

# テルミット反応を利用したポリオキシメチレンの 高速分解と発生ガス圧による破砕方法の研究

福井久明\*, 園田真也\*\*, 永石俊幸\*\*†

\*ロックス・ジャパン 〒101-0032 東京都千代田区岩本2-16-9 大和橋ビル4F  
e-mail: hfukui@mvg.biglobe.ne.jp

\*\*九州産業大学工学部 〒813-8503 福岡市東区松香台2-3-1

†corresponding author: nagaishi@jp.kyusan-u.ac.jp

2005年3月31日 受付 2005年6月10日 受理

## 要旨

高分子体であるポリオキシメチレン (POM) の高速分解より得られるガス圧を利用し、岩盤破砕を行うことを目的とした研究を行った。

テルミット成分がAl+CuO (A組成), Al+CaO<sub>2</sub>組成 (B組成) の異なる二種類のテルミット組成とPOM粉末を各々粉体混合し、粉体中に挿入したニクロム線より12 Aの直流電流を直接印加し瞬時に発生するテルミット反応熱を利用しPOMの高速分解を試みた。

その結果、前者のA組成では120 ms後に1250 kPa, 後者のB組成では180 ms後に1180 kPaのガス圧が観測された。一方、黒色鉱山火薬の粉体へ同様に電流印加を行った結果、120 ms後に1350 kPaの圧力値が観測された。また、発火装置として電気容量10<sup>4</sup> μFを持つ小型ケミカルコンデンサーによる充放電回路を利用し、印加電流を10 A~20 Aにすることで点火可能となった。このため点火装置は20 kg以下の小型化が実現し、初めて実用可能な電撃破砕法を提供することができた。本研究による破砕薬組成で岩盤破砕を行った結果、両者とも良好なる破砕結果がえられたことが確認された。

## 1. 緒言

岩盤破砕において、火薬類のエネルギーを利用しない、所謂無発破工法で掘削する方法として、岩盤を溶かしながら掘削する熔解ドリル法 (Subferrene Method)<sup>1)</sup>、超音波を用いる急速掘削法<sup>2)</sup>等の技術開発が行われている中で、最近高電圧パルスを用いた電気エネルギー利用による破砕方法の研究が報告されており、その一部は実用化の段階となってきた。

電気エネルギー利用方法として (1) 破砕対象物の穿孔内へプローブ (電極棒) 挿入し、岩盤へ直接印加して、絶縁破砕によって破砕する方法<sup>3),4)</sup> (2) 水を穿孔内へ満たしプローブより10~15 kV範囲の高電圧を印加し、それに伴って発生する水の衝撃圧で破砕する方法<sup>5)</sup>等が提案され、ゲル物質に高電流を印加して発生するガス圧でトンネル破砕施工をおこなう実験的適用例も報告<sup>6)</sup>されてきた。

電撃破砕法として開発されてきたこれら技術は、いずれも印加電圧が10<sup>3</sup> V以上、かつ10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> Aと高電流エネルギーを必要とするため大型のコンデンサーバンクが必要で印加装置は500 kg~1500 kgの重量体となる。従って、破砕作業の簡便性が著しく失われ実用性に欠けている。また高電流、高電圧操作であるため保安上の課題も生じてくる。本研究で

はこれらの欠点をいくらかでも解消するために、適度なガス圧を発生して岩盤破砕が可能な物質の開発とガスを発生させるための簡便で軽量の発火装置の開発を目的として実験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試試料と組成

実験に供したテルミット成分とポリオキシメチレンの配合比および各々の粉体性状をTable 1に示す。

### 2.2 パルス放電ガス圧の測定方法

交流より変換された直流定電圧電源から20 V電圧を12,000 μF容量のケミカルコンデンサーへ充電した後、SW<sub>2</sub>を閉回路とし耐圧試料容器 (Vs) 内に設置された1.5オームをもつニッケル-クロム線へパルス放電し、Vs内のガス発生挙動を観測した。パルス放電回路とガス圧測定方法をFig. 1に示す。

Vs内には、(A) または (B) のテルミット組成とPOMの粉体配合比を変化させた試料を封入し、パルス放電後のガス発生圧力をO.Sで、またガス成分はガスクロマトグラフィにより測定した。

Table 1 Experiment composition.

Component	Thermit component			POM
	Al	CuO	CaO <sub>2</sub>	
Grade	Atomized particle	Reagent grade	32 %wt% in CaSO <sub>4</sub>	Homo polymer
Particle size distribution	40 ~ 80 μ	60 ~ 160 μ	80 ~ 200 μ	200 ~ 800 μ
Experimental Composition (mg)	(A) 90 (2) <sup>*1</sup> (B) 100 (2)	410 (3) --	-- 400 (3)	60 ~ 100 % <sup>*2</sup> 5 ~ 40 %

<sup>\*1</sup> Figure in parenthesis shows mole ratio.  
<sup>\*2</sup> Outer percent of the thermit composition.

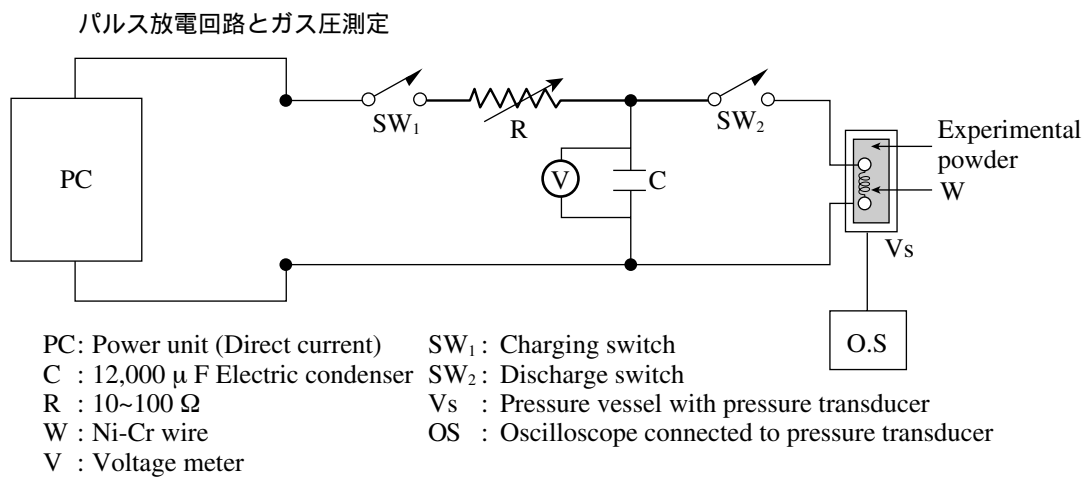


Fig. 1 Pulse discharge circuit.

### 3. 実験結果

#### 3.1 発生ガスの圧力測定結果

テルミット組成 (A) および (B) に POM 配合比を変化させた場合のガス発生挙動を Fig. 2 ~ 3 に示す。

最大圧を示す POM 配合比は、(A) 組成では外割 90 %、(B) 組成では 10 % でありその圧力値は両者共に 1,200 kPa 前後である。ここで POM 配合比に大きな差異があり (B) 組成のテルミット剤だけによるガス圧は Fig. 4 のとおり 1,000 kPa

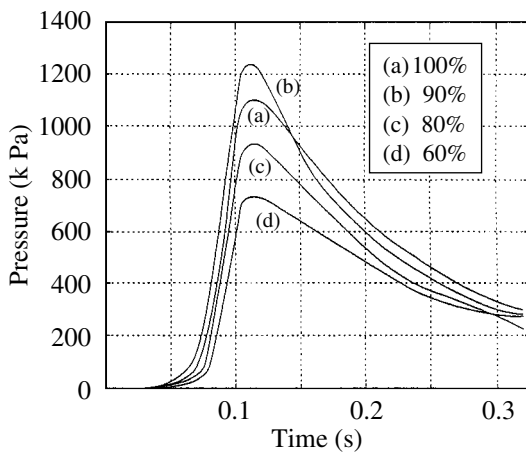


Fig. 2 Time history of pressure. (Sample = mixture of thermit composition (A) and POM)

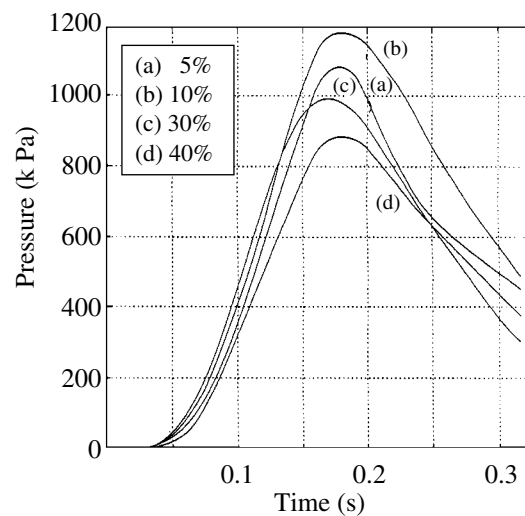


Fig. 3 Time history of pressure. (Sample = mixture of thermit composition (B) and POM)

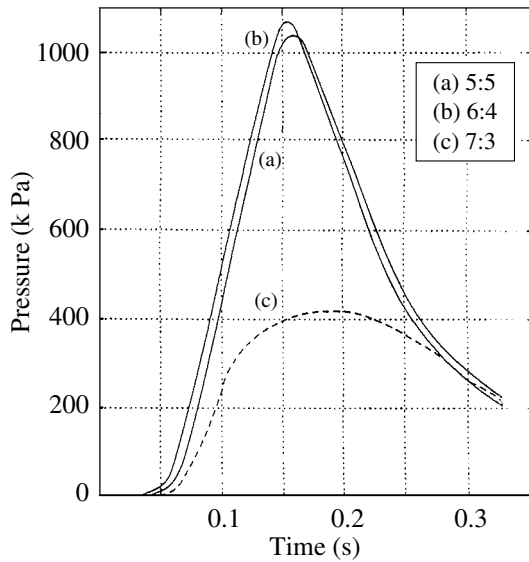


Fig. 4 Time history of pressure showing the effect of mixture ratio (mole ratio). (Sample = mixture of  $\text{CaO}_2$  and Al)

を示しておる。この圧力値はテルミット反応においてモル比的に過剰な  $\text{CaO}_2$  からの  $\text{O}_2$  発生によるものと考えられる。このガス発生速度はFig. 2と対比して50~80 ms先行しており粉体中に拡散するガスの影響で固相分解反応が制御され10%以上のPOM配合は高速分解が制限されるものと考えられる。

また黒色鉱山火薬 (BP) 500 mgを同様にパルス放電させ発生するガス圧測定をおこなった結果をFig. 5に示す。BPとテルミット (A) /POM組成は最大圧力値および最大圧への到達時間はほぼ同等であることよりPOM分解ガス圧と黒色火薬の燃焼から得られるエネルギーは近似しており両者の仕事効果はほぼ同等であると推定される。

なお、10 V以下でのパルス放電では、(A) (B) 両組成とも急速分解に至らず急激なガス発生挙動は観測されなかった。

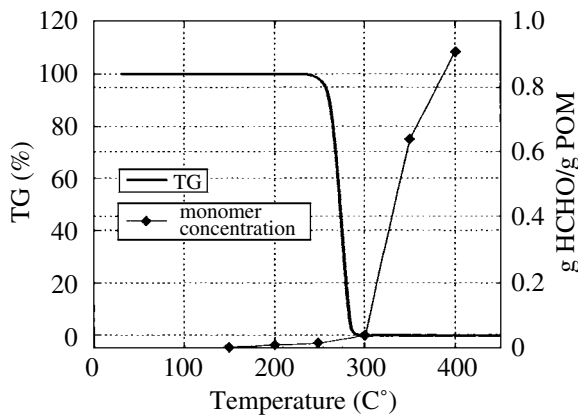


Fig. 6 TG curves and amount of formaldehyde evolved from POM under elevated temperature.

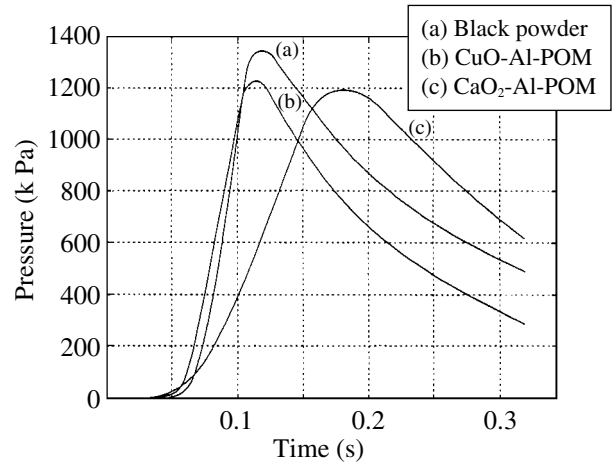


Fig. 5 Comparison of pressure curves for black powder and thermit compositions of (A) and (B).

### 3.2 熱分解速度の影響

パルス放電をエネルギー源とするテルミット反応熱からの急激な分解速度と通常熱解析に用いられる程度の熱分解速度によるPOMおよびテルミット成分の反応性について測定した。

#### 3.2.1 POM分解

POMを通常の熱分解速度である10 °C/minでのTG-DTA測定とその時に発生するホルムアルデヒドの定量をFig. 6に示す。なおホルムアルデヒドの定量はAHTM法<sup>6)</sup>を用いた。

その結果、POM分解温度250 °C<sup>7)</sup>より急激にホルムアルデヒドが検出され400 °C付近ではホルムアルデヒドの重合体であるPOMは90%以上モノマーへ解離されていること

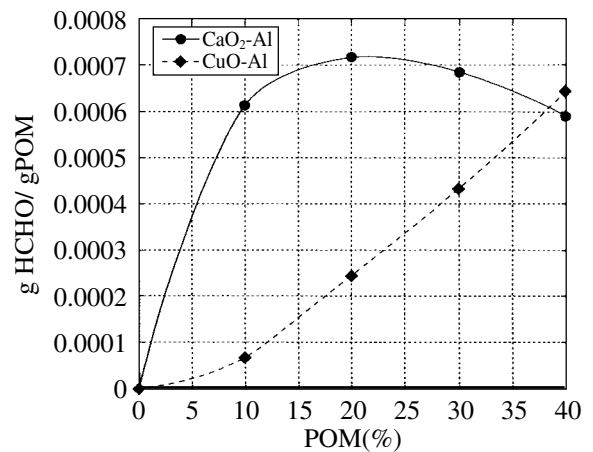
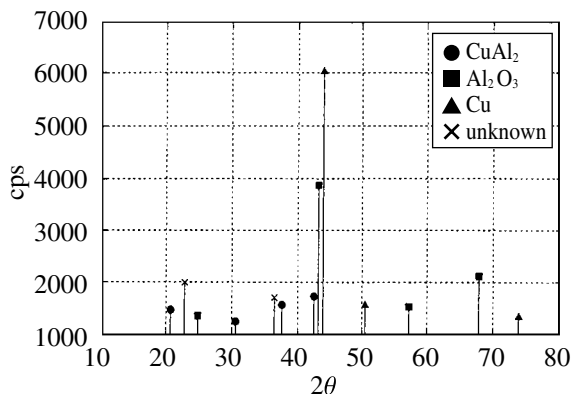
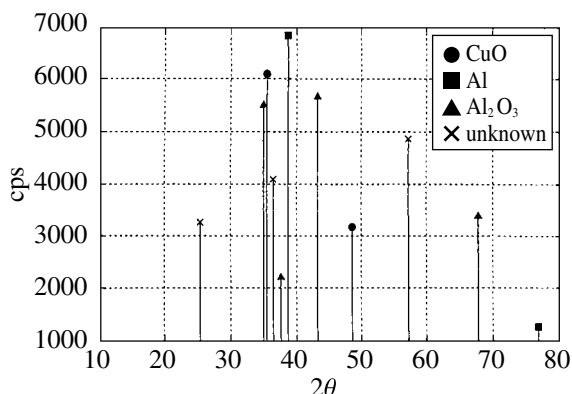


Fig. 7 Relation between amount of formaldehyde after combustion of the mixture of compositions (A) and (B) with POM, and POM (%) added.



(I) Condenser discharge



(II) Thermal raise 10°C/min

Fig. 8 Xray analysis of reactants produced from thermit composition (A) by condenser discharge (I) or thermal raise (II).

がわかる。さらに、その他H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>の発生ガスは検出感度以下であった。

一方、コンデンサー放電によって、発生するガス体中に含まれるホルムアルデヒドの測定結果をFig. 7に示す。その結果、モノマーとして検出される濃度は100 PPMオーダ以下の濃度であり、急激に発生するテルミット反応熱によりホルムアルデヒドは分子解裂まで進んでいることがわかる。

### 3.2.2 テルミット反応

Al/CuOの(A)組成を用い、パルス放電による急速なテルミット反応と、一般的な熱解析レベルの昇温速度(10 °C/min)によって得られた反応残渣をX線分析し、その反応

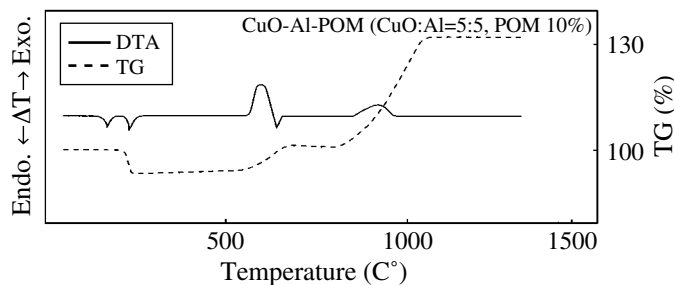


Fig. 9 Thermal analysis of composition consisted of thermit (A) and POM.

性の差異を観測しその結果をFig. 8に示す。

その結果、パルス放電による反応体は(I)図で示すとおりCuの生成とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が確認され、1秒以内の短時間帯(Fig. 4で示す)でテルミット反応が正常に進展していることがわかる。

一方、熱解析レベルの昇温速度(10 °C/min)では(II)図に示すとおり、還元体であるCu元素は同定されず数種類の反応中間体が確認されるだけである。従ってテルミット反応を構築するAlの高温還元はパルス放電のような高速の熱負荷により進展しやすいことが判明した。この確認としてテルミット組成(A)とPOM混合粉体についてDTA-TGの解析結果をFig. 9に示すが、その結果からもAlの融点660 °Cを超え1200 °C迄の解析を行っても急激な発熱反応は生起せず、このような昇温速度ではAlの表面が先行的にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜で覆われテルミット反応が発生しづらくなっているものと考えられる。

## 4. 岩石破碎結果

テルミット成分(A)および(B)に各々POMを配合した破碎薬組成を用い、約10 m<sup>3</sup>の転石破碎をおこなった結果をTable 2に示す。

下表のようにテルミット成分(A)および(B)共に1,000 kPaを超えるPOM配合組成は良好なる破碎結果を示しているが、800 kPa以下では破碎不能であった。

本研究によるガス圧力値の範囲で岩石破壊をおこなう破碎方法は、弾性波の伝播に依存しない破壊現象であって静的破碎に分類されるものと考えられる。破壊現象についての詳細は今後の課題としたい。

Table 2 Breakage result by thermit comp. (A) & (B).

	POM content	Kind of rock	Result
Thermit comp.(A)	90 %	Granite	Good : Breakage to small size
	60 %		Fault : Non-breakage
Thermit comp.(B)	5 %	Granite	Good : Breakage to medium size
	40 %		Fair : Breakage to large size

## 5. まとめ

いずれのテルミット組成でも最高ガス圧は1000 kPa以上である。Al/CuO系のテルミット反応による発熱温度は燃焼熱に基づいて推算すると約1890 °Cとなる。POMの分解は250 °Cであって、このテルミット反応により生じた大量の熱で急速に加熱され、POM重合体は分子解裂まで進行してガス化し、岩盤破碎可能なガス圧が得られたものと考えられる。最高圧力値に至るまでの時間  $\Delta t$  が約120 ms前後であるテルミット(A)組成と、180 ms前後であるテルミット(B)組成を岩盤破碎で対比したとき、(A)組成の方が大塊の発生することなく明らかに良好な破碎結果が得られている。これは衝撃圧を伴わない範囲のガス圧で岩盤破碎を行う場合、岩盤の破壊強度を上回るガス膨張の圧力値が効いてくるので、ガス発生速度が大きいA組成で良好な結果が得られたものと考えられる。

発火装置として電気容量10<sup>4</sup>  $\mu$ Fを持つ小型ケミカルコンデンサーによる充放電回路を利用することで点火可能となった。このため点火装置は20 kg以下の小型化を実現することができた。

## 文 献

- 1) Los alamos science report, LA-5206-MS (Feb. 1973).
- 2) 種田敬二, 金子良郎, 日本鉱業会秋季研究会資料, L-3 (1972).
- 3) Janus Res, K. Wlanddzielczyk, AjoyK. Ghose, Environment-Friendly Techniques of Rock Breaking, Taylor & Francis Book (2004).
- 4) Plasma blasting-electrical rock breaking (Noranda Minerals), Mining Magazine of Canada, Dec. (1992).
- 5) 笠博義, 中島浩, 川井洋二, 建設機械, 55, 1 (2005).
- 6) 鈴木行夫 他, 大気汚染学会誌, 14, 151, 19 (1979).
- 7) ポリアセタール樹脂ハンドブック, P45 (1992), 日刊工業新聞社.

---

---

# Rock breaking by the decomposition gases evolved from polyoxymethylen initiated by the thermit reaction

Hisaaki Fukui\*, Shinya Sonoda\*\*, and Toshiyuki Nagaishi\*\*†

This report has aimed at rock breakings by the decomposition gases evolved from polyoxymethylen (POM).

It was shown that the rapid decomposition was initiated by the large exothermic thermit reaction of CuO-Al (mix. 1) or CaO<sub>2</sub>-Al (mix. 2).

The thermit reaction was initiated by electric discharge of condenser.

The maximum pressure and the time to reach the maximum pressure were observed to be 1250 kPa and 120 ms for the mix.1, and 1180 kPa and 180 ms for the mix. 2. The pressure and the time observed for the mix. 1 were almost equal to those for the black powder under the same experimental conditions.

The rock breaking experiment was carried out for limestone and granite using these thermit composite agent, and succeeded to break down both lime stone and granite instantaneously.

\*Rox · Japan Co., Ltd, Yamatobashi Bld4F, Iwamotocho 2-16-9, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032, JAPAN  
e-mail: hfukui@mvg.biglobe.ne.jp

\*\*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, Matuskadai 2-3-1, Higashi-ku, Fukuoka 813-8503, JAPAN  
†corresponding author: nagaishi@jp.kyusan-u.ac.jp