quad (5)$$

m と d が大きくなるほど、又 l が小さくなるほど W は大きくなる。しかるに実験の範囲では点火玉のエネルギーはその薬量に比例すると考えてよいから、 W と m は比例関係にある。又(4)式から W と d も比例関係にある。故に

$$W \sim md \quad (6)$$

これに W が一定の場合の l と d の関係式(3)を代入すると、臨界着火エネルギー W は次のようになる。

$$W = kmd/l \quad (k: \text{常数}) \quad (7)$$

(7) 式は延時薬の組成が一定の場合、点火玉薬量及び延時装置の薬径の変化により臨界着火距離と臨界着火エネルギーがどのように変化するかを表わす。

4. 延時薬の定常燃焼条件式

Semenoff¹⁾, Hinshelwood²⁾ 等は気体爆発反応の理論として均一反応連鎖機構を大成した。これを後藤³⁾ が発展させ、更に Andreiev⁴⁾, 新美⁵⁾ は固体爆発反応に適用した。又疋田⁶⁾ は若干異なる見解を加えて炭塵爆発にこれを用いた。以下述べる延時薬の定常燃焼条件式は疋田理論を延時薬の特性に基づいて発展させたものである。

燃焼を安定に継続させるには、着火過程と伝播過程とが安定に進行しなければならない。延時薬の先端に熱エネルギーが供給されると、延時薬粒子表面において一部の分子が活性化し反応する。延時薬の熱の発生は大部分還元剤において行なわれ、しかも珪素—鉛丹系延時薬について第3報⁷⁾ に例示したように、初期のうすい表面層の反応だけで燃焼伝播するか否かきまる。故に還元剤粒子について考えればよい。かくて一部が反応すると、この反応熱により、未反応部分に燃焼が伝播する。それには最初の活性化過程で発生した反応熱が隣接する未反応分子を励起するに足るだけのエネルギーを持っているとともに、酸素その他の酸化性気体の圧力も十分でなければならない。

今、系に外部からエネルギー W が与えられて、温度 T_1 になつたとする。還元剤粒子表面層の単位容積当りの分子数 n_0 のうち、酸化性流体と衝突して反応する分子数 n_1 はその衝突によつて活性化エネルギー

E 以上を得るものであつて、次式で表わされる。

$$n_1 = k \frac{P n_0}{\sqrt{T_1}} \exp(E/RT_1) \quad (8)$$

P は酸化性流体の圧力である。この式で圧力を一定とし、又 $\sqrt{T_1}$ の影響は指数項中の T_1 に比べて遙かに小さいから、(8) 式は次のように表わされる。

$$n_1 = f_1 n_0 \exp(-E/RT_1) \quad (f_1: \text{常数}) \quad (9)$$

単位容積当りの反応熱を Q とすれば、実際に初期過程の反応により発生する熱量は $n_1 Q$ で、自己加熱や熱損失のためそのうち $1/s$ が隣接部分に流れて、その温度を T_2 にしたとする。そのとき隣接部分の反応分子数 n_2 は同様にして次のようになる。

$$n_2 = f_1 n_0 \exp(-E/RT_2) \quad (10)$$

反応が持続的に伝播するための条件は

$$n_2 \geq n_1, \quad \text{即ち} \quad T_2 \geq T_1 \quad (11)$$

である。換言すれば

$$n_1 Q \geq sW \quad (12)$$

である。この式を(9)に代入すると、

$$f_1 Q n_0 \exp(-E/RT_1) \geq sW \quad (13)$$

したがつて、定常燃焼のための条件式は次のとおりである。

$$f_1 Q \exp(-E/RT_1) = sW \quad (14)$$

(14) は又次のようにも表わされる。外部エネルギー W は系の温度を T_1 まで加熱するに要するものであるから、

$$W = c\rho T_1 \quad (15)$$

ただし c は延時薬の比熱、 ρ は比重である。これを(14)に代入すると

$$f_1 Q n_0 \exp(-c\rho E/RW) = sW \quad (16)$$

となり、(16) を変形すると

$$W = \frac{c\rho E}{R} \left/ \ln \left(\frac{f_1 Q n_0}{sW} \right) \right. \quad (17)$$

(17) の対数中の W より左辺の W の方が影響が大きいから、燃焼熱 Q が大きいほど、又活性化エネルギー E が小さいほど、臨界着火エネルギー W は小さくてよい。(17) に(7)を代入すると

$$l = \frac{kRmd}{c\rho E} \ln \left(\frac{f_1 Q n_0 l}{skmd} \right) \quad (18)$$

となり、 Q が大きいほど、 E が小さいほど、臨界着火距離 l は大きくなる。故に着火性のよい延時薬とは活性化エネルギー小さく、発熱量大きい延時薬である。

(18) において E, ρ, Q, n_0, s は各延時薬に固有の常数である。よつて (18) は次のように表わされる。

$$l = k_1 md \ln(k_2 l/md) \quad (19)$$

k_1, k_2 は常数である。又

$$l/md = X \quad (20)$$

とおくと

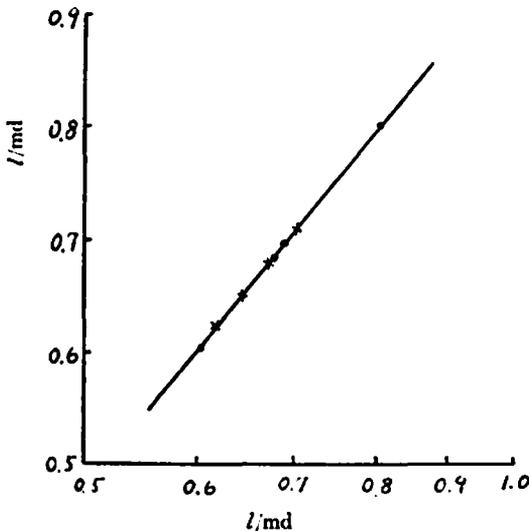


Fig. 4. Equation (21) and (22).

$$X = k_1' \{ \log k_2 + \log X \} \quad (k_1' : \text{常数}) \quad (21)$$

となる。故に片対数グラフの両軸に X と $\log X$ をとれば、直線関係が得られる筈である。

第2章と第3章のアンチモン—過マンガン酸カリ—クロム酸鉛 (30-50-20) 延時薬についてこれをプロットすると、Fig. 4 のように、一つの直線上によくの

る。図中の \cdot は点火玉薬量を変化させた場合の第2章の値であり、 X は薬径を変化させた場合の第3章の値である。この直線は次のようになる。

$$l = 1.65md \log (3.08l/md) \quad (22)$$

5. 還元剤粒子の大きさの影響

(16) において、 n_0 は還元剤表面の薄い層における分子数を表わし、結局還元剤の表面積に比例し、粒径に逆比例すると見てよい。よつて粒子半径を r_0 とすると、(16) は

$$f_1' Q \frac{1}{r_0} \exp(-c\rho E/RW) = sW \quad (23)$$

となる。ただし、 f_1' は常数である。この式で r_0 と W 以外を一定とすると

$$\log \frac{1}{r_0 W} = \frac{A}{W} + B \quad (24)$$

A, B は常数である。点火玉薬量と延時薬の薬径が一定ならば、(7) からわかるように、臨界着火エネルギー W と臨界着火距離 l の間には逆比例の関係があるから、(24) は次のようになる。

$$\log \frac{l}{r_0} = A_1 l + B_1 \quad (25)$$

A_1, B_1 は常数である。これが還元剤の粒子の大きさの影響を表わす式である。珪素鉄系延時薬では、燃焼伝播速度を V とすると、大よそ $V \sim r_0^{-1/2}$ の関係があることを第6報³⁾ で報告したが、(25) にこれを代入すると

$$\log V^2 l = A_2 l + B_2 \quad (26)$$

となる。 A_2, B_2 は常数である。珪素鉄—鉛丹—燐銅 (30-40-30) 延時薬の粒度の異なる場合の V と l の関係は Table 4 のとおりである。

この測定値から $\log V^2 l$ と l の関係をプロットすると Fig. 5 のようになり直線関係が得られる。

6. 装填比重の影響

珪素鉄—鉛丹 (60/40) 延時薬について、装填比重 d (g/cm^3) と臨界着火距離 l (mm) の関係を決めると

Table 4. Relation between burning velocity and inflammability of Fe-Si-Pb₂O₄-Cu-P (30-40-30) delay elements with the various particle sizes of Fe-Si

V (cm/sec)	10.6	11.1	11.2	10.1	6.25	5.88	5.55	5.55	5.38	5.68	5.00
l (mm)	55.5	54.5	52	51.5	39	30	30	29	26	18	16.5

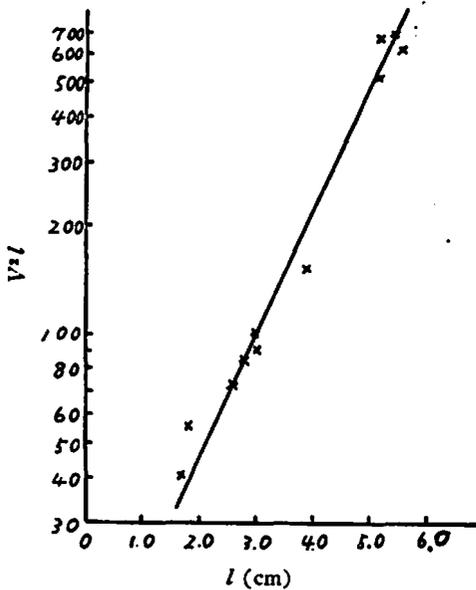


Fig. 5. V^2/l versus l for the data in Table 4.

Table 5 のようになる。即ち装填比重が小さくなるほど着火性はよくなる。

Table 5. Influence of loading density on the inflammability of Fe-Si-Pb₂O₄ (60/40) delay elements.

d (g/cm ³)	1.64	1.61	1.21	1.06
l (mm)	37	48	62	70
σ (mm)	12.5	8.5	3.2	8.0

珪素鉄-鉛丹系延時薬では (26) 式が成立するが、又燃焼伝播速度の 2 乗は装填比重に逆比例する⁴⁾。即ち

$$V_2 \sim J^{-1} \quad (27)$$

したがって次式が成立する。

$$\log l/d = A_3 l + B_3 \quad (28)$$

A_3, B_3 は常数である。Fig. 6 は $\log l/d$ と l の関係を図示したものである。各点はよく一直線上にのり、(28)式が成立することを証明している。

(28)式は一般的にどの延時薬にも適用するものでないことは誘導の過程から見て当然であるが、しかし多くの実験から装填比重が小さいほど着火性がよいと云える。

7. 総 括

(1) 点火玉から延時薬への着火において、点火玉薬量と延時薬の薬径はともに臨界着火距離（着火率 50% の距離）との間に比例関係があることが実験的に

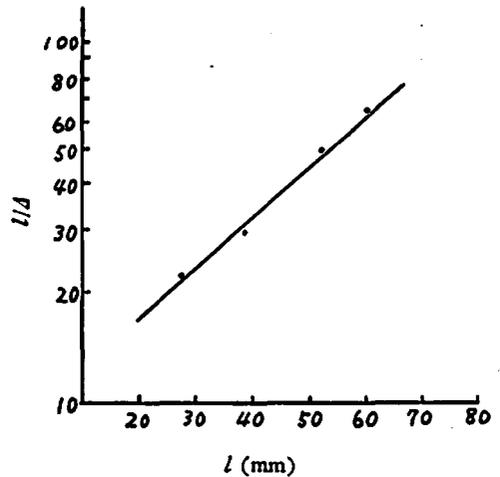


Fig. 6. l/d versus l from the data in Table 5.

見出された。

(2) 点火玉から延時薬に与えられるエネルギーは点火玉薬量と延時薬の薬径に比例し、空間長に逆比例する。

(3) 理論的に導いた延時薬の定常燃焼条件式を前項と組合わせると次式を得る。

$$l = \frac{kRmd}{cpE} \ln \left(\frac{f_1 Q n_0 l}{skmd} \right)$$

l : 臨界着火距離 m : 点火玉薬量
 d : 延時薬薬径 ρ : 比重 c : 比熱
 R : ガス常数 Q : 反応熱

k, n_0, s, f_1 : 延時薬によつてきまる常数

したがって、活性化エネルギー小さく、反応熱の大きい延時薬ほど着火性がよい。この結論は常識と一致するが、実験的にも上式の成立が確認された。

(4) 還元剤粒子が細かいほど、装填比重が小さいほど着火性がよいが、実験結果は上式からの誘導式と同じ傾向を示した。

本研究につき御指導を賜つた東京大学工学部疋田教授に謹んで謝意を表する。又種々助言と示唆を賜つた日本化薬株式会社厚狭作業所技師長兼研究課長工学博士日野熊雄氏及び折尾作業所研究課長工学博士木下四郎氏にも併せて謝意を表する。

文 献

- 1) Semenov: "Chemical Kinetics and Chain Reactions" Oxford. (1935).
- 2) Hinshelwood: "Kinetics of Chemical Change" Oxford. (1940).
- 3) 後藤: 物理化学の進歩 16, 152 (1932).
- 4) K. K. Andreev, J. B. Chariton: Trans.

Faraday Soc. 31, 797 (1935).

5) 新美：火兵学会誌 32, 396 (1929).

6) 疋田：工火 11, 155 (1950).

7) 中原, 疋田：工火 21, 2 (1960).

8) 中原：工火 21, 363 (1960).

Studies on Delay Powders (VII)

Inflammability of Delay Elements.

Shōji Nakahara.

Effects of many factors on inflammability of delay elements have been studied, and the following results have been gained.

(1) It has been found experimentally that both the weight of the ignition composition and the diameter of powder cores of delay elements are proportional to the critical distance of inflammation.

(2) The energy given to a delay element from a fuse head is proportional to the weight of the ignition composition and the diameter of the powder core of the delay element, and is inversely proportional to the length of the air space.

(3) Combining the formula of the steady state combustion theoretically introduced and the above results, the following formula is given:

$$l = \frac{kRmd}{c\rho E} \ln \left(\frac{f_1 Q n_0 l}{skmd} \right)$$

l : critical distance of inflammation.

m : weight of a ignition composition.

d : diameter of the powder core of a delay element.

E : activation energy. c : specific heat.

ρ : density.

R : gas constant. Q : heat of reaction.

k, n_0, s, f_1 : constants.

Therefore, inflammability of a delay element increases as the energy of activation of the delay powder becomes lower, and the heat of reaction of the delay powder becomes larger. This conclusion coincides with the experiments.

(4) It has been found theoretically and experimentally that inflammability of a delay element increases as the loading density decreases and the particle sizes of the reducing agent become smaller.

ニュース

新アンモン爆薬と発破法

Dow Chemical は鉱山発破に新サービスを提供しつつある。まだ発破途上のもではあるが、最初に Mesabi range mining Company で、最近では Virginia の Jones & Laughlin's Schley mine で発表された発破は 10 インチの穿孔 (間隔は 45 フィート) 4 個に 4,000 ポンドの火薬を装填して発破し、硬岩の Cherty taconite の約 40,000 トンを十分に破砕した。Dow はその火薬は metallized system のものであるといっている。そして通常は使用前に現場で混合されるのだそうである。Dow は Mesabi range から次第に他の地区に拡張してゆく計画をもっている。

(Chem. & Eng. News, March 6, 1961) (木村消茂)

ロケット燃料用ヒドラジン

ロケット燃料のヒドラジンが現在の半値で生産できることになった。アメリカの Aerojet General Corp. がアメリカのロケット協会の会合で報告したところによると、原子炉を使ってアンモニアからヒドラジンを 1kg 当たり約 200 円で生産できるというもの。ヒドラジン生産用原子炉では ^{235}U をアンモニア中に溶解させて使うウランの分裂破片がアンモニア分子を破壊しその一部が再結合して安定なヒドラジンとなる。100eV でヒドラジン 1 分子が生産されたら採算的な工場設立が可能となる計算だつた。実験結果はこの取量を上回り、アンモニア、ヒドラジン、ウランは反応炉から出る流れの中から抽出される。ヒドラジンはさらに精製して貯蔵。(技術ジャーナル, 36-4-21, 82号)