

研究論文

Al—酸化物—ポリオキシメチレン混合物の反応について —岩盤破碎剤の基礎研究 第2報—

永石俊幸^{*†}, 佐野洋一^{*}, 園田真也^{**}, 水野敏博^{***}, 福井久明^{****}

^{*}九州産業大学 〒813-8503 福岡市東区松香台2-3-1

[†]corresponding address : nagaishi@ip.kyusan-u.ac.jp

^{**}中国化薬(株) 〒737-0034 広島県安芸郡江田島町小用5-1-1

^{***}河合石灰(株) 〒503-2291 岐阜県大垣市赤坂町2093番

^{****}(株) ロックスジャパン 〒277-0034 千葉県柏市南逆井2-10-30

e-mail : hfukui@mvg.biglpbe.ne.jp

2008年3月25日 受付 2008年10月22日 受理

要旨

岩盤破碎剤として使われている過酸化カルシウム, アルミニウムおよびポリオキシメチレン混合系について, 合成した純度80%の過酸化カルシウムを用いて熱分析, 発火待ち試験, 圧力試験および摩擦, 落ついの感度試験や雷管起爆試験を行った。熱挙動や安全性について検討して次のような結論を得た。

熱分析では過酸化カルシウムは300℃ぐらいから $\text{CaO}_2 \rightarrow \text{CaO} + 1/2 \text{O}_2$ なる吸熱分解反応を開始するが単体での爆発の可能性は低いと考えられる。

ポリオキシメチレンは170℃で融解し, 260℃ぐらいから吸熱反応を開始し, 重量減少は300℃で終了する。これは解重合によりホルムアルデヒドを発生するためである。熱分析からは過酸化カルシウムとアルミニウムの反応は見られなかったが, 発火待ち試験では発火が確認された。過酸化カルシウム, アルミニウムおよびポリオキシメチレン混合系ではポリオキシメチレンの分解が律速段階になっていると考えられる。

過酸化カルシウムの純度が高くなると過酸化カルシウム, アルミニウムおよびポリオキシメチレン混合系の圧力は大きくなる。黒色火薬と比較すると最高圧力は大きい, 最高圧力到達時間は長くなった。ホルムアルデヒドの発生量は昇温加熱時に比べて圧力試験後のほうが1/100ぐらいとなった。これらはホルムアルデヒドがさらに過酸化カルシウムの熱分解や過酸化カルシウムとアルミニウムの反応により生じた酸素と気相燃焼をしたためであると推測した。摩擦感度, 落つい感度および静電気感度試験ではいずれも鈍感であることがわかった。雷管起爆試験では爆轟も爆燃も認められていない。黒色火薬に比べてもかなり鈍感であるといえる。

1. 緒言

従来, 岩盤破碎やコンクリートの破碎などは火薬を使っておこなわれてきたが, 騒音, 振動, 飛石など安全と環境問題の意識の高まりとともに実施が困難になってきた。

近年, 火薬に代わる種々の破碎工法や破碎剤が開発されている^{1)~6)}。筆者の一人は生石灰(CaO)を主体とした静的破碎剤について報告した⁷⁾。これは, 生石灰(CaO)の水和反応で生じる消石灰(Ca(OH)_2)や発生する熱による体積膨張を利用したものであり, 従来の遅効性破碎剤よりも早い時間で破碎効果が現れる速効性の破碎剤の開発に成功した⁸⁾。

コンクリート破碎薬⁹⁾のように反応によって生じる水蒸気や二酸化炭素などのガス圧を利用する破碎剤もある。火

薬に比べるとかなり威力は落ちるものの, かなり速い現象であり, 飛石や騒音など解決すべき問題点があると思われるが, 火薬の代わりに用いられてきた。

これらの問題点を踏まえながら, 筆者らは新規の破碎剤としてアルミニウム粉末(以下, Alと略記)と過酸化カルシウム(以下, CaO_2)や酸化銅(以下, CuO)あるいは二酸化マンガン(以下, MnO_2)の混合系に高分子樹脂ポリオキシメチレン¹⁰⁾(以下, POM)を添加した系を選び, 熱分析や圧力測定をおこなって, 熱的特性や圧力特性について検討してきた^{11)~13)}。

CaO_2 は市販品を用いているが, 純度が50wt%(以下, wtは省略)と低い。今回文献¹⁴⁾に従い純度の高い CaO_2 を合成して, 単体および混合系について摩擦感度, 落つい感度,

静電気感度および雷管起爆試験をおこなった。また、熱的特性や圧力特性について純度が50%のCaO₂の場合と比較検討した。

2. 実験

2.1 試料

試料としてA社製のフレーク状Al, POMおよび市販品の純度50%のCaO₂を用いた¹³⁾。文献¹⁴⁾にしたがって合成したCaO₂については常法¹⁵⁾により化学分析を行い、過酸化化物として80%であった。粉末X線回折から炭酸カルシウム(CaCO₃)のみが含まれていた。POMの熱変化とガス発生についてはDTA/TGと加熱時に発生するホルムアルデヒドの定量をAHMT法¹⁶⁾により行って検討した。

2.2 実験方法

熱分析はSeiko Instruments社のTG/DTA6300を用いた。測定条件として雰囲気は空气中、昇温速度は10℃min⁻¹で、試料容器はアルミナセルである。POMの熱分解速度は250~350℃の等温下でTGの測定から求めた。

発火待ち試験は火薬学会規格ES-11発火点試験に準じて行った。ただし、試料は錠剤成型器により1ton・cm⁻²で30秒間加圧して錠剤にした。

圧力容器試験は文献¹³⁾と同じである。点火はニクロム線を加熱して行なった。摩擦感度はJIS K-4810に準じた火薬学会規格のES-22に基づいて行なった。試験器は蔵持科学機械製作所製のBAM式摩擦感度試験器を用いた。試料は合成CaO₂単体と合成CaO₂-Al-POM混合系について行なった。

落つい感度はJIS K-4810に規定された火薬学会規格のES-21(1)に基づいて行なった。静電気感度試験は文献¹⁷⁾に記載の試験器と解析法を用いた。

雷管起爆試験は内径22mm、厚さ6mmのSUS管にサンプルを15~16cmの長さに充填し6号瞬発電気雷管を用いて起爆性を観察した。爆、不爆の判定はSUS管の下に敷いた鉛板の変形とSUS管の破壊状況で判断した。

3. 結果及び考察

3.1 CaO₂, POM および CaO₂-Al-POM 混合物の熱分析

3.1.1 CaO₂の熱反応

図1に純度50%と80%のCaO₂のDTA/TGおよび80%のCaO₂のガス発生曲線(EGA)を示す。80%CaO₂では100℃付近にTGの減少とガス発生が見られる。これはCaO₂の付着水と考えられる。DTAでは350℃に吸熱反応が開始し、400℃でピークとなっている、それと同時に重量の減少が起こっている。重量減少は約20%である。熱分解後のX線回折の結果、CaOのピークを確認した。

CaO₂ → CaO + 1/2 O₂に従って反応熱を計算すると約18kJの吸熱となる。また重量減少は22%であり、CaO₂の純度が80%で、付着水の減少も考えると、ほぼこの分解反応であるといえる。一方、50%CaO₂では370℃と400℃に吸熱ピークがあり、それぞれCaO₂の分解および不純物のCa(OH)₂の分解によるものである。TGの結果から50%CaO₂には約30%のCa(OH)₂が不純物として含まれている

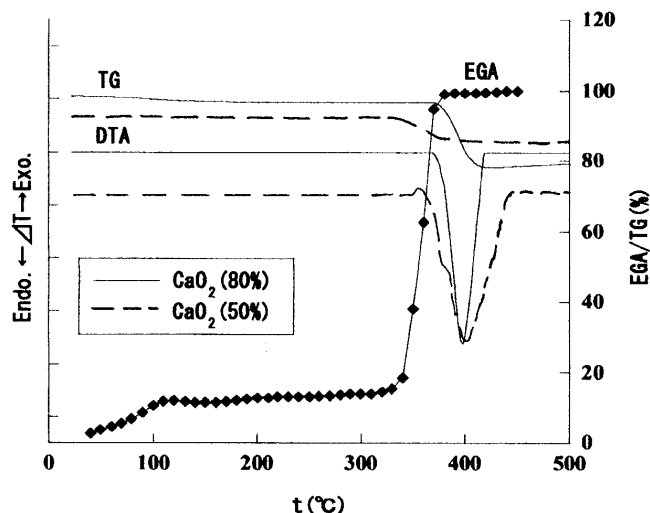


Fig. 1 DTA/TG and EGA curves of CaO₂ in air

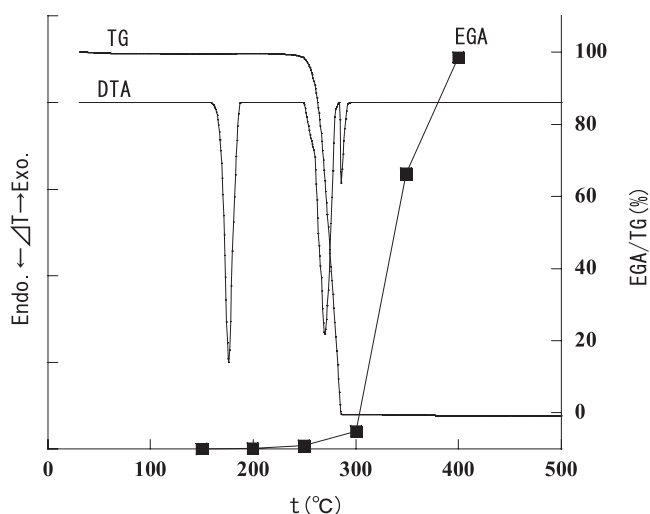


Fig. 2 DTA/TG and EGA curves of POM in air.

ことがわかった。その他の不純物としてCaCO₃が認められた。

文献¹⁴⁾によると加熱すると爆発とあるが、吸熱反応であり他の文献¹⁸⁾ではその可能性を否定している。しかし、気体酸素の発生があるので急速に加熱したりして分解速度が大きくなれば急激なガス発生が起こり爆発の様相を呈するのかもしれない。

3.1.2 POMの熱反応

図2に、DTA/TGおよびガス発生曲線(ホルムアルデヒドの発生量)を示す。POMは170℃付近で融解し、260℃と280℃付近にも吸熱ピークが認められる。TGでは260℃から減少し、290℃で100%減量した。一方、ホルムアルデヒドはほぼTGの減少開始と同じ温度から発生している。文献¹⁰⁾によると、POMの熱分解はホルムアルデヒドが発生していることから気体生成型(主鎖切断型)で主鎖の末端から切断する解重合型であるとされる。反応式としてはTGとホルムアルデヒドの発生からして、

$-(CH_2O)_n- \rightarrow nHCHO$ (気体)で、熱分解していると考えられる。

図3(a)にPOMの250~320℃での等温TGから求め

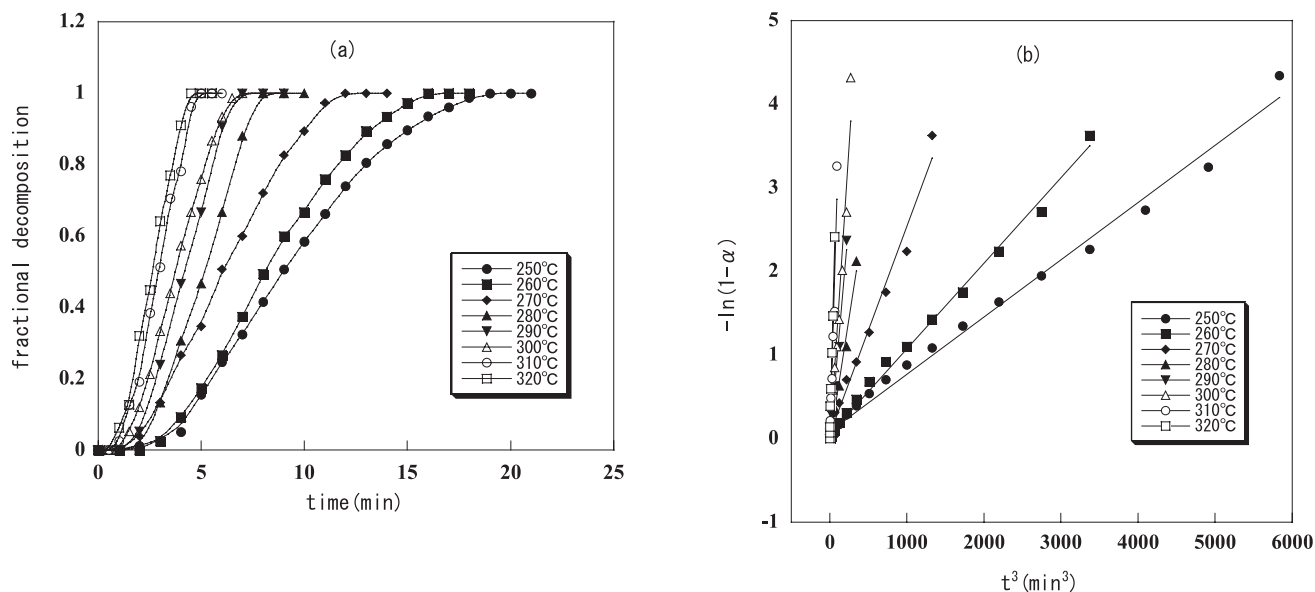


Fig. 3 Isothermal decomposition of POM
(a) Relation between time and fractional decomposition
(b) Avrami – Erofeev plot

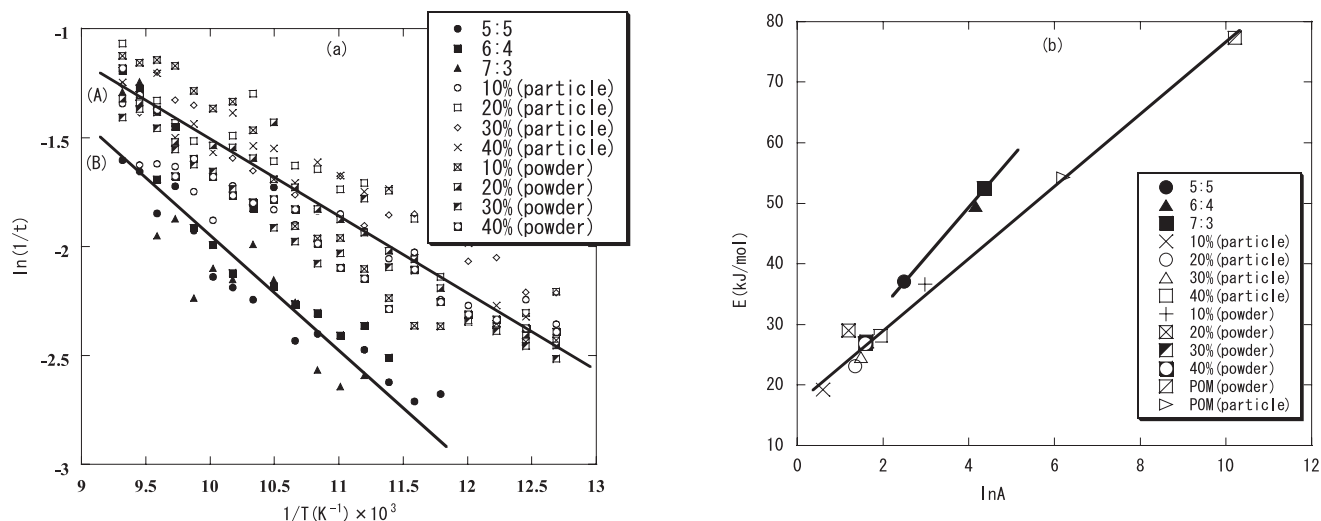


Fig. 4 Ignition delay test for POM, CaO_2 –Al and CaO_2 –Al–POM.

(a) Relation between $1/T$ (K) and $\ln(1/t)$. (t : Ignition delay time (s)) Line A for CaO_2 –Al–POM (30%) Line B for CaO_2 –Al = 5 : 5
(b) Relation between $\ln A$ (pre-exponential factor) and E (activation energy for ignition).

た熱分解曲線を示す。いずれも30分以内に分解は終了している。速度式として固体の熱分解に用いられる Avrami–Erofeev の式、 $(1-\alpha) = \exp(-kt^3)$ (α は分解率, t は時間である。)を用いて整理した。図 3 (b) に示すように直線性は良好であった。 k は温度に依存する定数で、 $1/T$ と $\ln k$ のプロットから k の温度依存性を求めた。プロットはよい直線性を示し次式で表される。

$$k = 2.58 \times 10^{12} \exp(-156.5 (\text{kJ/mol}) / RT) (\text{min}^{-1})$$

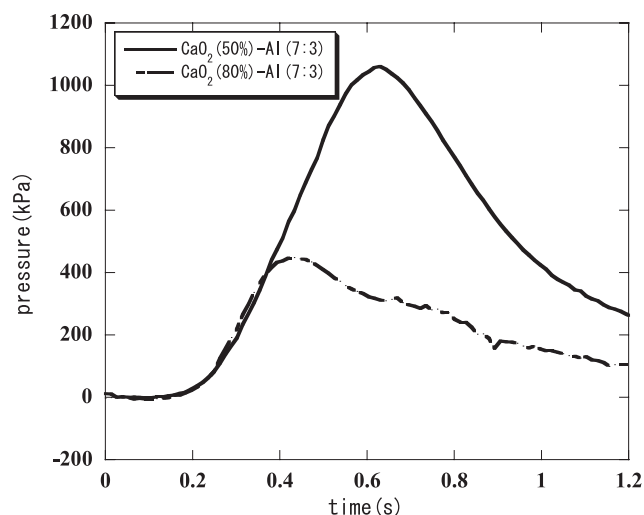
文献¹⁹⁾によると、速度式は POM の熱分解は温度によって異なり、本実験の温度範囲では、 234 kJ/mol ($240 \sim 340^\circ\text{C}$) あるいは 134 kJ/mol ($280 \sim 350^\circ\text{C}$) と報告されているが、詳細は未刊行の文献なので不明である。反応過程と速度式の関係については今後検討したい。

3.1.3 CaO_2 –Al–POM 混合物の熱挙動

CaO_2 –Al あるいは CaO_2 –Al–POM 混合物の熱分析をおこなったが、単体の熱分析と同じで、POM の熱挙動、 CaO_2 の熱挙動および Al の熱挙動²⁰⁾ のそれぞれが見られ、二成分あるいは三成分が関与した反応は認められなかった。

3.2 POM, CaO_2 –Al および CaO_2 –Al–POM 混合物の燃焼性

POM 単体、 CaO_2 と Al 混合物、 CaO_2 、Al および POM の三成分混合物について発火待ち試験を行った。TG/DTA による熱分析では各成分間の反応は認められなかったが、発火待ち試験では燃焼反応が観察された。理由としては DTA/TG では昇温速度を $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で加熱するのでそれぞれが個別に反応するし、特にフレーク状のアルミニウム

Fig. 5 Time-pressure curves of CaO_2 -Al.

は酸化反応をして表面が酸化被膜で覆われて活性が落ちると考えられる。一方、発火待ち試験では高温の中に試料を投入するので急速に加熱される為アルミニウムの活性の低下が少なく、 CaO_2 との反応が起きると推測される。

最低発火温度については、POM 単体は 450°C 、 CaO_2 -Al は 550°C 、 CaO_2 -Al-POM では 500°C となった。発火遅れ時間の逆数の対数と温度 (K) の逆数との関係を図 4 (a) に示す。ばらつきはあるが、ほぼ直線と見なして傾きと切片から活性化エネルギー E と前指数因子の対数 ($\ln A$) を求め、 E と $\ln A$ の関係を図示したのが図 4 (b) である。POM 単体と CaO_2 -Al-POM は同じ直線上にあり補償効果²¹⁾が成り立っている。このことより POM 単体と CaO_2 -Al-POM は発火の律速段階が同じといえる。すなわち POM の発火により CaO_2 と Al の反応が生じたためと考えられる。 CaO_2 -Al の発火の律速段階とは異なっている。

3.3 CaO_2 -Al および CaO_2 -Al-POM 混合物の圧力発生挙動

図 5 に、 CaO_2 と Al 混合物の圧力試験結果を示す。50% 純度の CaO_2 を使った方が 80% 純度の CaO_2 の場合より最高圧力は高い。これは不純物として含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解による水蒸気の発生が原因と考えられる。

図 6 は POM の添加量 (外割) に対して最高圧力をプロットした結果を示す。50% の CaO_2 では POM の添加量は最大 30% であり、最大圧力は 1300 kPa である。80% のものでは 70% まで POM を添加できて、最高圧力も 50% 添加で 3500 kPa と 3 倍近い圧力が得られた。 CaO_2 の純度を高めることにより、POM の添加量を増やすことができて、最高圧力も高くできることが判った。燃焼後の残渣にはホルムアルデヒドが含まれるが、熱分解時に比べると 1% ぐらいしか発生していない¹³⁾。熱分解では 3.1 に述べたようにそれぞれの成分の熱分解あるいは酸化反応しか起きていないが、圧力試験では発火待ち試験よりもっと急速な加熱であるニクロム線加熱により燃焼を開始しているので、熱分解で生じたホルムアルデヒドは CaO_2 の熱分解や CaO_2 とアルミニウムとの反応で生じた酸素により燃焼したために減少したと考えられる。

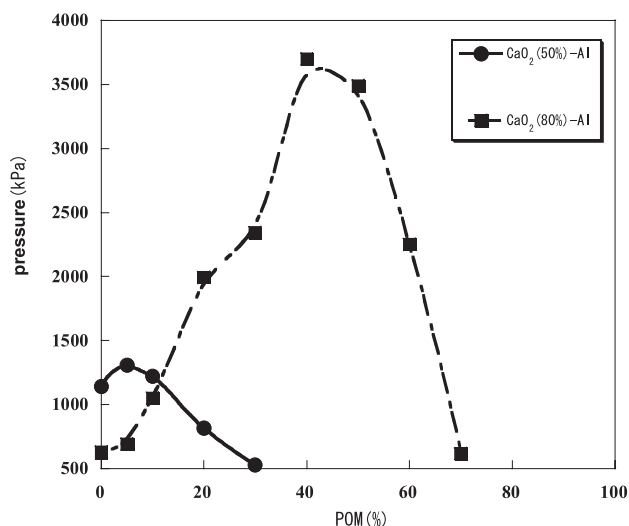
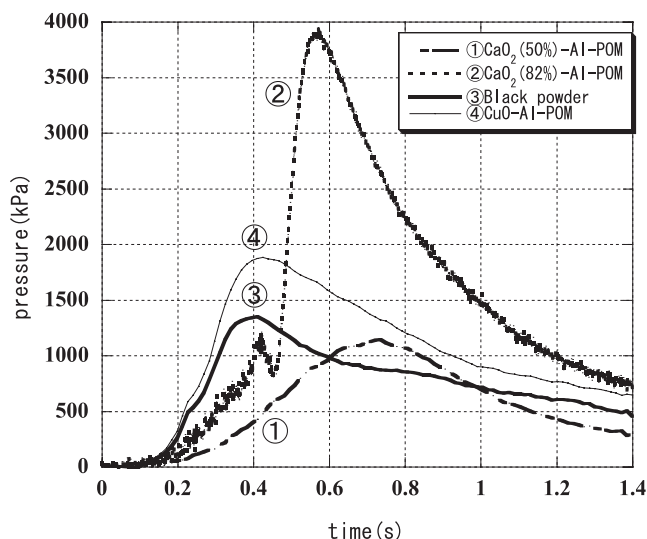
Fig. 6 Relation between content of POM in CaO_2 -Al and Maximum pressure.

Fig. 7 Time-pressure curves of various mixtures.

図 7 に黒色火薬や CuO -Al-POM 混合物との比較を示す。試料量が異なっているので正確な比較にはならないが、圧力の最大値は黒色火薬より大きい。しかし最大圧力までの到達時間は黒色火薬が短くなっている。また、 CuO -Al-POM 混合物は CaO_2 -Al-POM 混合物より最大圧力までの到達時間は短いが圧力の最大値は小さく、黒色火薬と同等と見なせる。

3.4 CaO_2 および CaO_2 -Al-POM 混合物の各種感度試験

3.4.1 摩擦感度試験

50% および 80% 純度の CaO_2 の単体では 36 kg 荷重でも不爆であった。80% 純度の CaO_2 と Al と POM の混合系では 24 kg 荷重で 6 回の試験中 2 回爆、16 kg では 6 回の試験中 1 回爆、12 kg では 6 回とも不爆であった。従って、 CaO_2 単体では感度は 7 級、混合系では 6 級と判断される。混合系は Teteryl の感度に相当する²²⁾。黒色火薬については粉火薬や小粒火薬では発火せず鈍感であると報告がある²³⁾。また、 $\text{CuO}/\text{Al}/\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ では 7 級と報告されている⁵⁾。

3.4.2 落つい感度試験

90cm 落高でも不爆であった。80%純度の $\text{CaO}_2\text{-Al-POM}$ の混合系では40cm 落高で6回の試験中2回爆, 30cm では6回の試験中1回爆, 20cm では6回とも不爆であった。従って, 単体は8級以上, 混合系は6級と判断される。混合系の落つい感度は $\log E$ が1.3ぐらいで, 文献²⁴⁾によると RDX あるいは PETN と同じぐらいの感度である。黒色火薬については $\log E$ が1.4~1.0ぐらいである²²⁾。

また, $\text{CuO/Al/KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ では $\log E$ が1.0~0.7で, 3~5級に相当している⁵⁾。

3.4.3 静電気感度試験

本実験では発火させることはできなかった。静電気感度はかなり鈍感と判断される。黒色火薬では2J以上²³⁾, $\text{CuO/Al/KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ では10J以上でも発火させることができないと報告されている⁵⁾。電気火花感度に対してはいずれも鈍感であるといえる。

3.4.4 雷管起爆試験

単体は起爆できなかった。混合系では雷管の起爆と同時に火炎と爆発音を発し SUS 管は雷管挿入部付近が5×10mm 程, 亀裂を生じていた。鉛板については雷管挿入部付近がわずかに窪んでいた程度だった。不燃の残渣はみられなかった。クラスは5級と判断される。また, これらの結果からは, 爆轟したとはいえず, 一部が爆燃したと考えられる。黒色火薬については爆轟非伝播と判断されている²⁴⁾。

4. 結論

$\text{CaO}_2\text{-Al-POM}$ 混合系について熱分析, 発火待ち試験, 圧力試験および各種感度試験や雷管起爆試験をおこない, 次の結論を得た。

1) CaO_2 は300℃ぐらいから, 吸熱的に酸化カルシウムと酸素への分解反応を開始する。

POMは170℃で融解し, 260℃ぐらいから吸熱反応を開始し, 重量減少が300℃で終了する。これは解重合によりホルムアルデヒドを発生するためである。

2) 熱分析からは CaO_2 と Al の反応は見られなかったが, 発火待ち試験では発火が確認された。 $\text{CaO}_2\text{-Al-POM}$ の混合系では POM の発火が律速段階になっていると考えられる。

3) CaO_2 の純度が高くなると $\text{CaO}_2\text{-Al-POM}$ の混合系の圧力は大きくなる。黒色火薬と比較すると最高到達圧力は大きい, その到達時間は長くなった。ホルムアルデヒドの発生量は昇温加熱時に比べて圧力試験後のほうが1/100ぐらいとなった。これらはホルムアルデヒドがさらに CaO_2 の熱分解や CaO_2 と Al の反応により生じた酸素と気

相燃焼をしたためであると推測した。

4) 摩擦感度, 落つい感度および静電気感度試験ではいずれも鈍感であることが判った。雷管起爆試験では爆轟は認められていない。黒色火薬よりも鈍感であるといえる。

謝辞

本研究の遂行にあたっては平成18年度火薬工業技術奨励会の奨学寄付金を一部使用させて頂きました。関係各位に謝意を表します

文献

- 1) 佐藤雅男, 山田壮太, 川崎久已, セメント・コンクリート論文集, 43, 616, (1969)
- 2) 坂野良一, 石井康史, 齊藤孝夫, 辻 三, 工業火薬協会誌, 45, 290 (1984)
- 3) 坂野良一, 小林道男, 沖津敏洋, 二瀬肇, 工業火薬協会誌, 49, 380 (1988)
- 4) 石井四郎, セメント・コンクリート論文集, 48, 26 (1987)
- 5) 安井啓祐, 塚本耕治, 岩崎光, 萩原健次, 山田恒身, 広瀬敏男, 第10回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, 449 (1998)
- 6) 福井久明, 火薬学会誌, 62, 225 (2001)
- 7) 福井久明, 建設機械, 43, 31 (2007)
- 8) 福井久明, 博士論文 (九州産業大学) (2007)
- 9) 永石俊幸, 松本勝, 吉永俊一, 工業火薬協会誌, 35, 12 (1974)
- 10) 高野菊雄, "ポリアセタールハンドブック", 日刊工業出版プロダクション (1992)
- 11) 園田真也, 永石俊幸, 福井久明, 平成16年度秋季研究発表講演会講演要旨集, 1 (2004)
- 12) 園田真也, 永石俊幸, 福井久明, 平成18年度秋季研究発表講演会講演要旨集, 1 (2006)
- 13) 福井久明, 園田真也, 永石俊幸, 火薬学会誌, 66, 315 (2005)
- 14) 中原勝巖, 柴田村治, 新実験化学講座 (8), 無機化合物の合成 [I], 245, 丸善 (1977)
- 15) JIS K8231, 日本工業標準調査会編, 日本規格協会 (1996)
- 16) 環境庁大気保全局大気規制課編, 環境大気調査測定法等方針, 79 (1976)
- 17) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 59, 137 (1998)
- 18) L. L. Vilnov, RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS, 34 (12), 908 (1965)
- 19) J.Brandrup, E.H.Immergut and E.A.Grulke, "POLYMER HANDBOOK", V99 (1996) Vlg.Berlin
- 20) 園田真也, 永石俊幸, 福井久明, 平成16年度火薬学会秋季研究発表講演会講演要旨集, 1 (2004)
- 21) 鍵谷勤, "化学反応の速度論的研究法 (上)", 385, 化学同人 (1970)
- 22) 石川昇, 日下部正夫, 須藤秀治, 佐久間常昌, 工業火薬協会誌, 35, 138 (1974)
- 23) 畑中修二, EXPLOSION, 11, 2 (2001)
- 24) 吉田忠夫, 田村昌三, "反応性化学物質と火工品の安全性", 128, 大成出版 (1988)

Study on the thermal behavior of the mixture of calcium peroxide, aluminum and poly-oxymethylene (Study on rock breaking powder, Part 2)

Toshiyuki NAGAISHI^{*†}, Youichi SANO^{*}, Shinya SONODA^{**}, Toshihiro MIZUNO^{***},
and Hisaaki FUKUI^{****}

Thermal analysis, combustion pressure measurement, friction test, fall hammer test and cap sensitivity test were carried out to clarify the thermal behavior and sensitivity of the mixture of calcium peroxide, aluminum and poly-oxymethylene (POM) known as a rock breaking agent.

In this experiment, synthesized 80% pure calcium peroxide was used instead of 50% pure commercial reagent calcium peroxide. It was suggested that synthesized calcium peroxide may be stable against heat or mechanical stimuli. It was observed that POM melts at 170°C and then the depolymerization occurs to form formaldehyde. In thermal analysis, the reaction between calcium peroxide and aluminum was not observed. In ignition delay test, ignition was observed for both the mixture of calcium peroxide and aluminum, and the mixture of calcium peroxide, aluminum and POM. This suggests that the ignition of POM is the rate determination step for the mixture of calcium peroxide, aluminum and POM.

The pressure measurement showed that the maximum pressure for the mixture of calcium peroxide, aluminum and POM is higher than that of black powder. Each of the friction test, fall hammer test and cap sensitivity test is low for the mixture of calcium peroxide, aluminum and POM.

Keywords : calcium peroxide, aluminum, polyoxymethylene, combustion, sensitivity tests

^{*} Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, Matsukadai 2-3-1, Higashi-ku, Fukuoka 813-8503, JAPAN

[†] corresponding address : nagaishi@ip.kyusan-u.ac.jp

^{**} CHUGOKU KAYAKU Co. Ltd, 5-1-1 Kouyou, Etajima-machi, Etajima-shi, Hiroshima 737-2121 JAPAN

^{***} KAWAI SETSUKAI Co. Ltd, Akasaka-machi 2093, Oogaki-shi, Gifu 503-2291, JAPAN

^{****} Rox-Japan Co. Ltd, Fuji Build. 713, Marunouchi 3-2-3, Chiyoda-ku, Tokyo 1005-0005