

含水低ニトロ膠質ダイナマイト (竹ダイナマイト)の研究

(昭和 28 年 4 月 11 日受理)

村田 勉・桜井 武 尙

(日本油脂株式会社武豊工場)

I 緒 言

一般に工業爆薬製造は各種部品を組立てる一種の組立て工業と言う事が出来る。従つて、或る目的の工業爆薬を得んとするに当つては、各種原材料の組立て方に関する知識が必要であり、我々は複雑な組合せの結果生ずる多くの物理的・化学的現象を或る時は抑え或る時は巧みに利用しなければならない。

従来膠質ダイナマイトは、その成形性をもつばらニトログリセリン～弱縮膠化ゲルに依つて賦与されて来たのであつて、通常の膠質ダイナマイトには必然的に膠化ゲルの最低限界がある。而して其の限界以下に減ぜんとすれば、芳香族ニトロ化合物で成形性を補うのが火薬界の通念である。

我々はかねてよりこの通念と全く異なる考えの下に更にニトログリセリン含有量を引下げ、成形性及び性能を満足せしむべき方法を研究中であつたが、此処に低ニトログリセリン膠質ダイナマイトの一形態を創製し得たので報告する。

II 本ダイナマイト形態の特徴

我々の此の研究過程で確立した新知見は水の利用にかかるものである。水は活用の手段に依つては、爆薬殊にダイナマイト類に対し、実に有益な役割を果すものであり、特に低ニトログリセリン膠質ダイナマイト製造に当り何人も当面すべき幾多の困難を解決する特質を備えている。更に適当な成形補助剤を併せ用いる時は一層その特徴を発揮し得るものである。我々は、之を竹ダイナマイトと命名したが、低ニトロ膠質ダイナマイト創製に当り当面する問題とは、

- (1) 成形性
- (2) 爆発性能
- (3) 爆発後ガス (多くの成形補助剤は酸素負)
- (4) 貯蔵性 (一般的成形補助剤の量に依つては固化は敏感となる)

等があり、更に使用物質の価格の問題がある。

1. 含水ダイナマイトの成形性

我々の着想は上記5つの問題のいずれが柱体的となつて生れたものかは確然と言ひ切る事は出来ぬ。然し強いて言えば(1)及び(4)に発する。

一般に膠質ダイナマイトは良好な可塑性、弾性を有する膠質物質でなければならぬから、その力学的性状の表現方法は種々の方法がある。中でも現在比較的合理的と思われるのは、Herschelt・Bulkley 式の $D = \psi(\sigma - f)^n$ に於ける三つのパラメーター、流動度 ψ 、降伏直 f 、歪力指数 n の決定法で、測定は一つの円筒形試料に荷重 σ をかけ、その高さ H の減少を時間と共に追跡する。此の $H-t$ 図より $\log H \sim \log dH/dt$ 図を求めれば、実験前期はある傾きを持ち又実験後期では水平に、二つの折れた直線を得る。之は実験前期に於いては、 $dH/dt = aH^b$ を満足し、常数 a, b は夫々 ψ, n を含み、又実験後半期直線の高さから f を求め得る。此の方法は Scott & Houwink の手法¹⁾として知られている所である。(図1, 2, 参照)

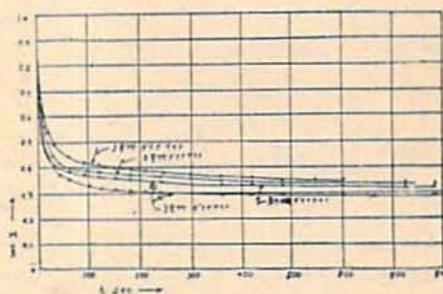


図1 試料の $H-t$ 曲線

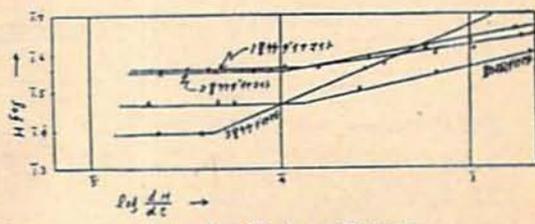


図2 $\log H \sim \log dH/dt$ 図

ψ は変形のし易さであり、 f は所謂降伏値で之は粉状物を増加するにつれ大となる。

従来の膠質ダイナマイトは一にニトログリセリン～弱綿ゲルに依り成形性を与えられたものであるが、今ニトログリセリンゲル量を減じて行けば、順次 f を増し硬く、且又ねばりに乏しくもろくなり遂には全く成形不能に陥るに至る、又充分に N/G ゲルを有する時は、そのヤング率は圧密加圧により影響される事少いが、通常の組成分では N/G ゲル35%から、此の加圧依存性が生じ始め、上記方法或いは $D-S$ 曲線から見れば大体30%が良好なるものの限界であると考え得る。恐らくダイナマイト製造者は N/G 30%の新桐ダイナマイトに於てすら、間々成形困難を感じる事と思うが、製造条件の完全な管理不可能なる現在、現行の組成分で N/G を30%以下にすれば忽ち困惑するであろう。その時は必ず N/G ゲルと類似した物質を加えて此の限界量に達せしめる事が必要である。

かくして用いる物質の如何を問わず低ニトロ膠質ダイナマイトを得んとすれば、前掲の式に於いて f を小にして抵抗を減じ、更に $\eta = (1/\psi)$ を大にして粘りを与える必要がある。従来無意識に行われていた低ニトロ化もかく考えれば必ず此の二つの意識は設計者に作用していた筈であろう。此の二つの目的の爲には次の如き物質が効果がある。

f に効果を及ぼす物質	η に効果を及ぼす物質
水	コンニャク
油	合成樹脂
有機溶剤	C.M.C.
ニトロ化合物	各種澱粉
各種膠化剤	

f は粉状物質の存在に依つて著しく増大するものであり、此れを減ずるには用いた物質と粉状物質の親和性を考究する必要がある。なぜならばかかる物質は例えて言えばボールベアリングに注油する如き役目をするものである。従つて中でも多くの水溶性無機物質を含むべきダイナマイトにあつて、水が実に卓越した効果を与える事はうなづけよう。

両者の効果としては、 f の方が優勢であるが、又 η に効果を及ぼす物質もかなり大切である。ニトログリセリンゲルについてその成形能特に粒子の接着性について考えるに緩和時間の大小に依るべき η のもの値もさる事ながら構造性に起因する弾性も与つて力あり、その弾性の本質はエネルギー弾性であつて、歪力に依つて起る内部エネルギーの増加を伴ひ、更にその構造性に基くエントロピーの増加をも示すものである。

即ち或る物質が粉状物質を捏和成形により、とりまとめ薬となすには、その成形剤の持つ適度の構造性が捏和成形時に歪力に依り一旦乱され、後直ちに之が元の構造に復元する事が必要である。従つてかかる知見の下に考え得る多くの物質、特に水により構造性を発揮すべき物質が研究された。水を以つて溶解せしめたコンニャクゲル等は、誠に程良い成形能を有するものである。(特許公報公告、昭26、12、14；出願昭25、5、25、特許番号第1938号)

かくして此のダイナマイト完成品についての ψ , η , f , n , を測定すれば次表の如く、 N/G 10~15%なる低ニトロダイナマイトでも充分膠質ダイナマイトの性状をそなえ得る。

2. 開放下に安全なる爆薬の一形態

表1 竹ダイナマイト組成表

薬種	N/G ゲル %	酸素供給体 %	可燃剤 %	成形補助剤	
				f 効果剤 %	η 効果剤 %
新桐ダイナマイト	29~33	58~66	4~10	-	-
1号竹ダイナマイト	21~25	60~68	2~8	2~4	0.5~1.0
2号竹ダイナマイト	17~21	63~71	2~8	2~4	0.8~1.2
3号竹ダイナマイト	12~16	66~74	2~8	3~5	1.0~1.5

表2 力学的性状を決定するパラメーター

薬種	測定荷重 (kg)	n	f (Rhes)	η (Poise)	f (dyne/cm ²)
新桐ダイナマイト	1.0	3.0	5.70×10^{-24}	1.75×10^{23}	1.68×10^5
1号竹ダイナマイト	1.0	3.7	8.85×10^{-26}	1.13×10^{28}	6.55×10^5
2号竹ダイナマイト	1.0	3.4	9.80×10^{-27}	1.02×10^{26}	6.65×10^5
3号竹ダイナマイト	1.0	1.0	1.0×10^{-12}	9.99×10^{11}	6.65×10^4

工業爆薬はその運搬取扱に於いては、極めて安全なるも、一旦之が密閉下の使用条件に至れば遺憾なくその威力を発揮するを理想とし、かかる形態の工業爆薬を得る事は永く火薬人の念願する所であつた。

従つて我々は従来の如く通常雷管で点爆し得る形態の他に開放中では全く爆発せしめ得ぬ形態のものを考えた。之は割合多量の水を有しているが、かかる爆薬に必要な鈍感剤としては、開放下に於いては、きわめて鈍感ならしめるが、密閉中の爆轟にあつてはあまり爆轟伝達の抵抗にならぬものが望ましく、水は此の点最も優れた鈍感剤たり得る。即ち開放状態の如く爆発に際しエネルギーの損耗大で爆轟反応層から末反応層へ伝達するエネルギーが比較的小なる場合にあつては、ある量以上に存在する水の吸熱効果は相当影響し為に爆発を中断せしめるが、密閉中の高温、高压、高爆速下にあつては、水は爆轟伝達には、さほど妨げとはならぬ如くである。

かかる考えの下に得られた形態をB型とすれば之は開放下にあつては強烈なる衝撃にも耐え、例えば雷管十本をそえても点爆する事は無い。(図3)

此の組成は表3に示す。

N/Gゲル	酸素供給体	可燃剤	コンニャクゲル
21~25	57~65	3~7	7~10

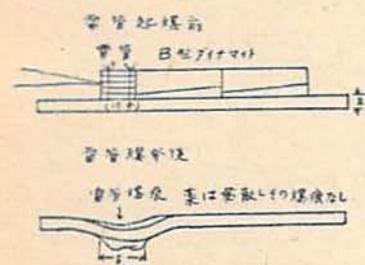


図3 B型ダイナマイトの雷管10本による感度試験
%, 木粉澱粉ナフタリン等の可燃剤5, γ 効果剤0.7以下, 硝安を水と変えた系列について42mm及び27mm鉄管中で8号雷管を用い点爆位置から40cmの処でドートリッシュ法で爆速を測定すれば図4の(イ)及び(ロ)となる。此の時比重は水の増加と共にやや低下し水0%に於いて1.51, 水7%

3. 水含有量と爆速との関係
水含有量比較的小さい場合については例えば, N/G22

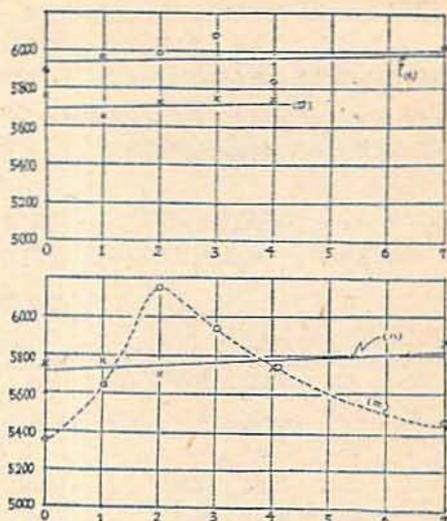


図4 水の含有による爆速変化
(イ) 42mm鉄管内
(ロ) 27mm鉄管内
(ハ) 硝安と水との置換の場合
(ニ) 水を変化するも酸素価を一定とする場合

で1.47g/ccであつた。

更に N/G 18%, 可燃剤 5.1%, γ 効果剤 1.0% の場合も同様の測定条件で図4の(ハ)である。然し以上は硝安~水を変化せしめたもので γ 効果剤は一定であるため薬質はきわめて大きく変化して居り水2%以下は硬きにすぎ水4%以上は軟きにすぎ殆ど実用性は無い。そこで γ 効果剤は若干の f 低下効果もあるので之を水の含有量に応じて変化せしめて薬質の硬化又は軟化を救ひ且、可燃剤を加減して、酸素価を一定(+2.0)としてなるべく実用に近い設計を行うと水の増加によ

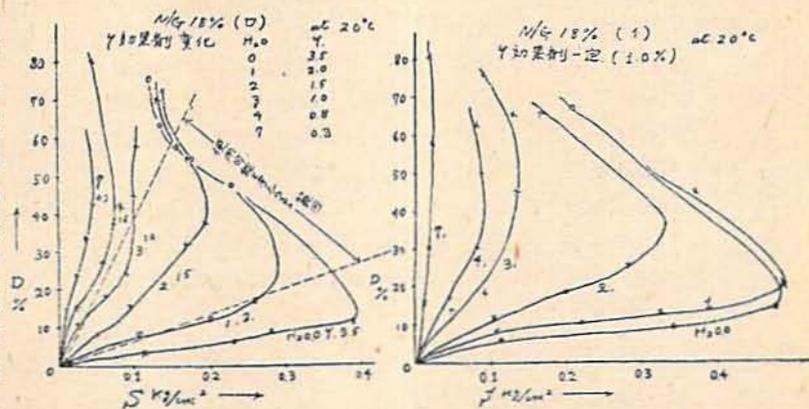


図5 爆速測定試料のD-S曲線

つて爆速は始め上昇し水を更に増せば低下すること図4の(=)に示す如くである。之は水より η 効果剤の方が爆速への影響大なる事を物語るのであろう。尙B型ではコンニャクゲルを使用するため其の特性から此等のA型と異なり極めて鈍感な爆相を呈することは前に述べた通りである。

此のN/G 18%の η 効果剤を一定とし水~硝安変化のみの薬質を図5(イ)の歪~歪力(D~S)曲線に示

し、 η 効果剤をも変化させてなるべく実用に近からしめたものを同図(ロ)に示しておく。

結局水がダイナマイトの爆速に及ぼす影響については更に厳密な理論的及び実験的研究を必要とする。今その断定は此処にはばかるが少くとも或量以下の水の含有は爆速を低下させる因子とならないと言つて差支えあるまい。爆速測定値は次に示しておく。

表4 爆速測定値(42mm鉄管使用)

N/G 22%				18%				18%				
水%	1回	2回	平均	水%	1回	2回	平均	η 効果剤%	水%	1回	2回	平均
0	5930	5840	5885	0	5765	5765	5765	3.5	0	5196	5532	5364
1	6260	5690	5975	1	5914	5622	5768	2.0	1	5622	5622	5622
2	6150	5840	5995	2	5863	5532	5697	1.5	2	6017	6017	6017
3	6040	6150	6095	3	6236	6017	6184	1.0	3	5913	5913	5913
4	5930	5730	5830	4	5764	5716	5740	0.8	4	5716	5716	5716
7	6150	5930	6040	7	5863	5914	5880	0.3	7	5276	5622	5449

かくして含水ダイナマイトの型態は次の如くなる。

A型、従来と同じく開放下で雷管を用いて点爆し得るもの。

B型、開放中では爆発せずに安全であるが密閉下に

至り始めて爆発し得るもの。

III 爆発性能

竹ダイナマイトの性能は表5の如くである。

表5 竹ダイナマイトの爆発性能

	1号竹ダイ ナマイト	2号竹ダイ ナマイト	3号竹ダイ ナマイト	B型竹ダイ ナマイト	新桐ダイナ マイト
爆発熱(kcal/kg)	966	923	874	951	985
発生ガス量(L/kg)	861	875	888	848	842
1) 爆発温度(°C)	2450	2320	2200	2360	2540
火薬力(l-kg/cm ²)	8863	8581	8287	8438	9294
2) 爆速(m/s)	6500	6000	5500	6300	6500
鉛塊拡大値(cc)	410	400	380	341	410
弾道振子(mm)	83	81	79	79.8	84
3) 落錠(cm)	33	50以上	50以上	60以上	27
耐熱(分)	44	60以上	60以上	51	20
仮比重(g/cc)	1.49	1.49	1.49	1.50	1.42
4) 後ガス分析結果					
CO(l/kg)	0.85	1.29	2.7	3.01	2.8
NO ₂ (l/kg)	1.58	2.05	0.13	1.75	4.40

註 1) 比熱は村田平均比熱式(工火協誌 9.65(昭23))を用う。

2) 爆速は内径42mm厚さ4mmの鉄管内にて測定す。

3) 落錠の重さ5kg

特に猛度及び殉爆は特殊の方法に依り評価を行つて見たので更に項を改めて述べることにする。

(1) 猛度

表5に示す様にこれらのダイナマイトの静的な力は、新桐ダイナマイトに比しやや低下するが動的性能については割合に低下は少い。猛度の評価には Hess

又は Kast の猛度測定法が広く採用されている。之の評価値は純然たる猛度の概念のみでなく若干は静的な威力も働いていると考えられ、実際の評価には却つて良いかも知れないが、何分にも薬量少き事と、爆薬の周囲は必ずしも満足すべき密閉強度下にあるとは考えられない。

そこで我々は図6の如く内径42mm、肉厚4mm鉄管に径38mm、長さ140mmの鉛柱を中央部に入れ、その両側に薬300gを装填し、導爆線を以つて斉発せしめ、鉛柱の形状の変化、及び圧縮量を求めた⁷⁾。

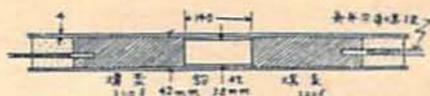


図6 密閉内猛度測定法

此の時の鉛柱圧縮は如何なる機構により生ずるかは未だ明らかでないが、矢張り動的な変形に附随して若干静的な威力も与つているものと想像する。然し今の所、兩者の確然たる區別はつかぬ故、Hess にならぬ鉛柱圧縮量を猛度と評価する。

表6 鉄管内猛度

薬種	新洞ダイ ナマイト	紫カーリ ット	桂ダイナ マイト	1号竹ダイ ナマイト	2号竹ダイ ナマイト	3号竹ダイ ナマイト	B型ダイ ナマイト
鉛柱圧縮量 mm	94	68	57	88	81	71	85

但し、B型は新洞ダイナマイトを100g伝爆薬とする。従つて当ダイナマイトは200gである。

(2) 殉爆

殉爆に於いても地上開放で使用する時はともかく多くの工業爆薬は密閉下で使用される故に、また爆薬の爆発条件は密閉の度合に依つて大きく変化するものであるから、徒らに地上開放の試験のみにとらわれず、進んで使用条件下で試験する事が望ましい。依つて数種の工業爆薬について鉄管内の試験を行った結果は図7の如くである。方法は内径42mm鉄管の一端を粘土填塞しそれに接して第2薬包を位置せしめ、適当距離を置いて第1薬包を置く。第1薬包側は填塞しない。測定は5倍単位、3発決定で行つたものである。開放中に於いては点爆しないB型に於いても優に35倍の感度を示す。但し此の場合は第1薬包は新洞ダイナマイトを使用した。

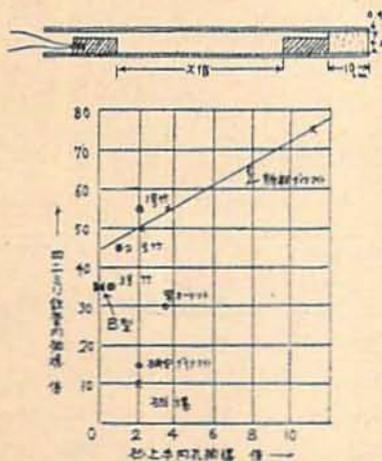


図7 各種爆薬の密閉内殉爆

(3) 爆発後ガス

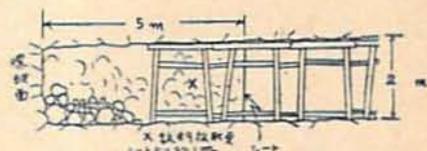


図8 中洲実験坑道図

実際に実験坑道に於て岩石破裂を行い、後ガス採取後分析した結果は性能表の如く良好である。即ち坑道内で爆発直後切羽面より5mの地点をシートにて遮断し2分後にガラス製採取器にスプレイで採取し、COは酸化コーフ法、NO₂はKNO₃としGriesz 試薬による比色定量を行う⁹⁾。

水は工夫すれば必ずしも後ガスを不良にせず、むしろ良好な結果をもたらす希望がある。

IV 貯蔵性

含水ダイナマイトの爆発性能の経年低下はあまりない様である。その端的な一例として特に水含有量の多いB型について2年経過後耐熱性状及び鉄管内殉爆等は変化していない。その耐熱は51~52分、鉄管内殉爆は35倍、又雷管10本を以つて点爆し得ぬ事、もとの通りであつた。

又冬期凍結後品質に変化を来す事があつてはならないが、之等各ダイナマイトを-14°Cに48時間放置し完全に凍結せしめた後、室温に放置し元にもどした時は、全く凍結前と同一の薬状を示し性能亦変化しなかつた。但し此の時の試料はどれも難凍製品ではない。

更に貯蔵性に関連した問題に固化の問題がある。従

来硝安を含むダイナマイトは、しばしば固化を起す事

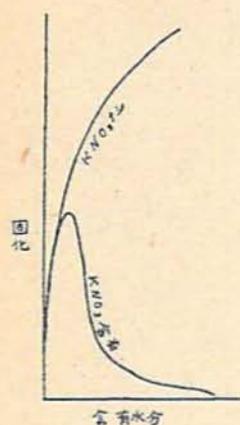


図9 固化に含有水分曲線の形

が一つの欠点とされている。固化は一般に硝安の含有水分に比例して、又貯蔵薬温が32.5°C硝安転移点を境として上昇の過程、即ちⅣ→Ⅲに起るものである。従つてその転移点を通常取扱う温度以下に引き下げて防止する方法として硝石、硝安の共晶物を用いる事が認められている¹⁰⁾。

然し共晶ならず混合のみの場合、水がある量以上存在すれば却つて固化を防止する知見を得た。即ち硝

安を含むダイナマイトの固化は先ず含有水分を少く管

理する事に依つて救われる。然し又適量の水を硝石、硝安混合物に存在せしめれば、かえつて固化を防止する。此の場合の固化は水が固化を引き起す一面と、水が硝石の効果をもたらしめる一面と此の二因子の拮抗に依つて決定される。

即ち固化～水分図は図9の如く適量以上の硝石を混合物として有する時は水分の比較的少い部分に頂をもつ山形の曲線となり、水量増加すれば遂に固化は全く消滅するに至る。

V 実用試験結果

竹ダイナマイトは各地鉱山に於いて実用試験を行つたが、その一例を次に示す。

(1) A型各ダイナマイト

イ、日立鉱業所に於ける1号～3号竹ダイナマイトの実用試験結果は次の通りである。

表7 日立日立鉱業所に於ける実用試験

場 所	岩 質	第2本折450m切替坑道		第4径目0m切替坑道		
		絹雲母片岩		硅質黒雲母片岩		
薬 種		3号竹ダイ ナマイト	新 桐 ダイ ナマイト	1号竹ダイ ナマイト	2号竹ダイ ナマイト	新 桐 ダイ ナマイト
装 薬 量	kg	6,188	6,000	5,963	5,963	6,250
穿 孔 数	本	13	13	12	12	12
穿 孔 長	m	0.8	0.85	0.82	0.77	0.84
掘 進 長	m	0.9	0.80	0.90	0.80	0.85
掘 進 率	%	112	94	109	105	101
加 谷 大 小						
長 さ × 巾	m ²	1.8×2.2	1.80×2.2	1.99×22.5	1.85×2.25	1.65×2.10
掘 進 体 積	m ³	3.56	3.18	3.62	3.35	2.95
m ³ 当り火薬量	kg/m ³	1.73	1.88	1.64	1.78	2.12
ton 当り火薬量	g/ton	667	720	630	685	816
m 当り火薬量	kg/m	6.9	7.5	6.6	7.45	7.35

ロ、太平鉱業生野鉱山に於ける実用試験即

表8 大平鉱業株式会社 生野鉱業所

場 所	薬 種	5L金盛S押 (中硬)		9L14号S押 硬 (しわい)		
		1号竹ダイ ナマイト	1号竹ダイ ナマイト	2号竹ダイ ナマイト	3号竹ダイ ナマイト	3号竹ダイ ナマイト
薬 量	kg	9.1125(81本)	9.0(80本)	11.25(100本)	11.25(100本)	11.25(100本)
孔 数	本	18	18	20	21	21
孔 長	m	1.3	1.3	1.4	1.3	1.4
掘 進 長	m	1.3	1.3	1.4	1.2	1.2
1m 当り火薬量	kg/m	7.01	6.92	8.65	9.37	9.37
従来使用薬量	kg	新桐20, 柱80 計100		新桐20, 柱95 計 115		

即ち竹ダイナマイトは金属鉱山用としての充分の性能を有する。

(2) B型竹ダイナマイト

古河鉱業久根鉱山に於ける試験結果を示す。

表9 古河、久根鉱山に於ける実用試験

場所	通洞地並 E160m 切上			
薬種	新桐	カーリット, 新桐	B竹, 新桐	B竹, 新桐
薬量本	45	30.20	37.18	30.28
掘進長 m	2.84	3.21	3.39	3.15
1m当り薬量 kg/m	1.785	1.751	1.824	1.738

尙雷管10本に依る点爆試験の結果爆発せず、後ガスは上記いづれも刺戟殆どなく良好であった。

VI 総括

以上を要約すれば

- (1) 此の研究過程で確立した知見は低ニトロ膠質ダイナマイト製造に於ける水の利用にかかるものであつて此のダイナマイトを竹ダイナマイトと命名した。
- (2) 水は膠質ダイナマイトの成形を助けることを明かにした。
- (3) 水は或程度の含有量までは爆速を低下せしめることはなく、適当な条件では却つて爆速を高める。
- (4) 爆発に際しての水の特殊性を利用し開放下に於いては極めて安全なるダイナマイトの一形態を創製し得た。
- (5) 爆発性能、特に猛度及び殉爆を鉄管内爆発条件の下に他種爆薬と比較した。
- (6) 発破の後ガスは水の利用に依り却つて良好となる希望を有する。
- (7) 貯蔵性について経年、及び凍結による変化がな

いことを明かにした。

(8) 固化に対する水の効果について論じた。

之を要するに含水低ニトロ膠質ダイナマイト(竹ダイナマイト)の着想及び研究経過の大要を報告した次第であるが本ダイナマイトは金属鉱山及び土木工事等に充分使用可能であると信ずる。

尙本研究に要した経費の一部は通商産業省昭和27年度応用研究試験補助金の援助に依つたことを記し謝意を表す。(通商産業省指令27工技第373号、昭和27年7月21日附)。又実用試験を快諾された各鉱山の方々並に本研究を指導又は協力せられた日本油脂株式会社松室取締役及び其の他の人々に感謝する。

文 献

- 1) Ph. Naoum; Nitroglycerine and Nitroglycerine Explosives 333 (1923)
- 2) W. H. Herschell u. R. Bulkley; Koll. Z. 39 291 (1926)
J. R. Scott; Trans. Ind. Rub. Inst 7 No. 2 (1931)
- 3) R. Houwink; Phys. Eigenschaften und Feinbau von Natur-und Kunstharzen 18—24 (Leipzig, 1934)
- 4) 桜井武尙; 未発表
- 5) 桜井武尙; 火協誌 13巻4号(昭27)
- 6) 特許第193, 818号含水ニトロ膠質爆薬の製造法(出願昭25, 5, 25. 公告昭26, 12, 14)
- 7) 桜井武尙; 火協誌 13巻3号(昭27)
- 8) 村田勉, 山本昂二; 火協誌 12巻1号(昭26)
- 9) 桜井武尙; 火協誌 12巻2号(昭26)
- 10) A. N. Campbell and A. J. R. Campbell; Can. J. Res. 25 B 90—100 (1947)