

- 41) 格子面劈開とファンデルワール引力との関係は、
理研山口博士がカドミウムのハロゲン塩類の電子廻
折的研究に依り極めて明確な説明を与えた。B.
Chem. Soc. Japan 17, (1942) p. 196—201
- 42) L. Woehler u. A. Berthmann: Z. angew.
Chem. 43, (1930) S. 59
- 43) 仁田勇：分子構造論（岩波全書）192頁
- 44) Baeyer: A. 114, 165
- 45) Denis & Isham: J. Am. Chem. Soc. 29,
(1907) p. 216
- 46) Wiel und Hess: B. 42, S. 1348
- 47) 17) の p. 210
- 48) H. Kast u. Selle: B. 59, (1926) S. 1926
- 49) $[Ag] + [C] + \frac{1}{2}(N_2) + \frac{1}{2}(O_2) = [AgOCN]$
+ 23.1kcal B. Thch. 2, 375
- 50) 即ち両者の安定度の差を主として O—N と O—C
との一重結合のエネルギー差と考へ得る。O—C の
結合エネルギーは 70.0kcal である。(17) の p. 53)
O—N に関しては未だ此種エネルギーは求められて
いない。亦簡単には求められない。然しながら諸種
の資料から大略 50kcal 程度と推定される。

爆薬に依るメタン空気混合物の着火機構

(昭和 28 年 9 月 10 日受理)

日野 熊 雄・初 見 彊

(日本化業株式会社厚狭作業所)

摘 要

白砲内にて爆薬を爆轟せしめ、之に接した爆発室内
にメタン空気混合物を入れてその着火を問題とする場
合、爆薬の爆轟生成ガス中の活性分子とメタン空気混
合物との相互間の反応速度が一定値以上となつた時、
メタン空気混合物に着火すると仮定を基として着火
条件式を導出し、爆薬内の燃焼抑制剤（例へば塩化ナ
トリウム、タルク等）の含有率 $100x\%$ と不着火限界
薬量 W_0 との間には次式が成立することを導いた。

$$W(1-x)\exp[-E_0/R_e(T_0-ax)] = I \quad \dots (1)$$

但し E_0 は爆轟生成ガス中の活成分子のエネルギー
 R_e はガス常数、 T_0 は $x=0$ の基準爆薬の爆発温度、
 a は抑制剤の含有に依り爆発温度が低下する低下率を
表わす常数、 I は着火の臨界反応速度を表わす常数で
一定の爆発室に対しては一定である。ニトログリセリ
ンゲル 12.4% トリニトロトルオール 2% 及びニトログ
リセリンゲル 10.4% を鋭感剤とし食塩、タルクを抑制
剤とする二系列の爆薬に対し小型白砲よりの発射試験
に依り W と x の実測値、 T (爆発温度) の計算値を
用いて、(1) 式の成立することを確めた。何れの場合
も $E_0=27.65\text{kcal/mol}$ で $I=0.0631\text{g}$ であつた。第
一の系列に対しては $T_0=3100^\circ\text{K}$, $a=3100$, 第二の系
列に対しては $T_0=2780$, $a=2360$ である。

次にメタン空気混合物内に爆薬を懸吊した場合の着
火機構を考察し、この場合には爆発生成ガスの高圧に
依る圧縮仕事に依り着火すると仮定して導かれる条件
式 $W=299/(9.6-14.2x)$ が成立する事を系列 II に依

る実験に照して確めた。

「白砲に依る不着火限界薬量は爆薬の爆轟温度に依
り支配され懸吊に依る不着火限界薬量は爆速に支配さ
れる」という近時のイギリスの研究者の結論が殊に後
者の場合成立しないことを上述の研究結果を基にして
論じた。

§1. 緒 言

従来メタン空気混合物の電気点火等については多く
の基礎的研究が行われているが、爆薬に依る点火につ
いては理論的にも実験的にも基礎的研究が殆んど行わ
れて居らず、或る物は単なる仮説と計算に終つて系統
的実験に依る実証がないため実用上の研究の参考とな
り得ず、又多くの試験は無系統的に当面の実用着火性
の検討に終つている為、之も実用設計式を与えるに至
らない。依つて筆者は小型白砲試験装置を設計製作し
て系統的に組成を変えた多数の爆薬を用いてメタン
空気混合物に対するその不着火限界薬量を実験的に求
め、その間の規則性を明らかにし、次にこの実験法則
を理論的に説明せんと試みた。

§2. 実 験

実験的研究の経過の詳細は別に「高安全度硝安ダイ
ナマイト (S 硝ダイ) の研究」¹⁾ として報告してあるの
で此處にはその概略のみを記す。

メタン試験に用いたメタンガスは天然発生メタンで
空気混合物 $9.0 \pm 0.3\%$ として用いた。特殊鋼製小型白

表1の(1) 系 列 I

		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
組	ニトログリセリン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	ニトロセルローズ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	トリニトロトルオール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硝酸アンモン	77.2	68.6	58.0	55.4	51.0	46.7	42.3	38.0	33.6	24.9	15.3
	澱粉	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.9	0.8	0.7	0.5	0.3
成(量%)	木粉	6.9	5.7	4.4	4.1	3.6	3.0	2.4	1.8	1.3	0.2	-
	食塩	-	10.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	60.0	70.0
	計	酸素平衡 l/kg	+20	+20	+20.3	+20.5	+20	+20.6	+20.2	+20.8	+20.3	+20.3
算	爆発熱 Q_V cal/g	-	-	871	830	776	703	640	574	513	386	288
	ガス比容積 $V_{0c.c}$	-	-	705	656	630	583	536	489	443	348	252
	爆発温度 T °K	3100	2800	2420	2390	2220	2060	1930	1790	1650	1260	1060
	火薬力 f ton/kg	8.9	7.7	6.45	5.86	5.29	4.56	3.93	3.32	2.76	1.66	1.01
測	殉爆(薬径25mm)倍	-	-	6	6.5	4.5	5	-	3	3	3	3
	鉛塊 c.c.	-	-	261	248	205	202	164	151	125	90	62
定	ヘッス猛度 mm	12.7	12.0	10.4	10.2	10.0	9.0	9.0	8.6	8.3	7.3	6.0
	小型白砲 Wg	5	15	20	-	40	65	140	>200	>200	>200	>200
	不着火限界薬量()内は食塩の半分がタルク	-	-	(20)	-	(45)	(60)	(140)	(>200)	(>200)	(>200)	(>200)

表1の(2) 系 列 II

		(a)	(b)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
組	ニトログリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	ニトロセルローズ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	硝酸アンモン	79.7	66.6	53.4	49.2	44.9	36.2	53.4	49.2	44.9	36.2
	澱粉	1.6	1.3	1.1	1.0	0.9	0.7	1.1	1.0	0.9	0.7
	木粉	8.3	6.7	5.1	4.4	3.8	2.7	5.1	4.4	3.8	2.7
成(重量%)	食塩	0	15(7.5)	30.0	35.0	40.0	50.0	15.0	17.5	20.0	25.0
	タルク	0	0(7.5)	-	-	-	-	15.0	17.5	20.0	25.0
	計	酸素平衡 l/kg	+19.9	+19.4	+19.0	+19.7	+20.3	+19.3	+19.0	+19.7	+20.3
測	爆発熱 Q_V cal/g	-	-	792	688	669	553	792	688	669	553
	ガス比容積 $V_{0c.c}$	-	-	649	592	546	452	649	592	546	452
	爆発温度 T °K	2780	2470	2180	2000	1930	1600	2180	2000	1930	1600
	火薬力 f ton/kg	9.6	7.5	5.3	4.6	3.8	2.75	5.3	4.6	3.8	2.75
定	殉爆(薬径32mm)倍	-	-	5.5	4.0	2.5	2.5	5.0	4.0	3.0	3.0
	落鉛 鏡 cm	-	-	19	18	19	19	17	12	12	11
値	鉛塊 c.c.	-	-	185.5	179.5	151.8	121.0	188.5	174.7	148.5	113.0
	ヘッス猛度 mm	11.7	10.9	9.7	9.1	8.9	8.6	10.6	10.6	10.1	8.2
	爆速 m/sec	-	-	3200	3000	2400	2100	3100	2900	2400	2400
	彈道振子 mm	-	-	51.8	48.8	44.5	37.5	49.2	45.8	43.8	35.2
	沈積比重 g/c.c.	0.93	1.0	1.01	1.02	1.04	1.10	1.01	1.04	1.05	1.10
不限量 着火薬 W _v	小型白砲	10	20(20)	60	80	140	>200	60	75	160	>200
	中型懸吊	20?	45?(25)	40	60	75	110	65	70	-	85
	直方白砲	-	-	>900	>900	>900	>900	>900	>900	>1000	>1000

砲の砲口内径 45mm, 孔深 350mm であり, 爆発室は直径 37.5cm, 長さ 235cm である。填塞は行わず薬径 32mm のものを白砲口端から 6号電気雷管で起爆し肉眼観察で 5 回共メタンの着火せざる最大薬量を不着火限界薬量 W_0 で表わした。

中型懸吊試験の爆発室は直径 66cm, 長さ 98cm での中央に軸方向に爆薬を懸吊し, 爆発室のガス遮断用ボール紙に向け 6号電気雷管で起爆し, 肉眼観察にて 5 回共メタンに着火せざる最大薬量を不着火限界薬量 W_0 で表した。

§ 3. 白砲に依るメタン-空気混合物の着火機構

白砲内にて無填塞にて爆薬を爆轟せしめてこの生成ガスに依り爆発室内のメタン-空気混合物が着火する場合の機構は, 極めて複雑なものと考えられるが, その主要因子としては先づ (1) 爆薬の爆轟圧力に依る圧縮に依る発火次に (2) 白砲の口計が爆発室に対しては圧力源と考えられるから, この点に於ける爆発生成ガス圧力に依る圧縮 (3) 爆発室内に噴出する爆轟生成ガスとメタン-空気との混合に依り前者が後者に反応エネルギーを分子衝突に依り与えて着火せしむる。以上の三つが主要なものと考えられる。

(1) 爆轟圧力着火機構

先づ (1) の仮定に基づいて計算してみる。爆薬中の抑制剤 100% が増加すると, 略直線的にその爆轟圧力強度 p_{dyn} が降下することは理論的に計算し得るし, 又ヘッス猛度の測定値が之を示している。(表 1 参照)

一方, 爆薬の全表面積 S は薬量 W 増加に従い殆んど直線的に増加する。従つて

$$爆轟全圧力 = 爆轟圧力強度 \times 全表面積$$

$$P_2 = p_{dyn} \times S_1 = I_1 \dots \dots \dots (2)$$

$I_1 =$ 一定が発火条件と考えるのが妥当であるが然し一方前述の如く

$$p_{dyn} = p_0 - b_1 x \dots \dots \dots (3)$$

の関係があり, 又

$$S = C_1 W \dots \dots \dots (4)$$

であるから

$$(p_0 - b_1 x) C_1 W = I_1 \dots \dots \dots (5)$$

又は

$$W = I_1 / C_1 (p_0 - b_1 x) \dots \dots \dots (5)'$$

$p_0 =$ 猛度として $(p_0 - b_1 x) W$ を計算すると之は常数とは甚だ異つている。従つてこの機構はこの場合問題とならぬ。

(2) 爆発圧力着火機構

次に (2) の仮定に基づいて計算すると, 白砲口許即ち爆発室の圧力源に於ける爆発生成ガス圧力は (1) の動圧 p_{dyn} と異り白砲内容積 C_0 に於て薬量 W の呈する静圧力 p_{sta} とすると

$$p_{sta} \times S_2 = I_2 \dots \dots \dots (6)$$

が着火条件式である。但し S_2 は白砲断面積である。一方, 火薬力を f とすると

$$p_{sta} = fW / (C_0 - \alpha W) \dots \dots \dots (7)$$

但し α はコボリウム, 従つて

$$fW S_2 / (C_0 - \alpha W) = I_2 \dots \dots \dots (8)$$

一方 $f = f_0 - b_2 x$ となるから

$$W = I_2 C_0 / S_2 \{ (\alpha I_2 / S_2 + f_0) - b_2 x \} \dots \dots \dots (8)'$$

$fW / (C_0 - \alpha W)$ を計算すると, 之は常数とは甚だ異つている。従つてこの機構も問題とならない。

(3) 活性分子衝突着火機構

爆発生成物の総量は W_0 であるが, その内 100% は抑制剤であるから, 爆発室内でメタン-空気混合物に突入する反応性ガス量は $W(1-x)$ となる。化学反応速度論の考え方に従つて, その内一定のエネルギー E_e 以上を有する分子が活性化作用があり, メタン-空気混合物を着火せしむるものと考えるとその率は $\exp[-E_e / (R_e T_e)]$ となる。但し R_e はガス常数, T_e は爆発温度と見てよい。一方 x の増加に従い T_e は減少するが, その関係は特徴数の計算により

$$T_e = T_0 - ax \dots \dots \dots (9)$$

但し T_0 は $x=0$ に対する T_e で a は特徴数の計算に依り求められる。メタン-空気混合物の温度 T_m , 濃度 m , 量 n を一定とすれば混合物中の活性分子数

$$n \exp[-E_m / (R_m T_m)] = m = \text{一定}$$

と見てよいから, 着火は一定反応速度に達した時生ずるとすれば

$$W(1-x) \exp[-E_e / R_e (T_0 - ax)] m = I \dots \dots (10)$$

今 $i = I/m$ とすれば着火条件式は

$$W(1-x) \exp[-E_e / (R_e T_e)] = i \dots \dots \dots (10)'$$

即ち

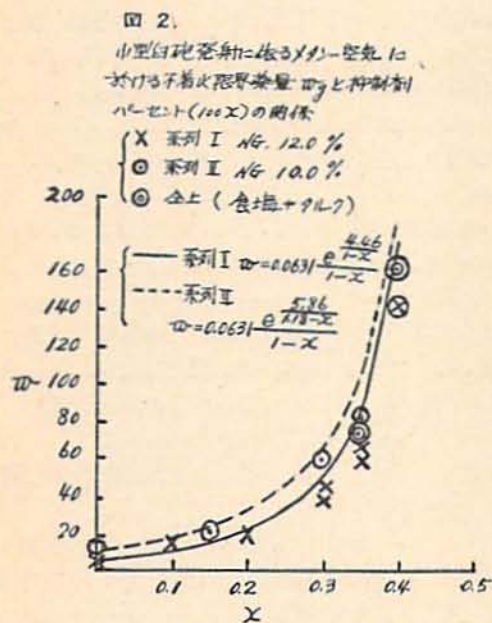
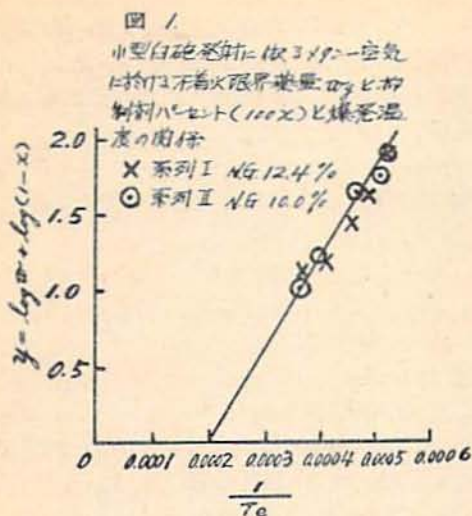
$$\log W + \log(1-x) = \log i + 0.4343 \cdot \frac{E_e}{R_e} \cdot \frac{1}{T_e} \dots \dots \dots (11)$$

表 1 の実験値を用いて計算した結果を描くと, 図 1 に示す如く $y = \log W + \log(1-x)$ と $1/T_e$ は良好な直線関係を示し (11) 式の成立する事が判る。之は二系列の爆薬に対して同様である。即ち

$$\begin{aligned} E_e / R_e &= 13825 & E_e &= 13825 \times 2 \text{ cal/mol} \\ &= 27.65 \text{ kcal/mol} & i &= 0.0631 \end{aligned}$$

一方, I 系列に対しては $T_0 = 3100^\circ\text{K}$ $a = 3100$

II 系列に対しては $T_0 = 2780^\circ\text{K}$ $a = 2360$



従つて I 系列に対しては

$$W = 0.0631 [\exp\{4.46/(1-x)\}] / (1-x) \dots (12)$$

II 系列に対しては

$$W = 0.0631 [\exp\{5.86/(1.18-x)\}] / (1-x) \dots (13)$$

の式がそれぞれ成立する。図 2 は上式と実測値の関係を
を示している。

§ 4. 懸吊爆薬に依るメタン-空気混合 物の着火機構

(1) 爆轟圧力着火機構

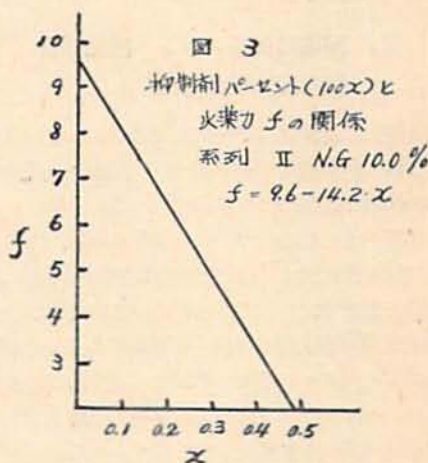
この場合には先に § 3 (1) に述べたる如く

$$(p_0 - b_1 x) C_1 W = I_1$$

となるが、強度 $= p_0 - b_1 x$ として、之と W の積を計算
してみると一定値とならぬ。即ちこの機構は問題とな
らぬ。

(2) 活性分子衝突着火機構

この場合には x の増加に従い W は急激に増加せね
ばならぬが、実験の結果は W の増加はそれ程急でない
から、この場合は問題とならない。



(3) 膨圧力着火機構

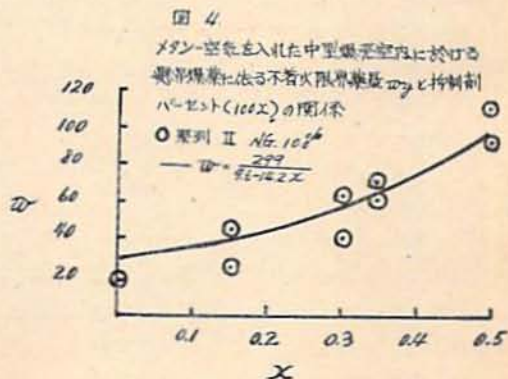
爆轟生成ガスの爆轟時の動圧によつて、爆源で着
火するとしては説明し得ないことは (1) で述べたが
爆発ガスが更に膨脹してメタン-空気混合物を圧縮し
その為着火が起るとすると、この仕事能力 $W \approx Wf$ と
見て良いから着火の条件式は

$$Wf = I_4 \dots (14)$$

一方 $f = f_0 - b_2 x$ 従つて

$$W = I_4 (f_0 - b_2 x) \dots (14)'$$

系列 II に対しては $f_0 = 9.6$ $b_2 = 14.2$



実験値から計算すると略(14)式が成立する。即ち懸吊試験に於ては不着火限界薬量 W は

$$W = f_4/f \dots \dots \dots (15)$$

で表わされ、系列IIの爆薬に対しては

$$W = 229/f \dots \dots \dots (15)'$$

となる。又は

$$W = 299/(9.6 - 14.2x) \dots \dots \dots (15)''$$

本式に於ける f としては開放状態に於ける有効火薬力をとらねばならぬ。即ち密閉度に依つて有効 f の変わるものは注意を要する。

§5. 結 言

イギリスの最近の研究²⁾はメタンの着火に対し、白砲に於ては爆薬の爆轟温度 T_0 が支配的で懸吊試験に於ては爆速 D が支配的であるとの結論を出しているが、本研究に於ける爆発温度 T_0 は T_D より大略1割小で密接に相関した因子であるから白砲に対し T_D 又は T_0 が支配的であるという結論は妥当であろう。

T_D と T_0 の差は Hugoniot 圧縮に依る分である。然し、懸吊着火に於ては猛度 $B = \text{爆轟圧力 } p_{dyn} = dWD$ (但し d は装填比重、 W は爆轟生成ガス流速) であるから D が支配的と言う考えは p_{dyn} が支配的という事になるが、そう考へては本研究に述べた系統的実験の結果を説明し得ないことは前述の通りである。即ちこの場合には爆源の爆轟圧力は極めて高いが、爆轟理論の示す如く、この爆轟圧力の成立する爆轟瞬時には密度増加、即ち収縮が起つていることと、その存在作用時間が極めて短い為、メタン-空気が未だ着火するに至らず、爆轟生成ガスが膨脹し始めてからのガス圧力

に依り着火に必要なエネルギーを得るものと考えられる。爆発室直径が大となると不着火限界薬量 W が大となる²⁾ ことは、一般に経験されたところであるが、この規模効果 Scale effect は壁面上の Mach 衝撃の発生で説明し得る。即ち爆源近傍に於ける圧力波の圧力 p は極めて大であるが、作用時間が極めて短いことと、又圧力波の波面が極めて薄く為(大略ガス分子の平均自由行路の程度)未だ着火に至らない。この圧力は壁面に至る時は空間への伝播により減衰して p_1 となるが、之が固体壁に於ける反射で、 $p_2 = n p_1$ に増大する。音波の場合は $n=2$ であるが、高压の圧力波では弱い場合でも近似的に $n=3$ となる²⁾ 之等の反射の繰返し及び圧力波自体の衝突は反射と同結果になるから、 $p_N = n^N p$ となつて高圧力の部分を生じ、この部分はその空間的拡がりも相当大で、且つ作用時間も相当長いから此処にメタン着火の条件が成立するものと考えられる。

本研究に於て明らかである如く、爆薬に依るメタンの着火の機構、及びそれを基とする炭鉱用爆薬の研究には先づ系統的な実験と理論的な考察が重要である。

(1950. 8. 12)

文 献

- 1) 日野、初見：「高安全度硝安ダイナマイト(S硝ダイ)の研究」工業火薬協会誌第12巻第1号(1951) p.24-30
- 2) 日野：「炭鉱用爆薬の形態」工業火薬協会誌第11巻第2号(1950) p.71-75

爆薬猛度の実験的研究 (第II報)

爆薬が物体に与えた圧縮応力波の効果

(昭和28年9月30日受理)

桜 井 武 尙

(日本油脂・武豊工場)

I 緒 言

爆薬の威力を最も具体的に手つとり早く知る方法は、爆薬が物体に与えた破壊効果を直接に観察するこ

とである。けれども、破壊現象そのものの理念は未だ十分に確立されてはいないので、実際の威力判定に際して、現れた効果のどれを採用したら良いのか判らない。従つて、破壊効果の観察による爆薬の性能試験に