

- 3) Savich: CA, 34, 1590 (1940).  
 4) 鮫島実三郎著: 物理化学実験法 (昭22) p. 271.  
 5) Telle: C.Z. 1906, II, 277.  
 6) Langbein: Z. Angew. Chem., 13, 1227 (1920).  
 7) Finch: Z.S.S., 7, 113, 337 (1912).  
 8) Kámen: CA, 38, 3927 (1944).  
 9) Patterson: J. Soc. Chem. Ind. 41, 498R (1922).  
 10) 内藤多喜夫著: 有機試薬に依る分析法 (昭23) p. 320.  
 11) 同上, p. 149.

## Successive Analysis of Mixed Acid

By Keiho Namba

To study the successive analysis of mixed acids, conductometry was applied first to determine total acidity by alkali and then to know the quantity of one component, either sulphuric or nitric acid, by precipitation analysis. The experimental data was used to evaluate an indicator applicable for double titration. As the result, good accuracy was obtained by the method to find total acidity by natrium hydroxide and quantity of sulfuric acid by barium chloride or barium nitrate adding natrium rhodizonate as an indicator.

(Lab. of Explosives, University of Tokyo)

## 無瓦斯段発電気雷管に就て

(昭和25年11月31日受理)

坂 卷 喬・三井 志郎

(日本火薬株式会社)

### § 1. 緒 言

段発式電気雷管は鉱山炭山に於て前以て定められた順番で一度に多数の齊発々彼を行ふに必要な爆破作業に於て近時發達して来たものであるが、之を用いる時作業上非常に利益が多く、その一二の例を挙げれば、

(1) 一度に心抜から拂込を齊発出来るので發破時間が節約されて掘進速度が著しく増加出来る。

(2) 一段毎に装填を行う場合は、視野が利かぬ間に作業し勝ちであるので落盤其他の事故に陥り易い状況であるが、段発雷管の使用によつて此の災害を除き得る。

之等の長所があるために各国共段発雷管を研究し、その使用は益々盛んになる状況である。我が国に於て最近迄使用されている段発雷管は、電気雷管内に必要な長さの緩燃導火線を装填し黑色火薬の各種成分を以て規定の秒間で燃焼する如くしている。之に於ては黑色火薬導火線が燃焼する時に発生する瓦斯を散逸せ

しめる為には瓦斯抜孔があり、之に依つて延時燃焼秒時の狂を無くする様にしてあるが、この為には各種の欠点が発生して来る虞れがある。例えば、

(1) 段発雷管は前の段が爆発して漏斗孔が出来、その為後の段のものが吹き飛ばされる危険があるので、必ず雷管附葉包は最初に穿孔に挿入して孔の一番奥に入れるのが常道である。現在の段発雷管は瓦斯が出る為には穿孔の奥に装填する時は燃焼瓦斯の為に爆薬が燃焼する虞れや、瓦斯の逸出が阻害されて延時秒時が狂う虞れがある。

(2) 瓦斯抜孔がある為には水のある場所では充分なる使用に耐えず、又平時に於ても吸湿し易くて不発となる虞れがある。

(3) 黑色火薬導火線への綿葉からの導火性が良好でなく、現在でも特に塩類系統の導火薬を使用しているが、尙着火性が完全と云い難い。

之等の欠点を除去して何時如何なる使用にも耐える為には、新型段発雷管に就き種々の研究を行い、無瓦斯

延時薬を主体とする新型雷管を作製して各鉱山炭坑に於て実用試験を行った結果良好なる成績を収め得たので之に就て報告する。

## 2. 新型無瓦斯段発電気雷管の特徴

従来の段発雷管の欠点の除去には管体に孔をあける必要の無い様に燃焼瓦斯を殆んど発生しない延時薬を黒色火薬に代えて用いる事が必要である。又同時に点火薬も現在の綿火薬に代るべき瓦斯発生量が極めて少ないものが必要となるが、更に一発破の齊発数が増加する現在の傾向に従つて、多数齊発の可能な強力なる点火薬と点火機構を持たねばならない。以上の見地から研究された新型段発雷管は次の如き特徴を有する。

(1) 新型段発雷管に於ては延時薬として無瓦斯延時薬を使用し、瓦斯抜孔及び消焰管を必要とせず普通電気雷管の如く単一管体より出来ている。従つて吸濕、ガス噴出による燃焼の燃焼等のおそれなく又単一管体であるから燃焼の装填が容易である。

(2) 瓦斯抜孔が無い事と共に改良された密封を使用しているから著るしく耐水性が良好である。

(3) 従来の綿葉式点火法に代えて新しい点火薬を点火玉として使用しているから多数齊発に於ける発火感度が著るしく良好であると共に、迷走電流に対する安全度が增加されている。

(4) 高圧電源を使用する時も電氣点火用電橋が密閉される前に確実に点火玉が発火し不発を生ずる虞れがなく、又交流電源を使用しても不発残留の虞れがない。

## 3. 新型無瓦斯段発電気雷管の構造と性能

### (1) 延時火導薬

無孔無瓦斯段発雷管に使用する延時用火導薬としては、燃焼時に於て殆んど瓦斯を発生しない事、反応速度が常に整齊で正確な燃焼秒時を期し得る事、着火性良好で且つ防濕性大なる事、又貯蔵安定性良好で性能に変化の無い事等の条件が必要である。以上の要求を満足せしめる為各種の配合剤に就いて充分なる検討を行った結果次の如き延時薬が最も適当なるものとして作製された。即ち酸化剤として過酸化バリウム  $BaO_2$  を使用し、その微細粒子の表面を微量の樹脂物質で均一に被覆して燃焼剤とすると共に強力な防濕力を与える。併して燃焼反応を調節し適度の延時秒時を得る為クロム酸鉛を適度の割合に配合したものである。此の火導薬は着火性が良好であり、燃焼速度が均一であると共に、微量の炭化水素が酸化剤の表面で酸化され燃焼を傳播する機構による為反応物質総量の小さな事及び  $2BaO_2 + C = BaCO_3 + BaO$  の如く炭素と過酸化バリウムの間には無瓦斯反応が行われて燃焼傳

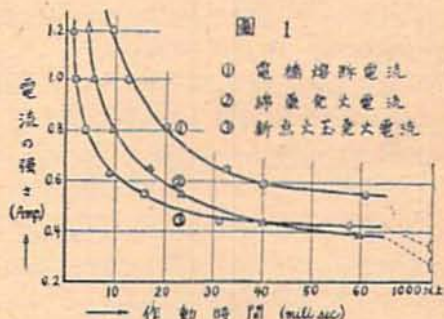
火に際して瓦斯の発生量は極めて少量である。又此の延時薬は通常の導火線被覆材料を避けてガラス繊維の如き不活性物質で被覆して延時導火線とするから被覆材料より瓦斯を発生する事も無い。之を使用して編成した段発雷管の延時秒時はクロム酸鉛の配合比 5~40%、使用延時薬長 8~20 mm に於て 0.7~6.0 秒の値を示し、自由な延時秒時を得る事が可能である。

### (2) 点火薬及び点火機構

無孔無瓦斯段発雷管に於て、延時火導薬に次で重要なものは点火薬及び点火機構である。之に対しては (イ) 白金電橋による発火感度が良好で、且つ感度の偏差が少なる事、(ロ) 少量の使用に依つても延時薬に対する点火力が強大なる事、(ハ) 発火の際には瓦斯の発生が少量で過度の圧力を生じない事、(ニ) 吸濕性なく貯蔵安定性良好なる事、等の条件を具備せしめる為綿葉式に代る点火薬を研究し、特願 (昭 24-836) に依り特許の確定された新点火薬を創製し得た。即ち此の点火薬は芳香族合成化合物チニトロソルゾルシン金属塩 (或はチニトロソキノロンチオキシム塩)  $C_6H_2O_2 (NOMe)_2$  を主発火剤として使用し、之に酸化劑及び燃焼剤として過塩素酸加里、硫黄、金属粉等を混合したもので、硝酸纖維素の如き適当な結合剤を用い白金電橋に塗布して点火玉として使用するものである。此の点火薬は上記の条件を良く満足し白金電橋に塗布した点火機構に依れば次の如く良好な齊発能力を発揮し得る。

### (3) 発火電流と齊発能力

新点火玉として使用する点火機構は明らかに従来の綿葉式に比して多数齊発に於て著るしく発火能力が良好であると共に迷走電流に対して安全度が增加している。即ち電流を一定時間だけ電橋に通して此の時間に対する発火電流を測定すれば図 1 に示す如くなる。



即ち発破器を使用する場合の如き、約 0.04 秒以内の有効実用電流通過時間に於ては新点火玉方式に依るものは綿葉式に比べ、発火電流或は所要発火電流通過時間が小であるのみならず、平均発火時間の絶対値に

対する偏差の割合は綿薬式の約  $\pm 35\%$  に比し点火玉式は約  $\pm 15\%$  の率を示し、感度の偏差が著しく小である事に依り一定の点爆時間に於て著しく低い齊発限界電流値を与える事となる。段発雷管に於て点爆時間が問題となるのは点火玉の発火のみにより電橋が熔断乃至焼断されない限り1段のみであるが、点火玉雷管の点爆時間は綿薬式雷管に比べ短い感度があるので、本段発雷管に於ては特に1段の点火機構のみは点火玉と綿薬挿入方式を併用して点爆時間を延長する事により、両方式の特長を合せて著しく齊発能力を増加し得た又坑内の迷走電流の如く長秒時弱電流に曝される場合は綿薬式より最小発火電流が大きいので発火性が少い事になり、安全性が増加される。又高電圧(高電流)に対しては綿薬では図に示される如く、白金電橋熔断時間と発火時間が接近して遂には一致するに至り、発火する前に断線して不発となる事が多いが点火玉の場合は相当の高電流に於ても必ず発火は熔断に先行し確実に起爆し得る。交流電源を使用する場合も此の点並びに感度の偏差が小なる事に依り綿薬式に比し優良な齊発能力を示す事が明らかである。次に電気雷管点火機構の発火感度を一般的に示す点火力積を之に就て蓄電器放電を利用して測定した値は表1に示す如くである。

表 1  
点火力積 (mWs/g)

点火方式	点火力積 (mWs/g)		
	最大値	最小値	偏差
綿薬式	25.40	14.50	10.70
新点火玉式	3.44	3.01	0.43

即ち之に依れば新点火玉は綿薬に比し著しく点火力積が少であるが、之は前記の如く短かい作動時間に於て点火玉の発火感度が大である事を示し、又偏差が著しく相異なるのは綿薬雷管に於て電橋と綿薬の接触が常に不整一で個々のばらつきが多く、電橋に直接発火劑を附着せしめる形式の点火玉に於ては接触状況が均一で感度の整一が期せられる事を示すものであろう。次に白金電橋は従来の綿薬雷管に於ては概ね抵抗値  $1.2 \pm 0.1 \Omega$  のものを使用しているが、点火玉形式に於ては電橋長の長短によつて発火電流感度即ち単位抵抗当り所要発火エネルギーの受ける影響は著しく少であり、従つてより短かい電橋長を以て充分整正なる発火感度を期待出来る為、新型段発雷管の電橋は種々の因子を総合して最も適当と見做される平均抵抗値  $0.7 \Omega$  のものを使用した。従つて同一齊発個数に於てもその総抵抗は従来に比し相当少となり、且つ同一電源に対してより大なる電流を通過せしめ得られ、或は又齊発個数を増加し得て著しく有利となるものである。実際に例えば鳥居印 10 発掛発破器を以て齊発す

る場合従来の綿薬式電管の最大齊発可能個数 20~30 個に比し、新点火玉式段発雷管に於ては 40~60 個と約 2 倍の数字を示している。

#### (4) 耐水性

無瓦斯段発雷管の最大の特徴の一つとして耐水防濕性を挙げたが之は防濕性延時薬並びに点火薬の使用と無孔管体による事のみでなく、同時に従来の紙塞栓の代りに裸芯線に直接熔融硫黄を結合せしめた構造を持つ硫黄塞栓を使用した事に依つても改良された。即ち水深 1.5 米以上に浸漬した場合の耐水試験の結果は、数時間の耐久力を有し、相当の悪条件に於ても充分なる使用に耐えるものと思われる。

#### (5) メタン引火試験

現在の規格によれば雷管のメタン試験はメタン濃度 9% に於て 100 発中 90 発以上の不引火率を以て合格としている。本段発雷管は「九折第 840 号」を以て各種の試験に合格しているが、メタン試験に於ては 100% の不引火率を示し、無孔段発雷管が著しく安全度大なる事を確認した。

#### (6) 強度及取扱安全度

新型段発雷管は輸送中或は使用中に構造中の点火玉が振動衝撃等を受けて破壊される虞れは殆んどない。厳格なる振動試験、並びに九州、北海道往復の輸送試験の結果も何等の異状が認められなかつた。又其他の取扱安全度も著しく高く、普通電気雷管の場合と同様の取扱いにより充分安全に炭坑鉱山に於ける実用に耐え得るものと考えられる。

### § 4. 実用試験成績

以上の如き諸性能を有する新型無瓦斯段発雷管を使用し、昭和 24 年 10 月以降各地の炭坑及び金属鉱山に於て実用試験を実施したが、何れに於ても幸いに良好なる結果を示す事を得た。以下その成績に就て実施順に報告する。

#### (1) 山陽無煙礦業所 第 3 斜坑

新桐ダイナマイトを使用爆薬として 1 Round 4~16 発の齊発を 4 段に分けて鳥居印 10 発掛発破器を使用して実施、結果は総使用数 40 個何れも各段に分れて完爆し成績良好であつた。

#### (2) 三井鉱山三池礦業所 三川坑

特桐及び新桐ダイを使用爆薬として 1 Round 31~32 発の掘進齊発を 4 段に分けて Hercules 50 発掛発破器を使用して実施何れも各段に分れて完爆し良好の成績を得た。

#### (3) 日炭遠賀礦業所 第 3 坑整坑

白梅ダイを使用し 1 Round 72~76 発を 4 段に分けて装填し、之を交流電源 50 Cycles 約 380 Volts を用いて齊発した結果、何れも成績良好で、湧水整坑で

平均穿孔長 1.5 米，2 時間内外の浸漬状況であつたが，総数 222 発各段に明確に分れて完爆し得た。

(4) 明治礦業 立山炭坑

新洞ダイを使用し 1 Round 16~26 発を 5 段に分けて装填，之を川口屋 50 発掛発破器により齊発した結果は何れも各段が明確に完爆し良好な成績を収め得た。尙此の試験はバーンカット法により実施した。

(5) 明治礦業 佐賀炭坑

新洞ダイを使用し 1 Round 17 発の齊発々破を 5 段に分けて装填し，之を交流 50 Cycles 200 Volts で齊発した結果，何れも完爆した。

(6) 三井鉱山田川礦業所 第 1 坑

新洞ダイを使用爆薬として 1 Round 7~16 発の齊発々破を 5 段発にて川口屋 50 発掛発破器にて齊発，明確に各段が分れ爆破し良好な成績を収めた。

(7) 明治礦業 平山礦業所

硝ダイ及びもみぢ硝安ダイナマイトを使用し 1 Round 14 発を 5 段に分け，之を鳥居印 10 発掛で齊発した結果明確に 5 段に別れ完爆し良好成績を収めた。

(8) 太平鉱業 生野鉱業所及明延鉱業所

桂ダイナマイト及びカーリットを使用し，1 Round 10~17 発のバーンカット掘進発破及び採鉱発破を主として 5 段別に装填，鳥居印 10 発掛発破器を使用し齊発した結果，各回共明瞭に 5 段に分れ完爆し 7 回の試験の結果何れも良好なる成績を収め得た。

## 5. 結 語

以上簡単に新型無瓦斯段発電気雷管の必要なる理由及びその性能等につき述べ，終りに各地鉱山に於ける実地試験に辱れたが，要するに各需要者側に於て，満足に使用され得るものを製作し得た事と思ふ。本段発雷管は既に各地の鉱山で多量に使用されるに至つてゐるが，今後更にその研究改良に対して一層の努力を拂いたい。

終りに本研究に関し終始御指導を賜つた日野熊雄博士並に大部分の実地試験を実施して頂いた大庭忠彦氏及び実験研究に協力せられた沖元行三，西村漢登，石村晴美三氏に対し厚く感謝致します。

## Gasless Delay Detonators

By Takashi Sakamaki and Shirō Mitsui

Delay detonator is an essential implement in various blasting operations when it is desired to detonate several charges successively by means of caps simultaneously ignited. But the present delay detonators comprise the black powder as a delay composition, so they need gas-release vents to permit the large quantity of gas developed during the burning to escape. The vent affords a possible cause for the entry of water or moisture into the cap.

To overcome these disadvantages, a new gasless delay detonator has been tested. It has a special gasless delay elements containing a slow burning composition and a special fusehead instead of the black powder and the gun-cotton.

This gasless detonator is water-resistant, safe for methane, and is capable of multiple simultaneous ignition by small electric current.

The practical tests were performed with satisfactory results.