

## 起爆薬類の反応性 (第5報)

### 起爆薬類の熱感度について

山本 一元\*

#### 1. 緒 論

火薬類の熱感度は、一般には発火点で表示されるがこの測定には大別して2つの方法がある。

一つは、一定量の試料を定速度で加熱してゆき、爆発を生起するときの温度を認んで発火点とする方法であり、あと一つは、恒温に保たれた炉の中に一定量の試料を投入して、爆発を生起する迄の時間を測定する方法である。

熱分解反応の研究に用いて来た示差熱分析装置によつて求めた発火点は前者の例であり、後者は発火遅れの測定といわれているが、いずれも熱感度特性を示す値として重要な意味をもっている。

今日では、クルップの測定装置を用いて、発火遅れ4又は5 secの炉温でもつて発火点を標示するのが普通である。

火薬類の爆発反応では、初期の過程では緩慢な熱分解による化学反応が行なわれ、分解の加速される段階では連鎖的に多量の熱を放出して爆発を生起するものであるから、火薬類の感度を論ずるときには、爆発の熱機構は重要で、このため古くから多くの研究者<sup>1)~9)</sup>によつて、理論的、実験的な検討が試みられ、爆発の熱理論が体系づけられている。

このように熱理論は、火薬類の感度を決定する基礎を与え、全体加熱による爆発の生起、電橋による点火、火焰、放電による点火にまでも応用されるほか、摩擦や衝撃に対する感度や、光による爆発の生起も大略熱機構によつて説明できることが指摘されており<sup>10)</sup>、かつ又爆轟機構にも応用できる<sup>9)</sup>とされている。

Frank-Kamenetskii<sup>12)</sup>は、熱爆発の機構を理論的に考察し、火薬類が一定期間熱を吸収して発熱分解を行ない、自ら生成する熱が周囲に逃散する熱よりも大きくなった場合に爆発を生起するとして、自触反応や不均一反応の起らない場合の熱の移動を次式で示した。

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + q \quad (1)$$

自己加熱速度 伝導による熱損失 生成熱速度

但し  $C$ ; 比熱,  $\rho$ ; 密度,  $\lambda$ ; 熱伝導率  
 $T$ ; 温度(K°),  $\nabla^2$ ; ラプラス函数

(1)式では、 $q$ によつて反応性が決定されるが、 $q$ は反応速度によつて変化し、Arrhenius項をとつて、反応生成熱が充分大きい場合には次式で示される。

$$q = \rho QA \exp(-E/RT) \quad (2)$$

但し  $A$ ; 頻度因子,  $E$ ; 活性化エネルギー  
 $R$ ; 気体常数,  $Q$ ; 反応熱

定常状態を仮定する場合には、系の温度は時間によつて変わらないので、 $\partial T/\partial t = 0$ となり、(1)式は

$$\lambda \nabla^2 T + \rho QA \exp(-E/RT) = 0 \quad (3)$$

となる。

Frank-Kamenetskiiは、こうした理論を気体の爆発に応用し、Rideal, Robertson<sup>13)</sup>は、固体の火薬に適用了。

爆発を生起する場合には、(3)式に於いて左辺第2項が第1項よりも大きい場合であり、この臨界条件は巾 $2r$ のスラブ、半径 $r$ のシリンダー及び球状の火薬類については次式で与えられる。

$$\lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \rho QA \exp(-E/RT) \quad (4)$$

但し  $|x| < r$

パラメーター  $m$  は、スラブ、シリンダー、球では夫々、0, 1, 2とする。

Frank-Kamenetskiiは、スラブの場合について、 $m=0$ として(4)式をとき、 $T-T_0 \ll T_0$ の場合には  $E \gg RT (\approx RT_0)$ として、定常状態のパラメーターは  $\delta$ は

$$\delta = \frac{\rho QA}{\lambda} \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot r^2 \exp(-E/RT) \quad (5)$$

で与えられることを示し、 $m=0$ では、臨界パラメーターは、 $\delta=0.88$ となるとした。即ち、 $\delta > 0.88$ の場合には、爆発を生起する可能性があるとしている。

昭和39年2月13日受理

\* 旭化成火薬事業部 (九州工大・工業化学教室) 北九州市戸畑区中野

Chambie<sup>14)</sup> は、スラブ以外のものについて解析し、Robertson<sup>15)</sup> は、PETN 等の固体爆薬について (5) 式を実験的に検討し、 $\delta$  の値を 5~10 としている。

このように、理論と実験との間にかかなりの差のあることは、熱の移動が伝導のみによるものでなく、対流や輻射によっても行なわれることを意味している。

Cook<sup>16)</sup> は、(1) 式を境界条件を仮定せずに直接解くことを試み、Zinn, mader<sup>17)</sup> は理論と実験の比較を行なっている。

Semenov<sup>18)</sup> は、系の温度が周囲温度よりも高い場合  $T > T_0$  を仮定して、Newton の冷却によつて熱が周囲に失われるとして、爆発の臨界条件を生成熱速度と熱損失速度の等しい点として次式を与えた。

$$VQ\rho A \exp(-E/RT) = \alpha \cdot S(T - T_0) \quad (6)$$

但し、 $V$ : 容量、 $\alpha$ : 伝熱係数、 $S$ : 断面積  
又、 $\alpha \cdot S = K$  とおくと

$$VQ\rho A \frac{E}{RT^2} \exp(-E/RT) = K \quad (7)$$

となり、(6)、(7) 式より

$$T - T_0 = \frac{RT^2}{E} \approx \frac{RT_0^2}{E} \quad (8)$$

が与えられ、この式は爆発に必要な自己加熱の温度を示すもので、Semenov の計算によるとニトログリセリンでは 10°C とされている。

(8) 式は、温度上昇が  $RT_0^2/E$  よりも大きい場合には非定常状態となるので、Semenov の式は、生成熱速度に比較して反応系中を移動する熱が大きいとする仮定があり、熱伝導が大きいか、又は極めて緩慢な化学反応が行なわれる場合にあてはまる。

伝熱係数が大きい場合には、 $T - T_0$  は小さくなり、熱伝導率は大きであるから、恒温状態として取扱わねばならず、Frank-Kamenetskii の理論と物理的な条件だけを異にしている。

Thomas<sup>19)</sup> は、Frank-Kamenetskii, Semenov の式は限られた場合にしか適用できないとして (4) 式を定常的に取扱い、臨界条件として

$$\alpha(T - T_0) - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

となる式を与えた。同様な論議は、Gray, Harper<sup>20)</sup> によつて行なわれている。

こうした定常的な取扱いとは別に、Frank-Kamenetskii は均一な反応温度と表面の冷却を考えて、非定常的に系を取扱い次式を与えた。

$$VC\rho \frac{\partial T}{\partial t} = VQ\rho \exp(-E/RT) - \alpha S(T - T_0) \quad (10)$$

この式は、Semenov の式より実用的であるが、反応系の熱の拡散が大きいとする仮定が入り、実用上なお限定されてくる。

非定常状態の系では、反応系の温度は爆発を生起する迄上昇する。何枚ならば、熱伝導率は必ず有限の値であるから、小さな熱核が生成した場合には指数函数的に温度が上昇し、系の熱平衡が乱れてくる。

断熱反応を仮定する場合にもこれに類似したモデルが考えられ、周囲に失われる熱が無限に小さくなり、(10) 式の右辺第 2 項がゼロに取れんする極限として与えられるから、

$$C \cdot \delta T / \delta t = QA \exp(-E/RT) \quad (11)$$

となる。

このとき、反応物質の温度  $T$  は、熱伝導率の値とは無関係で、境界に無限大の熱抵抗が存在するとする仮定を設ける。

(11) 式を積分すると、

$$t_{exp} \equiv \tau = \frac{C}{QA} \int_{T_0}^{T_{exp}} \exp(E/RT) dT \\ = \frac{C}{QA} \cdot \frac{RT^2}{E} \exp(E/RT) \quad (12)$$

となり、 $t_{exp}$  は爆発する迄の時間を示し、この値は発火遅れとなる。

両辺の対数をとると、

$$L_n \tau = E/RT + \text{const.} \quad (13)$$

が導かれ、(13) 式から種々な温度に対する発火遅れを測定することによつて、火薬類の発火の活性化エネルギーを求めることができる。

このように、日常実施する熱感度の実験では、完全な解答を得るには多くの難点はあるが、種々な物理的ファクターを一定と見做し得る条件を定めて、大略の比較がなされている。

本報文では、種々な起爆薬類の感度を、定速加熱による発火点、及び発火遅れを測定し熱感度に及ぼす種々な影響について実験的な考察を行なった。

比較的緩慢な熱分解によつて爆発に導かれる場合には、自己加熱効果が重要で、見掛上の感度は試料の量によつて影響される。

発火遅れの測定では、容器並びに試料の熱伝導率が重要であるほか、熱容量も感度に影響を及ぼす。この



**Table 1** Ignition points of various primary explosives (from DTA)  
Heating rate : 5°C/min.

Primary explosives	Sample weight (mg)	Ignition point (°C)
Hg (ONC) <sub>2</sub>	5	182
Hg(ONC) <sub>2</sub> (7):KClO <sub>3</sub> (3)	30	184
DDNP	5	162
DDNP(5) : KClO <sub>3</sub> (5)	30	152
Tetracene	10	148
Lead-Styphnate	10	263
Pb(SCN) <sub>2</sub> (5) : KClO <sub>3</sub> (5)	20	180
Pb(SCN) <sub>2</sub> (5) : PbO <sub>2</sub> (5)	20	242

加熱速度が大きくなるにつて、発火点は若干高くなる傾向を示す。定速加熱の発火点の測定では、緩慢な分解がおこり、試料の物理化学的な変化が、分のオーダーで進行するため、自己加熱効果が重要な役割を果し、或る温度以上で発熱分解が行なわれる場合には、系全体の熱核が増加し、加熱速度が遅い程、発火点が低温に移行するものと推論される。

又、測定上の問題としては、系の熱平衡の乱れる点で

**Table 2** The effect of the heating rates on the temperature (°C) for the explosions of the various primary explosives.  
Sample weight : 20mg

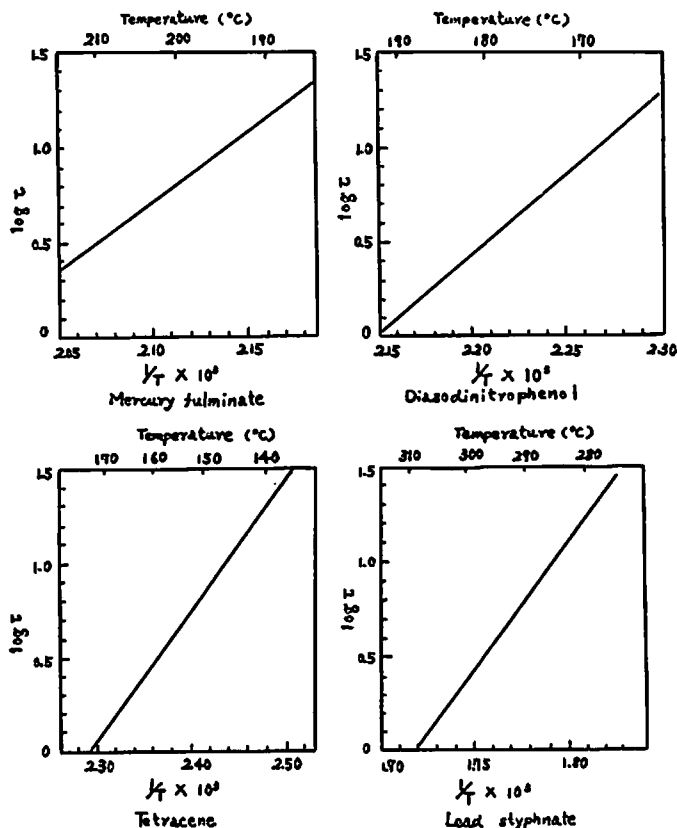
Primary explosives	Heating rate (°C/min)			
	3	5	10	20
Hg (ONC) <sub>2</sub>	178	179	185	182
Hg(ONC) <sub>2</sub> (5) : KClO <sub>3</sub> (5)	184	184	160	187
DDNP	158	160	153	162
DDNP(5) : KClO <sub>3</sub> (5)	150	153	144	155
Tetracene	140	142	264	143
Lead Styphnate	258	262	182	266
Pb(SCN) <sub>2</sub> (5) : KClO <sub>3</sub> (5)	178	180	182	183

は、系自体の温度は測定部より高く、加熱速度が速い場合には、この差が小さくなつて来ることが考えられる。

### 3.2 発火遅れの測定

試料約 10 mg を採取して発火遅れを測定した。各温度について夫々10回の測定から、平均値をとつて、log  $\tau$  と 1/T の関係をグラフにプロットした。

起爆薬単独の結果を Fig. 2 に、起爆薬一塩素酸カリ混合物の結果を Fig. 3 に示す。



**Fig. 2** Logarithmic plot of ignition curves of various primary explosives.

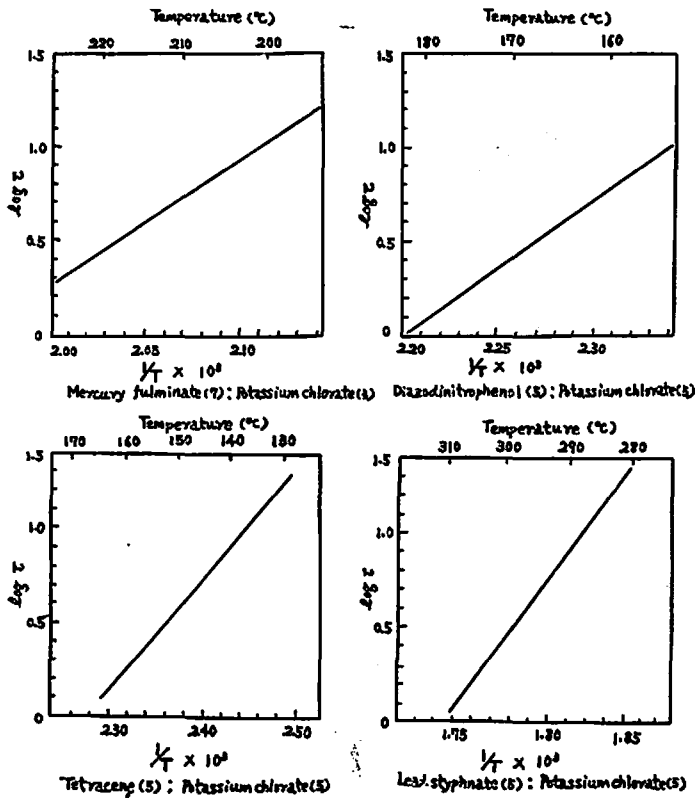


Fig. 3 Logarithmic plot of ignition curves of various primary explosives-potassium chlorate mixtures

Ubbelohde<sup>2)</sup> は、起爆薬の熱感度は、 $\tau$  を発火遅れ、 $E$  を活性化エネルギー、 $T$  を絶対温度、 $B$  を常数とすると、

$$\log \tau = E/4.57T + B \quad (14)$$

で示されることを実証しているが、Fig. 2, 3 からも明らかなように、 $\log \tau$  と  $1/T$  の間には、いずれも直線関係が見通せ、直線の傾斜より活性化エネルギーを求めることができる。

逆に、発火遅れ 5 sec. の炉温を、このグラフから求められる。Fig. 2, 3 の結果から、種々な起爆薬類の発火の活性化エネルギーと、発火遅れ 5 sec の温度を求めたものが Table 3 である。

この結果から明らかなように、雷汞に塩素酸カリを加えたものは殆ど活性化エネルギーは変わらないが、テトラセン、DDNP、トリニトロロズルシン鉛ではいずれも若干低下する。

このように、塩素酸カリを混入することによつて活性化エネルギーが低下することは、既に前報迄考察したように、界面に於ける反応の寄与率が増加して来ると推論される。

Table 3 Activation energies and ignition points of various primary explosives

Primary explosives	Activation energy (Kcal/mol)	Ignition point for 5sec delay (°C)
Hg(ONC) <sub>2</sub>	31.99	204
DDNP	37.93	176
Tetracene	32.45	147
Lead-Styphnate	62.15	292
Hg(ONC) <sub>2</sub> (7) : KClO <sub>3</sub> (3)	30.16	212
DDNP(5) : KClO <sub>3</sub> (5)	32.90	162
Tetracene(5) : KClO <sub>3</sub> (5)	30.16	147
Lead styphnate(5) : KClO <sub>3</sub> (5)	54.84	285

(13) 又は (14) 式によつて、実用的な熱感度は上記結果からも明らかなように求めることができるが、温度に関する発火遅れを、Eyring<sup>3)</sup> は理論的に取扱ひ、分解を一次式と見做して次式を与えている。

$$\tau = \frac{1}{ZA} \cdot \frac{T_0^2}{T_\infty - T_0} \cdot \exp\left(\frac{A}{T_0}\right) \quad (15)$$

但し  $A = E/R$ ,  $E$ ; 活性化エネルギー

$R$  ; 気体常数,  $Z$  ; 頻度因子

$T_0$  ; 最初の温度,  $T_\infty$  ; 最終の温度

又, Semenov<sup>1)</sup> は, 爆発が起るのは一定の反応速度に達した場合とし, 反応速度式として次式を与えた。

$$dx/dt = \Phi_0(a-x)(x) + n_0 \quad (16)$$

但し,  $a$  ; 反応物質の初期濃度

$x$  ; 時間  $t$  に於ける濃度

$n_0$  ; 単位容量当り毎秒生成する最終又は中間の分子数

$\Phi_0$  ; 温度に関する函数

発火遅れは, 試料が加熱される種々な時間の間に累積されるものとし, シリンダー状の試料では, 一般に次式がよくあてはまるとしている。

$$0.433\phi t + \log\left(\frac{n_0}{T_0}\right) = \log\left(\frac{2R\lambda N}{E r^2 Q}\right) \quad (17)$$

但し  $n_0$  ; 毎秒生成する分子数,  $T_0$  ; 系の温度

$R$  ; 気体常数,  $\lambda$  ; 熱伝導率

$E$  ; 分解の活性化エネルギー

$r$  ; 円柱状の試料の径,  $Q$  ; 生成熱

トリニトロロソルシン鉛が, この式に最もよく適用するとされているが,  $\lambda = 4 \times 10^{-4}$ ,  $E = 60 \text{ kcal/mole}$ ,  $Q = 187.2 \text{ kcal/mole}$ ,  $r = 1.0 \text{ cm}$  として Hailes<sup>2)</sup> のデータから函数  $\phi$  を  $280^\circ\text{C}$  で約 10,  $n_0$  は  $10^{15}$  であるから, この値を用いて発火遅れを計算すると,  $0.64 \text{ sec}$  となるが, 実測では  $13.3 \text{ sec}$  とかなり異なった値となる。

$n_0$  を  $10^{15}$  とすると,  $1.3 \text{ sec}$  となる。このように現在では実測値と一致する理論式は見当らず, 実測値の補正, 又は多くの仮定が必要である。

と云うのは, 発火遅れに影響する因子は, 起爆薬の薬量, 密度をはじめ, 熱伝導率, 伝導係数等, 多くの物理的条件が入つて来る上に, 反応熱等も当然寄与して来るため, 実験値に一致する理論式を見出すことは困難であるが, 実用的な感度の比較には (13) 又は, (14) 式を用いて行なわれる。

### 3.3 熱感度に及ぼす薬量の影響

#### 3.3.1 臨界爆発薬量

雷汞, DDNP の薬量と爆発率の関係を測定した結果を Fig. 4 に示す。

結果から明らかなように, 雷汞, DDNP 共に薬量が増加するにつれて爆発を生起する温度は低温に移行する。グラフから臨界爆発温度と薬量の関係を求めたものが, Table 4 である。

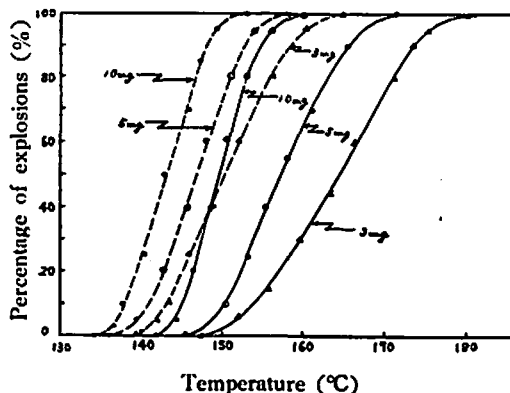


Fig. 4 Effect of masses on the initiations of the explosions of diazodinitrophenol and mercury fulminate.

— ; mercury fulminate.

..... ; diazodinitrophenol

Table 4 Critical explosion temperatures for the mercury fulminate and diazodinitrophenol

Sample weight (mg)	Mercury fulminate	Diazodinitrophenol
3	164	153
5	158	146
10	150	140

試料の量が少ない場合には, 自己加熱によつて生成する熱が周囲に失われて, 起爆薬は緩慢な分解を行なうにとどまり, 爆発に生長しない<sup>3)</sup>。

#### 3.3.2 発火遅れの測定

雷汞, DDNP の薬量をかえて発火遅れを測定した。この結果を Fig. 5, 6 に示す。

結果から明らかなように,  $\log \tau$  と  $1/T$  の間には, 薬量が  $3 \sim 10 \text{ mg}$  では直線関係が成立する。然し, 薬量が  $20 \text{ mg}$  になると, 雷汞, DDNP 共に直線関係は成立せず, 発火遅れも若干長くなる。

(14) 式が成立する場合には, 試料の熱伝導率とは無関係で, 境界には無限大の熱抵抗を有するとする仮定があるが, 実験装置の熱容量に支配され, 試料が容器と接触する部分で多量の熱を吸収し, 温度低下をもたらすものである。

このように, 反応管の熱容量及び熱伝導率も無視できない。この点を確認するために, 反応管に金属を用

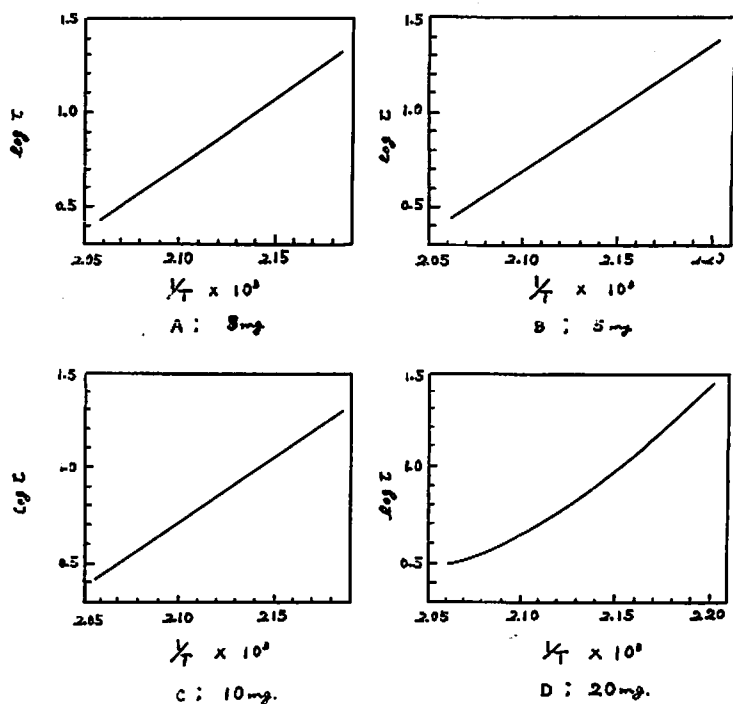


Fig. 5 Effect of weight of sample on induction period of mercury fulminate.

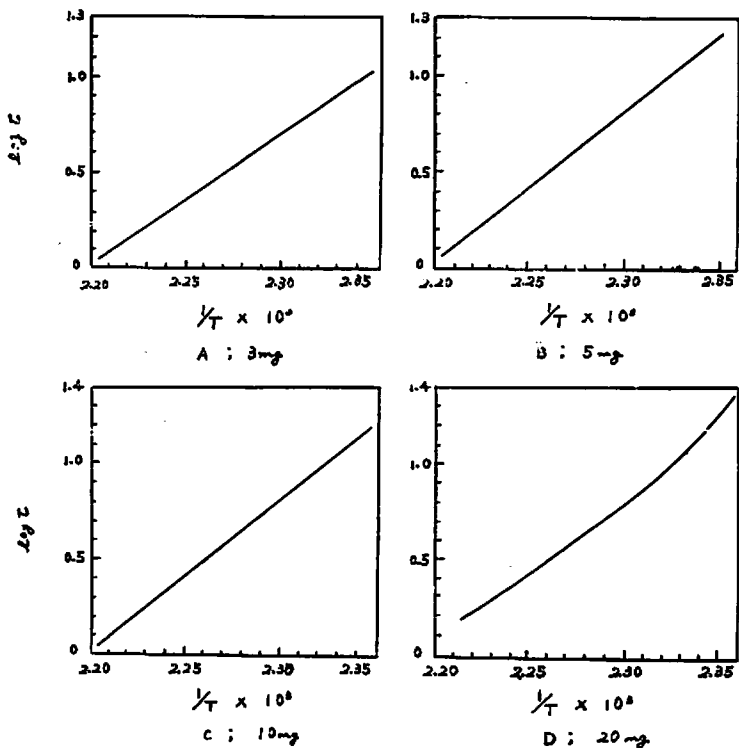


Fig. 6 Effect of masses of diazodinitrophenol on induction period.

いて発火遅れを測定した結果をに Fig. 7 示す。

熱伝導率の小さいガラスでは、薬量の差が無視できなくなるが、金属の場合には薬量が 20 mg であっても  $\log \tau$  と  $1/T$  の間には直線関係が成立する。

このことから、発火遅れを測定する場合には、なるべく、熱容量が大きく、反応管の局所的な冷却が影響を及ぼさないような方法を講じなければならない。

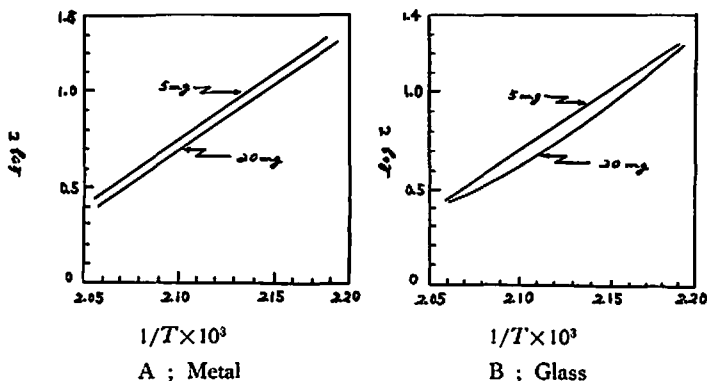


Fig. 7 Effect of reaction vessel on induction period of mercury fulminate.

### 3.4 圧搾試料による実験

今迄のべた発火遅れの測定は、いずれも起爆薬は未圧搾の状態で行なつた。圧搾した試料を用いる場合には、発火遅れは未圧搾のものに比較して短くなると云う報告は、Ubbelohode, Woodward<sup>22)</sup> が當秉

について実験している。

DDNP を直径 1.2 mmφ のシリンダーに、約 3 ton/cm<sup>2</sup> の圧搾成型した試料を用いて実験した結果を、Fig. 8 に示す。

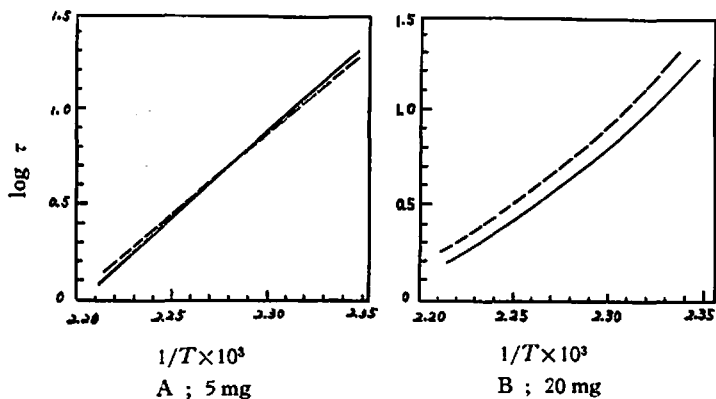


Fig. 8 Effect of compression on induction period of diazodinitrophenol  
 — ; Loose (density ca. 0.52g/cc)  
 - - - ; Pressed 3,000kg/cm<sup>2</sup> (density ca. 1.41g/cc)

結果から明らかなように、薬量の少ない 5 mg では、未圧搾と圧搾した試料の間には差は認められない。然し 20 mg では、この差は大きくなり、圧搾することによって発火遅れは長くなる。

このような傾向はテトラセンにも見受けられる。試料を反応管に投入するときには、熱エネルギーの吸収は試料表面から行なわれ、未圧搾の場合には、恒温に

加熱された壁に接する起爆薬の量が増加するため、単位量当りのエネルギーの吸収が大きいことが予想され、試料の量が少ない場合には、圧搾及び未圧搾試料共に比表面積が大きいため、見掛上、発火遅れに影響を及ぼさないと見做される。

又、未圧搾の試料では、介在する空気によって熱の移動が妨害され、局所的な加熱がおこなわれ易く、爆



発を生起するに必要な核の大きさから考えると<sup>21)</sup>、起爆薬の爆発の生起には、二次爆薬に見られる大きい爆発核を必要としないため、壁面に接する起爆薬の薄い層に於いて励起され、この点が爆発中心となつて系を爆発に導くことができるので、系内の熱伝導率が大きい値を示すことは、爆発反応の生起にマイナスの効果を示すものである。

又、雷汞の結果を Fig. 9 に示すが、この場合には、薬量が 20 mg の場合でも僅かに鈍感になるにすぎず、

DDNP、テトラセンと若干異なつた様相を示す。

雷汞は  $3 \text{ ton/cm}^2$  の圧力で圧搾するときには結晶は歪を生じ<sup>21)</sup>、小さく破碎されてこれらが X 線的に接合した状態となるので、試料自体が熱に対して鋭感となり、試料の熱伝導率による影響をかなり打消しているものと考えられる。

こうした傾向は熱分解の過程で小さく破碎されつつ活性に富んで来る物質に認められ、トリニトロソルシン鉛も、雷汞に類似した結果となる。

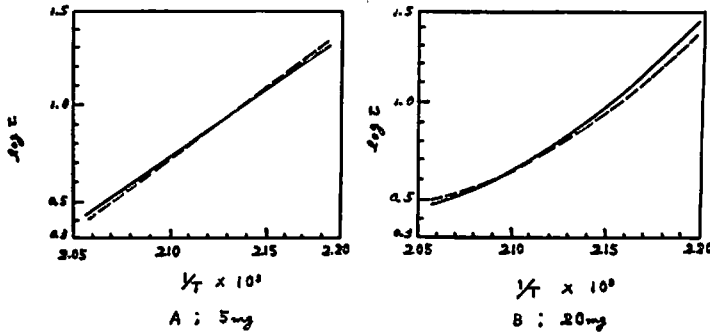


Fig. 9 Effect of compression on induction period of mercury fulminate

— : Loose,  
 ..... : Pressed. ca.  $3,000 \text{ kg/cm}^2$

### 3.5 熱感度に及ぼす純度の影響

起爆薬の純度が低下するにつれて、熱分解反応の生起は低温に移行することについては既にのべたが<sup>21)</sup>、純度の異なる 3 種類の雷汞について発火遅れを測定した結果を Fig. 10 に示す。

純度 98.6, 98.9% の雷汞は殆ど差はないが 89.2% の雷汞は若干鈍感になる。

発火遅れの 5 sec 温度は、前 2 者が約  $203 \sim 204^\circ\text{C}$  であるのに対し、後者は  $198^\circ\text{C}$  である。直線の傾斜より活性化エネルギーを求めると、 $32 \sim 33 \text{ kcal/mole}$  であるのに対し、純度の低い雷汞は約  $30 \text{ kcal/mole}$  と僅かに低い値である。

純度の低い雷汞は、過剰の水銀イオンを結晶格子中に包含し、格子の不整の度合いが大きく、加えて結晶はやや微細であることから、反応は活性化エネルギーの小さいグレインバウンダリーで行なわれ易く鋭感性を示すものと思われる。

DDNP を  $100, 120^\circ\text{C}$  の温度で 10min 熱分解したのち、発火遅れを測定した。 $100^\circ\text{C}$  で熱分解する場合には、窒素量は殆ど変化しないが、 $120^\circ\text{C}$  では 26.6% から、22.06% と僅かに分解する。

$\log \tau$  と  $1/T$  の関係を Fig. 11 に示す。 $100^\circ\text{C}$  で 10 min 加熱した試料は僅かに鋭感になるが、 $120^\circ\text{C}$  では逆に鈍感になる。活性化エネルギーも、未処理及び  $100^\circ\text{C}$  で熱処理したものが  $36 \text{ kcal/mole}$  であるのに対して、 $120^\circ\text{C}$  で熱分解したものは  $32 \text{ kcal/mole}$

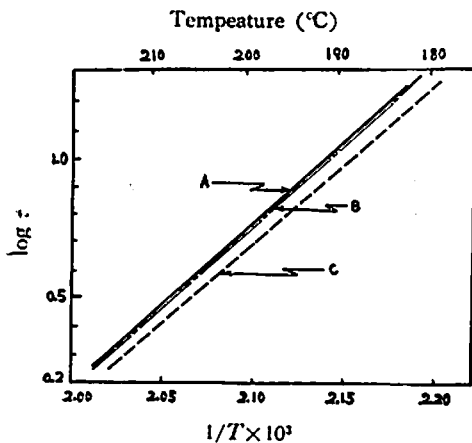


Fig. 10 Effect of purity on induction period of mercury fulminate.

A ; 98.6%, B ; 98.9%, C ; 89.2%

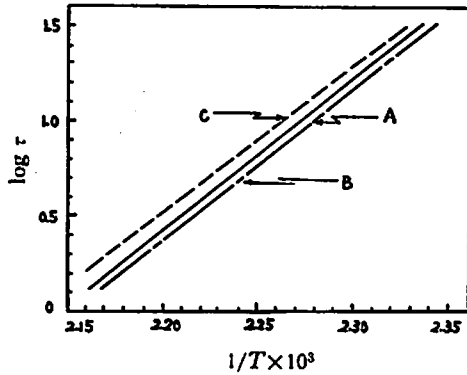


Fig. 11 Effect of heat treating on induction period of diazodinitrophenol.

Heat treating  
 A ; none, B ; 100°C-10min.,  
 C ; 120°C-10min.,

であつた。

このように活性化エネルギーが低下するにも拘らず、鈍感になるのは、系全体を爆発に導く核の生成は 120°C で分解した方がおこりにくいと思はれる。

第2報でのべたように、結晶の崩壊によつて低温に於ける反応性は増大し、熱感度も鋭敏になるが、分解がかなり進むと、系全体爆発に導く核の生成が行なわれにくく、高速度の爆発反応は生じにくくなつてくる。

### 3.6 短い時間予熱した起爆薬類の感度

爆発反応は初期の過程では一般に化学反応によるものであるから、化学反応が成る程度進行し、この過程で生成する反応性に富んだ物質が、起爆薬内に残存する場合には、比較的小さいエネルギーで系を爆発に導

くことができる筈である。

このような現象は既にのべたように<sup>21)</sup>、熱分解した起爆薬の分解性及び感度の差からもうかがわれる。

Jones<sup>22)</sup> は、火薬類を発火点よりも僅かに低い温度で予熱したのち、再び冷却した場合の感度について研究し、予備加熱による鋭感性をメモリー効果として報告している。

即ち、起爆薬を一定温度で連続的に加熱したとき、時間  $\tau_1$  で発火する試料を、その温度で  $\tau_1$  よりも短い時間  $\tau_2$  で加熱したあと冷却し、次にこの温度で再び発火遅れを測定するとき、 $\tau_3$  で発火したとすると、厳密には次式が成立する。

$$\tau_1 = \tau_2 + \tau_3 \quad (18)$$

然しながら、実際には冷却された試料を再び所定の温度に加熱するに要する時間が入つて来るので (18) 式は成立せず、実際には

$$\tau_1 \leq \tau_2 + \tau_3 \quad (19)$$

となり

$$\tau_1 > \tau_3 \quad (20)$$

が成立する場合にも、メモリー効果と呼ぶことができる。

メモリー効果があらわれるためには、発火反応の誘導期間中に、系が自触又は連鎖反応的な分解を行なつて活性な生成物(ラジカル又は欠陥)が、冷却後も系内に残存することが必要とされている。

Jones 等によると、分解生成物が系外に逃散しない場合には、前記したメモリー効果があらわれ、逆の場合には鈍感になるとしている。起爆薬類についてこの点について実験した結果を次表に示す。

Table 5 Memory effects of various primary explosives

Primary explosive	Temperature (°C)	Average delay to ignition single heating (sec)	Subheating interval (sec)	Delay to ignition after Subheating (sec)	Total heating interval (sec)
Hg(ONC) <sub>2</sub>	190	11.2	5	8.2	13.2
DDNP	165	11.0	5	7.6	12.6
Tetracene	140	9.0	2	8.2	10.6
Lead styphnate	280	12.0	5	8.8	13.3
Hg(ONC) <sub>2</sub> (7)-KClO <sub>4</sub> (3)	200	10.6	5	7.2	12.2
DDNP(5)-KClO <sub>4</sub> (5)	160	7.6	3	5.8	8.8
Pb(SCN) <sub>2</sub> (5)-KClO <sub>4</sub> (5)	190	9.8	5	6.9	11.9

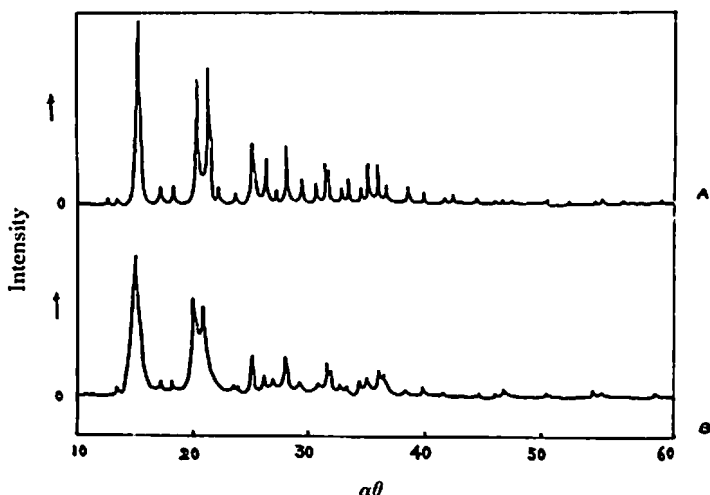


Fig. 12 X-Ray diffraction of diazodinitrophenal

A; Heat treating, none

B; Subheating, 165°C—5sec.

このようにいずれの起爆薬にも(20)式を満足する条件が得られ、メモリー効果が認められる。

Jones は、テトラセンにはメモリー効果は認められないとしているが、テトラセンの場合、140°Cで5sec加熱する場合には、 $\tau_3$ は10.2 secとなり鈍感となるが加熱時間が2~3 secでは予備加熱によつて鋭感性を示す。

予備加熱を行なつたDDNPをX線によつて分析してみると、Fig. 12に示すように、回折線が僅かに拡散図形を示している。これは100°Cで10 min熱分解した回折線に類似しており、短い時間加熱することによつてDDNPは不整の箇所を増し活性になるものである。

Table 5からも明らかなように、起爆薬に酸化剤を混入する場合にもメモリー効果が認められる。メモリー効果を示す予備加熱の温度、時間は重要で、例えばロダン鉛—塩素酸カリ混合物の場合では、140°C以下の温度で30 sec加熱しても、この効果はあらわれない。

以上のことから、メモリー効果は起爆薬類の結晶が崩壊されて、結晶内に歪や欠陥等の不整箇所の比率が増加したり、あるいは活性なラジカルが生成する場合に認められる現象である。

然し一般には、活性ラジカルは生成したとしてもその存続時間は短く、冷却後も系内に残存する確率は少ないと考えられるが、X線分析の結果からも明らかなように、結晶の不整は冷却後も残存することから、メモリー効果は、ズリや歪、又は核の発生、欠陥等に起

因する所謂結晶不整によつておこるものであろう。

既にのべたように、熱分解反応に於ける鋭感性と本質的には同一の機構で鋭感化されることが推論できる。

#### 4. 総括

起爆薬類の発火点は、試料の加熱速度、採取量によつて影響を受け、一般には加熱速度が遅く、試料の量が多くなるに従つて発火点は低下する。

緩やかな加熱を行なう場合には、起爆薬類の自己加熱が無視できなくなり、試料が増加し、加熱速度が遅くなるに従つて、初期反応によつて生成する熱が系を励起するのに有効に働くものと見做される。

発火遅れの測定では、試料の量が多くなるにつれて見掛上鈍感になるが、これは起爆薬が加熱されるのに多量のエネルギーを吸収し、特に容器の熱伝導率の小さいガラスのような場合には、起爆薬と接触する面の温度低下をもたらすため、発火遅れは長くなる。

試料を圧搾して発火遅れを測定する場合には、量が增加すると試料内の熱伝導率が増加し、感度は見掛上鈍感になるが、雷汞やトリニトロロソルシン鉛等ではこの影響は少ない。これは圧搾することによつて歪エネルギーが蓄積されて鈍感になると考えられる。

このようなことから、熱感度の測定にあつては、試料の物理的な諸条件の外に、容器の熱伝導率、熱容量などについて充分考慮する必要がある。

爆発の熱理論に立脚した多くの理論式は提唱されているが、実用的にはUbbelohdeの実験式が適用される。

一般に行なう感度試験では、起爆薬類の場合、試料が数 mg で充分大きい熱容量の反応管を用いれば、熱感度の比較が可能であり、この場合  $\log \tau$  と  $1/T$  の間には直線関係が見通せ、発火の活性化エネルギーを計算することができる。

各種起爆薬類の感度の序列は、定速加熱によつて測定した場合も、発火遅れを 3~15 sec の間で測定した場合も同一で、テトラセン、DDNP、ロダン鉛—塩素酸カリ、雷汞、トリニトロロゾルシン鉛の順となる。

塩素酸カリを混入する場合には、テトラセン、DDNP、トリニトロロゾルシン鉛は若干鋭感になり、雷汞は鈍感になることは、熱分解反応の結果と同一である。これは低温に於いて、塩素酸カリと反応し易い物質の生成と、反応の伝播過程に塩素酸カリが寄与して来ることを示すものである。

純度の低下した起爆薬類の感度は、一般には鋭感になる。雷汞の場合、純度が 98~99% のものでは、活性化エネルギーが約 32~33 kcal/mole から、純度が 89.2% になると 29~30 kcal/mole と低下してくる。結晶不整や結晶の微細化によつてこのような鋭感性を示すものであるが、120°C で熱分解した DDNP は鈍感になるように、反応生起と同様に、高速分解のおこり易さも熱感度に影響を及ぼす。

メモリー効果は、一般の起爆薬類に認められるが、これは加熱によつて結晶の不整箇所を増して活性化されるもので、本質的には、低温加熱処理による鋭感性と同一である。

以上の如く、起爆薬類の熱感度は、その測定方法によつてかなり変化するが、本質的な反応性については熱分解の機構と同一で、大略の感度は熱分解反応によつて推論できる。

本研究を行なうにあたり種々御援助下さつた旭化成火薬技術部長、東島氏、雷管工場研究係長、鈴木氏、及び実験に協力された樋口、三重野氏、結果を検討していただいた新美博士、秋光氏、九州工大、吉田教授長田助教授に対して厚く御礼申し上げる。本報文は工業火薬協会、昭和38年秋季研究発表会で報告した。

#### 文 献

- 1) R. C. Farmer, J. Chem. Soc., 117, 1603 (1920)
- 2) O. K. Rice, A. O. Allen and H. C. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 57, 2212 (1935)
- 3) O. M. Todes, Zhur. Fiz. Khim., 4, 71 (1933); *ibid.*, 13, 868, 1594 (1939); *ibid.*, 14, 1026, 1447 (1940)
- 4) N. N. Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions" Oxford University Press (London) 1935
- 5) H. Eyring et al, Chem. Rev., 45, 69 (1949)
- 6) A. J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc., (London) 44, 677 (1948); *ibid.*, 45, 85 (1949)
- 7) P. H. Thomas, *ibid.*, 54, 69 (1958)
- 8) A. R. Ubbelohode, Phil. Trans. Roy. Soc., (London) A241, 204 (1949)
- 9) F. P. Bowden and A. D. Yoffe, "Fast Reactions in Solids." p. 20 Butterworths (London) 1958
- 10) J. Berchtold and J. Eggert, Naturwiss., 40, 55 (1953)
- 11) J. S. Countney-Pratt and G. T. Rogers, Nature, (London) 175, 632 (1955)
- 12) A. D. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics." Princeton University Press, New Jersey, 1955
- 13) E. K. Ridel and A. J. B. Robertson, Proc. Roy. Soc., (London) A195, 135 (1948); "3rd Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena," Williams and Wilkins, Baltimore 1948
- 14) P. L. Chambré, J. Chem. Phys., 20, 1795 (1952)
- 15) A. J. B. Robertson, "3rd Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena." p. 545 Williams and Wilkins, Baltimore, 1948
- 16) G. B. Cook, "6th International Symposium on Combustion." p. 626, Reinhold, New York 1957; Proc. Roy. Soc. (London) A 246, 154 (1958)
- 17) J. Zinn and C. L. Maxer, J. Appl. Phys., 31, 323 (1960)
- 18) P. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. (London) 54, 60 (1958)
- 19) P. Gray and M. J. Harper, *ibid.*, 50, 381 (1959)
- 20) H. R. Hiels, *ibid.*, 29, 544 (1933)
- 21) 山本一元, 工火誌, 24, 245 (1963)
- 22) A. R. Ubbelohode, Sensitiveness of Explosives" p. 204, Engineering Soc., 1948
- 23) F. P. Bowden and A. D. Yoffe, "Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids." Cambridge University Press, Lond

## Behaviours of Primary Explosives. V.

### “Heat Sensitivity of Primary Explosives.”

Kazumoto Yamamoto\*

Determination methods were studied and comparison was made with respect to the heat sensitivity of various primary explosives.

When heat is applied to samples uniformly, the ignition point is recognized to fall with the rate of heating. The volume of sample also is found to have effect on the ignition point.

In its determination, the induction period is found to be influenced by the volume of sample, conduction of fabrication, thermal conductivity and thermal capacity of the heating vessel.

In the case of slow application of heat in which self-heating effect manifests itself, the ignition point falls as the volume of sample increased.

In the determination of induction period, however, the apparent heat sensitivity begins to fall when the volume of sample exceeds a certain magnitude, with result that the linear relation between  $\log \tau$  and  $1/T$  falls to appear.

This tendency is more conspicuous when the thermal conductivity of reaction vessel is small.

Ignition points and induction periods were determined of mercury fulminate, diazodinitrophenol, tetracene, lead trinitroresorsin and lead thiocyanate-potassium chlorate.

In heat sensitivity, their order (from higher to lower) is; tetracene, diazodinitrophenol, lead thiocyanate-potassium chlorate, mercury fulminate, lead trinitroresorsin.

When potassium chlorate is incorporated, tetracene and diazodinitrophenol have their heat sensitivity sharpened, while mercury fulminate has its heat sensitivity turns delicate.

Primary explosives with lowered purity exhibit higher heat sensitivity.

---

(\* Research Laboratory for the Department of Explosives, Ashahi chem. Ind. Co. Ltd., and the Department of chemistry, Institute of Technology, Kyushu.)