

延時薬に関する研究 (第1報)

鉛丹—珪素系延時薬の燃焼機構について (1)

(昭和29年10月2日受理)

若 園 吉 一

(京大工学部鉱山学教室)

I 緒 言

ミリ秒用雷管に使用される延時薬は鉛丹—珪素系のもを主成分としており、その燃焼反応は鉛丹中の酸素が Silicate の生成を行うところのテルミット反応(酸化還元反応)である。この反応は通常「無ガス」といわれているが、空気中で燃焼させた場合は煙及びガスを発生する。又空気中の酸素が反応に影響することも考えられる。従つて開放状態で燃焼させた場合と密閉状態で燃焼させた場合とでは、燃焼速度(燃焼秒時)が当然異つてくる。現在その測定法としては、鉄板上の細溝に延時薬を圧漬して大気中で燃焼せしめその速度を直接測定するか¹⁾、又は延時薬を装填した電気雷管を爆発させオシログラフにより間接に延時薬の燃焼秒時を測定する方法がある。筆者は密閉状態にして延時薬を燃焼させ火焔の伝播より燃焼秒時を直接測定し、併せてその燃焼機構を明らかにせんとした。

II 試料及び実験装置

1. 試 料

固体間の燃焼においては、各固体の純度、粒度等が燃焼秒時、燃焼温度を支配する重要な因子であるので、鉛丹及び珪素について純度が高く且粒度が小さくその分布範囲の狭いものを選び、いづれの実験にも同一のものを使用した。

(i) 純 度

① 鉛丹 Pb_3O_4

市販の鉛丹は常に Fe, Mg, Al, Ca, Cu, Si などの不純物を含むが、メルク製分析用鉛丹は分光分析の結果 Pb のみで他の不純物は認められなかった。X-ray 分析の結果は不純物として数%の PbO が確認されたが、他の鉛の化合物は認められなかった。又化学分析を行った結果、 Pb_3O_4 95.7%, PbO 4.1% であつた。

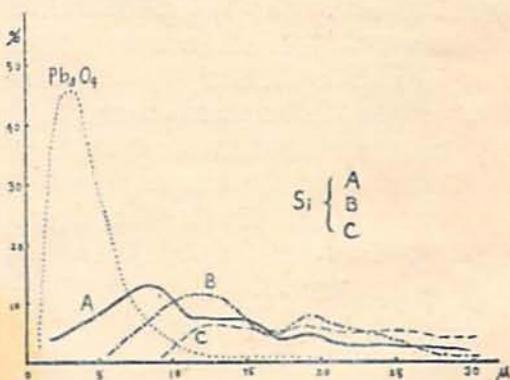
② 珪素 Si

純珪素の製法は多くの人によつて示されているが²⁾、今回は Tucker の方法³⁾で珪素鉄(Si 90.6%, Fe

3.9%, Al 3.5%, Ca, Mg, Mn) より精製した。得られた珪素について分光分析を行った結果は Al の痕跡が不純物として確認されたのみで、化学分析によれば Si 99.6% であつた。

(ii) 粒 度

鉛丹及び珪素の粒度分布は水波・荒川式自動粒度測定器⁴⁾を使用して測定した。分散剤は 0.2% メタ磷酸ソーダ水溶液である。結果を第1図に示した。



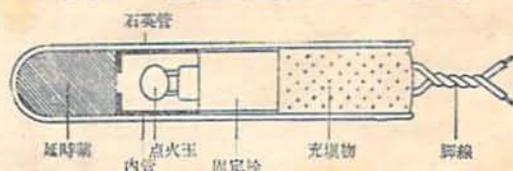
第 1 図

鉛丹は 2~4 μ 附近に Peak がありよく揃つていますが、珪素 A は粉碎、風篩したにも拘らず Peak は低く分布範囲が広い。(B, C については後述)

以上の鉛丹及び珪素 A (粒度による影響の場合を除きすべて之を使用した) を種々の割合に混合して延時薬とした。

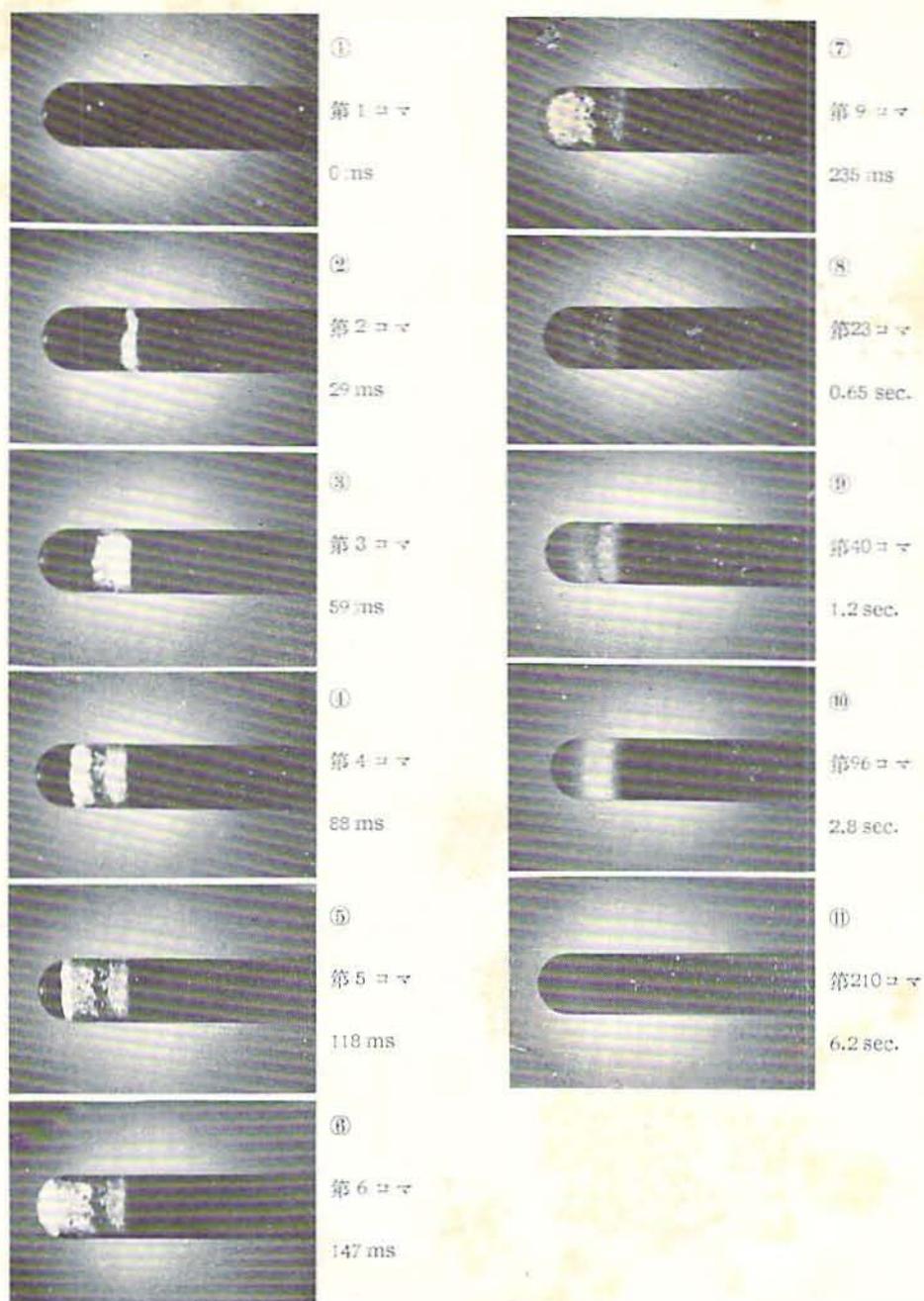
2. 実験装置

第2図の如く一端を封じた内径 6mm の透明石英ガラス管を用い、延時薬を直挿式で圧漬(圧漬圧力: 1.8

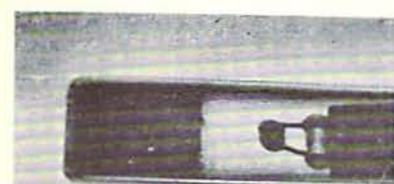


第 2 図

写真第一 (34コマ/秒)



写真第二 (45コマ/秒)



①

第1コマ

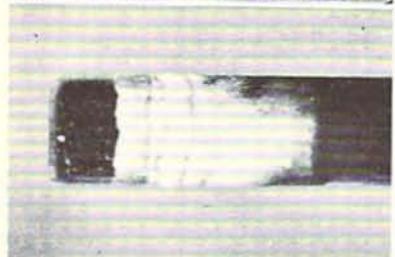
0 ms



②

第2コマ

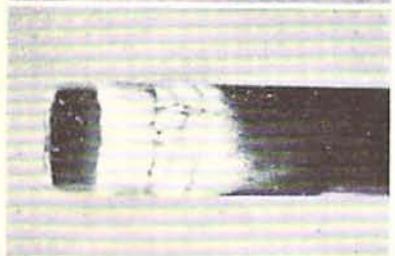
22 ms



③

第3コマ

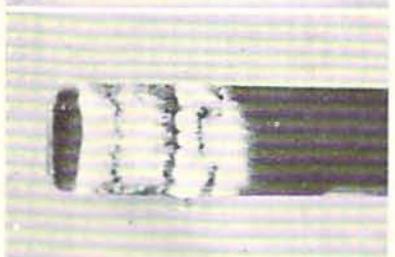
44 ms



④

第4コマ

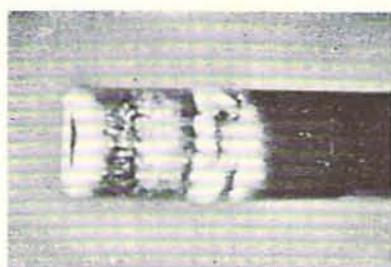
67 ms



⑤

第6コマ

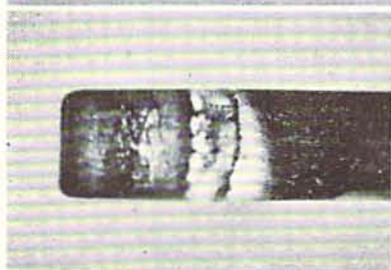
111 ms



⑥

第8コマ

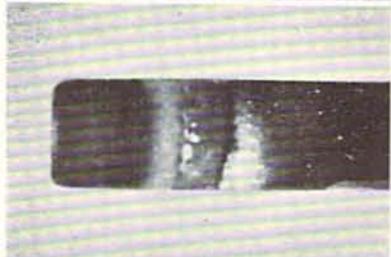
155 ms



⑦

第18コマ

377 ms



⑧

第64コマ

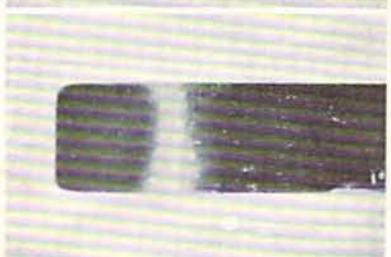
1.4 sec



⑨

第81コマ

1.8 sec.



⑩

第140コマ

3.1 sec.

kg/mm²)した後、延時薬押え、二層点火玉を挿入して密閉状態とした。

この石英管を30~50cm離れた距離で16mm常速撮影機により撮影した。(30~50コマ/秒)なお撮影は明視野で行った。

III 実 験

1. 後 燃 焼

鉛丹：珪素，70：30の配合で延時薬をつくり，その薬量1gを使用した場合の燃焼状況を撮影した結果が写真第一である。(撮影速度：34コマ/秒)

写真①は延時薬着火の直前でこの時間附近で点火玉の燃焼が開始されると考えられるが，内管があるので確認出来ない。これを第1コマ，0 millisecond (以下msと略す)とする。②は第2コマ(29ms)で燃焼層がガラス管面に始めて現れた時の写真である。③(第3コマ，59ms)，④(第4コマ，88ms)，⑤(第5コマ，118ms)と燃焼層が前進し，⑥(第6コマ，147ms)ではガラス管先端部に到達している。起爆薬があればここで爆発する。なお燃焼面は凹凸があり固体反応の不均一性を示している。⑦(第9コマ，235ms)では燃焼が衰え始め，⑧(第23コマ，0.65sec)では先端部は消えているが着火点附近より徐々に再び燃焼を始めている。この燃焼は次第に盛んになり⑨(第40コマ，1.2sec)，⑩(第96コマ，2.8sec)附近に至り最大となり以後は徐々に衰えて⑪(第210コマ，6.2sec)を経て消滅する。

以上の如くこの燃焼は二段階に分かれ，夫々の燃焼秒時(発光時間)は写真より測定すれば0.15秒と6.5秒であつて後の燃焼がはるかに長い。このように密閉管中の鉛丹-珪素系の燃焼は二つの燃焼過程をたどることが認められた。前者を主燃焼，後者を後燃焼と区別し，それらの光輝を main glow, after glow と仮に称することにした。

次に条件を種々に変えた場合の燃焼状況について検討を加えた。

2. 薬量変化による影響

次に薬量0.5g, 1.5gの場合について夫々燃焼秒時を測定した。その結果を第1表に示す。

薬量(g)	main glow (sec.)	after glow (sec.)
0.5	0.08	5.4
1.0	0.15	6.5
1.5	0.26	12.0

薬量が多いと後燃焼の時間は長く，その glow は薬量の少い場合に比較して明るい。

常速撮影による燃焼秒時の測定法はオッシュログラフによる方法に比べて精度が低い，延時薬の燃焼過程を観測出来る利点がある。なお高速度撮影を行えば更に詳細に観察出来るであろう。

3. 粒度による影響

延時薬の粒度が after glow に及ぼす影響を検べた。鉛丹は一定にして珪素の粒度を変えた。即ち第1図に示すような度粒分布の A, B, C 三種の珪素を使用し，夫々鉛丹：珪素，70：30の割合の延時薬をつくり試料とした。(薬量：1.0g)結果は第2表の通りである。

第2表

Si	main glow (sec.)	after glow (sec.)
A	0.16	5.3
B	0.27	6.0
C	0.38	8.0

粒度の小さいもの程主燃焼及び後燃焼の秒時は短い。又 after glow は粒度の大きいもの程明るい。即ち後燃焼の温度が高いことを意味している。

4. 内管(延時薬押え)の影響

内管を挿入しない場合の燃焼は写真第二の如きものである。(撮影速度：45コマ/秒，他の条件は1の実験と同じ)写真②で点火玉により着火した延時薬の主燃焼は内管を挿入した場合の如く(写真第一参照)一つの燃焼層となつて進むことなく，③，④，⑤，⑥のように数層の燃焼層が発生している。後燃焼は写真⑧，⑨，⑩で明らかに発生しているが，その glow は内管のある場合に比較して弱い。このように内管のない場合は延時薬の主燃焼と後燃焼の区別がはつきりしない。これは圧縮された延時薬が燃焼しながら後方の空間部(点火玉薬室)へ膨脹する故，粉体間に空気が入り燃焼が促進されて主燃焼層の後方に燃焼層となつて現われ，後燃焼の際には内管を付した場合よりも更に反応が進んでいるからである。

以上の如く延時薬の膨脹が燃焼に及ぼす影響が大きく，又実用上も内管を使用しているので，本実験では常に内管を挿入することを建前とした。

5. 配合比による影響

粒度を一定にして配合比を変えた場合の燃焼秒時は第3表のようなものである。(薬量：1.0g)

主燃焼は鉛丹の多いもの程，燃焼秒時が短く，燃焼温度も高い。50：50の場合には after glow が暗い。90：10(珪素粒度Aの場合)では爆燃して撮影出来ないで，粒度の大きい珪素Cを使用して70：30(珪素

第3表

Pb ₃ O ₄ : Si 配合比	Si 粒度	main glow (sec.)	after glow (sec.)
50:50	A	0.44	2.2
70:30	A	0.16	5.3
90:10	A	爆燃	—
70:30	C	0.38	6.0
90:10	C	0.22	7.4

Cの場合)と比較した。これにより後燃焼も主燃焼と同様に鉛丹の多い程、秒時は短く温度も高いことが明らかとなった。

6. 着火方法の影響

点火玉によらず白金線のみで延時薬に着火させた場合の燃焼秒時を測定した。点火玉を用いた場合と比較すると第4表の如きものである。(条件は1の実験と同一)

第4表

点火玉	main glow (sec.)	after glow (sec.)
有	0.16	6.2
無(白金線)	0.24	7.9

白金線だけの場合は点火エネルギーが少ないため主燃焼の秒時は短く再燃焼の秒時は長い。

7. 水中で燃焼させた場合

延時薬を被覆した石英管を水中で燃焼させると主燃焼のみで、後燃焼は管壁では認められない。

8. 添加物の影響

べんがら Fe₂O₃、硫酸カリ K₂SO₄ のような第三成分の添加による影響を測定した。延時薬 (Pb₃O₄ 70: Si 30) に Fe₂O₃、K₂SO₄ を夫々 10% 外割添加した場合の結果は第5表の如きものである。(薬量; 1.0g) [Fe₂O₃ は延時薬の第三成分として K₂SO₄ は火薬の消焰剤として使用されていた。]

第5表

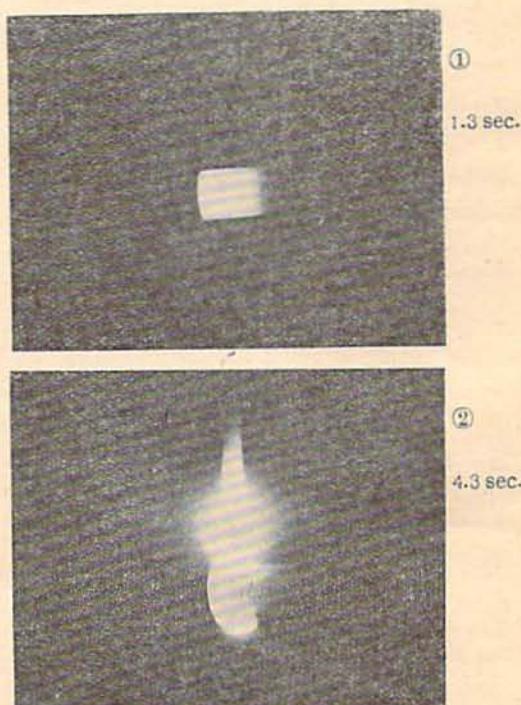
添加物	main glow (sec.)	after glow (sec.)
なし	0.17	6.6
Fe ₂ O ₃	0.29	5.3
K ₂ SO ₄	0.24	4.4

Fe₂O₃、K₂SO₄ を添加した場合は添加しないものに比べて主燃焼の秒時が長いが後燃焼の秒時は短い。又、K₂SO₄ の場合は main glow, after glow 共に明るく従って高温度と考えられ、その後燃焼は熔融状態となつて反応しているためガラス管下部に凝集して after glow を発生している。

9. 鋼管体内における燃焼

石英ガラス管の代りに鋼管体を使用し、1の実験と同様にして延時薬を燃焼させた。その結果、電流を通じて約1.2~1.4秒後、写真第三①の如く鋼管体が赤熱されて、内部圧力のため先端附近が破れ(通電後約2.0~2.5秒)そこより焰が噴出し3~4秒間(通電後5.0~6.5秒)写真②の如く焰となつて燃焼していることが認められた。鋼管体の破れた箇所が大きければ噴出した焰は大きくて早く消えるが、鋼管体の破れが小さい場合は焰は細く噴出時間は長い。鋼管体が赤熱されるのは1.4秒後であるから明らかに後燃焼によるものであり、また破れた箇所から発焰するのは後燃焼が進行中空気に接触し酸素の供給を受けて反応が進むためである。

写真第三



IV 考 察

以上の実験より密閉状態では鉛丹-珪素系の延時薬の反応は薬量、粒度、配合比、着火方法等によつて多少の差異はあるが、主燃焼と後燃焼の二つの燃焼過程が存在することが認められる。

主燃焼のみならず後燃焼を発生することについては、Lewis Elbe⁷⁾ は密閉管中の気体の燃焼反応においては着火点附近で再発光している現象を認めている。また後藤教授⁸⁾ は気体の燃焼および爆発反応にお

いては不均一反応を行うことを理論づけている。(不均一連鎖機構) また日野博士¹⁰⁾によれば爆薬の爆轟は均一に行われるものでなく、活性化された分子が先に爆轟するものであり、これを選択爆轟と呼んでいる。以上の如く気体においても不均一反応が起ることが認められ、また固体の爆轟においてさえも反応が均一でない事から鉛丹一連素の如き不均一な粉体の酸化還元反応による燃焼は当然不均一であると考えられる。従って各粉体間の反応に遅延があり、そのため後燃焼を起すものである。更に温度測定等の方法により検討を加える予定である。

ミリ秒管が瞬発雷管に比較してメタンに着火しやすいのは、延時薬の燃焼によることは勿論であるが、延時薬の燃焼が雷管内で完了して若熱体が飛散するのではなく、既に述べた如く石英管中で後燃焼を行うこと及び銅管体における発現現象等から推定して、主燃焼層により起爆薬が爆発し、その時飛散した残渣が空気中で酸素の供給を受けて更に激しく燃焼するためこれがメタンに着火するものと考えられる。なお配合比によつて燃焼温度が異なること、水中では after glow が発生しないこと、第三成分の添加による後燃焼秒時の変動などは、after glow の発生を防止出来ることを意味し、ひいてはメタン着火を阻止する可能性を示唆している。

V 結 論

鉛丹一連素系の延時薬を密閉状態にしてその燃焼状況を常速撮影した結果、この延時薬の燃焼には主燃焼と後燃焼 (これらの光輝を夫々 main glow, after

glow という) の二段階があることが明らかとなった。ミリ秒管において主燃焼は主として雷管中の起爆薬を爆発させる燃焼であり、後燃焼はこれが空気中で行われるためにメタン着火をひきおこす有力な原因となるものである。しかしながらこの延時薬に他の適当な成分を添加することによりメタン着火は防止出来るものと思われる。

種々援助を戴いた日本化学工業所長山田正平氏に厚く感謝し、懇篤な指導を賜つた京都大学平松良雄、伊藤一郎両教授に御礼申し上げる。また助言を戴いた東京大学疋田強教授に深謝する。

文 献

- (1) 若木重敏：工火協誌，9，124，(昭24.)
- (2) Anderson & Belz：J. Electrochem. soc. 100，240，(1953)
- (3) Tucker：J. Iron & Steel Inst. 115，412，(1927)
- (4) Litton & Anderson：J. Electrochem. soc. 101，287，(1954)
- (5) 小野，松島：東北大選験研彙報，8，89，(昭27.)
- (6) 水波英二，荒川正文：京大化研報，22，7，(昭27.)
- (7) Lewis & von Elbe：Combustion, and Explosion of Gases, p451 (1951)
- (8) 後藤藤平：化学反応論 (佐々木中二編) 378頁
- (9) 日野熊雄：九州鉱山学会誌，21，294，(昭28.) (昭和27年10月11日工業火薬協会西部支部大会及び昭和29年4月25日工業火薬協会総会にて発表)