

$$\begin{aligned}
 &= \int_{-1}^1 \frac{dx}{(X-x)^4 + 2(R^2 + \rho^2)(X-x)^2 + (R^2 - \rho^2)^2} \\
 &= \int_{-1}^1 \frac{dx}{(X-x)^2 \sqrt{1 + \left(\frac{R+\rho}{X-x}\right)^2} \sqrt{1 + \left(\frac{R-\rho}{X-x}\right)^2}} \dots\dots\dots (h)
 \end{aligned}$$

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{Z^2 dZ}{\sqrt{\phi(Z)}} = \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1 + \left(\frac{R+\rho}{X-x}\right)^2} \sqrt{1 + \left(\frac{R-\rho}{X-x}\right)^2}} \dots\dots\dots (i)$$

式 (g) 及 (h) を数値計算することによつて式 (i) のポテンシャルが求められる。

同様に

## The Theory of Blasting II

By Nobuji Yamaya

### Explosion of a Cylindrical Cartridge.

In previous papers it is reported that when an explosion of a point charge occurs at the origin in an isotropic medium, the internal stress due to this explosion at a point P and at a distance r from the origin is proportional to  $r^{-2}$ . By this hypothesis, the case of line charge of explosives has been discussed and an equipotential curves evaluated.

This paper as part II, the potential at any point due to the explosion of a cylindrical cartridge by the same  $r^{-2}$  law has been calculated by an equation (2) and equipotential curves shown by Fig 2. By differentiation of equation (2), the amount of force and its direction can also be evaluated.

(Nihon Carlit KK)

## 硝安・食塩系の熱分解

(昭和26年6月10日受理)

疋田 強・西村敏行・米田園昭

(東京大学工学部火薬学教室)

本研究は硝安及び硝安と食塩その他の物質との混合物の熱分解を 1) ガス発生速度 2) 発火点 3) 重量減少速度等の測定により追求したもので、硝安の爆発分解に就ては別に研究を行う予定である。

### I 硝安の熱分解速度

試料硝安は化学用最純品を再結晶し真空乾燥器で90°で乾燥した後P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>デシケーターに保存する。融点167.3°C, 水分0.15%。

分解温度は210~290°Cを選ぶ、この間にて反応はNH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>→N<sub>2</sub>O+2H<sub>2</sub>Oを主とし副反応によるN<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>の生成が少い。

装置は図1の如くで、試料1gの中に熱電対を入れ、発熱反応による温度上昇を避け出来る限り一定温度で分解させるため、炉温を電圧と空気冷却で調節する。水蒸気はW部に濃縮させN<sub>2</sub>Oを飽和食塩水上

に捕集する。

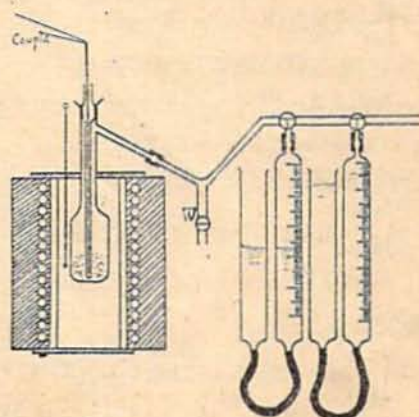


Fig. 1 Apparatus

純硝安の熱分解速度を図2に掲げる。

試料の加熱開始後15分間は恒温に達する期間である。恒温になつてからの分解のみを採り分解速度式を樹てると240~260°の範囲は一次式に、270~290°Cでは初期分解を除いて二次式に適合する。270~290°での分解も初期反応のみをとると一次式にて表しうるから、分解の初期反応は一次式として活性化熱を計算すると65.5 kcal/molとなる。

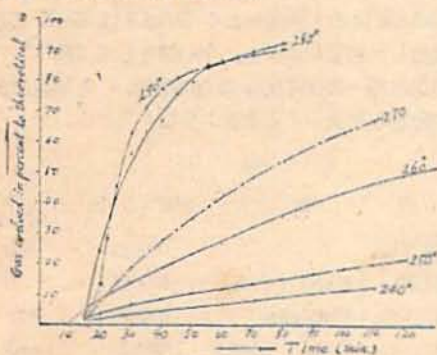


Fig. 2 Decomposition of Pure  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

本実験に於ては精密ガス分析を行なかつたので速度論的考察に就ては後日を期すこととし、ここではごく一般的な傾向のみを記すに止める。

## II 食塩の硝安分解に及ぼす影響

図3は食塩5%を混入した硝安の分解曲線である。

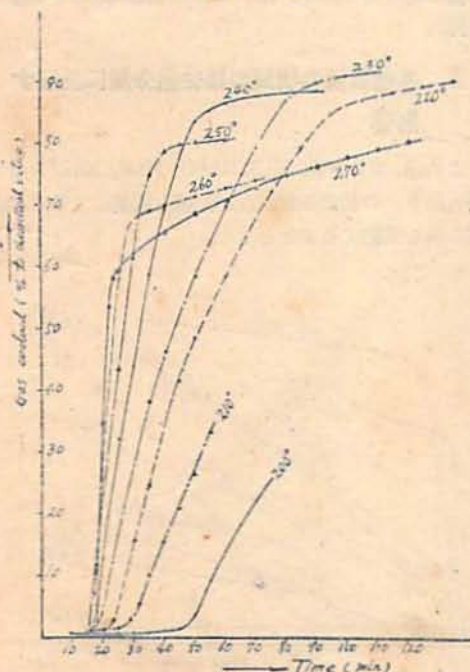


Fig. 3  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  with 5% NaCl

この他、1, 2.5, 8, 10, 20% 混合物につき同様の測定を行つたが結果は概ね同じ傾向を辿り、図4に示した

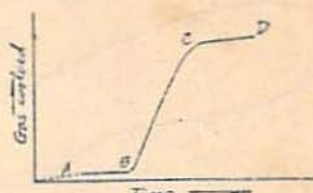


Fig. 4

様な過程をとる。ABは誘導期間、BCは反応加速期間、CDは反応減速期間である。塩の温度が一定となつてからの誘導期間を図示すると図5、Aとなり食塩

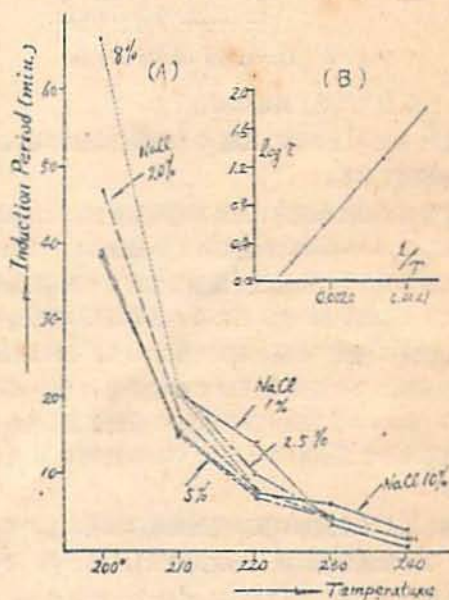


Fig. 5 Induction Period

混合量には殆どよらぬ値をうる。今この誘導期間の平均をとり $\tau$ とすると $\tau$ は温度の函数として

$$\tau = Be^{A/T} \dots \dots \dots (1)$$

で良く表される (Fig 5, B)。A=E/R とし活性化熱 E は 38 kcal/mol の値をうる。誘導期間の存在は既に Sounders<sup>1)</sup>の報告にもあるが、反応減速期間の存在は本研究により明らかとなつた面白い現象である。反応加速が急に停止して緩やかな分解に移行する位置を分解率で表すと図6を得る。即ち食塩混合量の少い程、又温度の高い程加速期間は早く終了する。併し8%以上の食塩が存在する場合は混合量の影響は極めて小となる。図6の結果は食塩の分解促進効果は食塩自体の分解に伴つて生じていることを暗示するもので試料中の食塩残存量を分析した所、誘導期間中には食塩量は殆ど変化がないのに、反応加速期に入ると急に減少し始

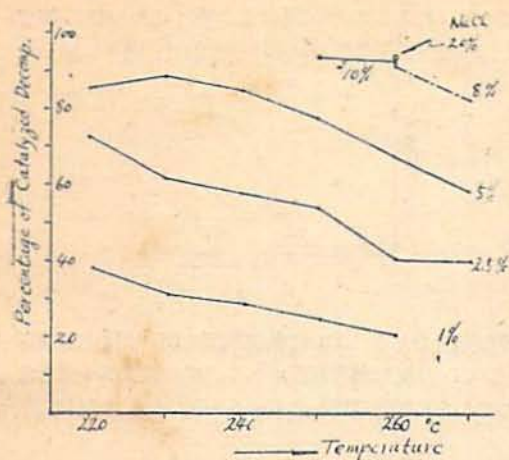


Fig. 6 Duration of Catalysis

め、減速期には殆ど食塩は残存しない。

食塩 8% 以上の時は食塩の分解完了以前に硝安の分解が完了する。

又試料の酸度を測定した所誘導期終期には遊離硝酸として 0.3~0.5% を含むことが確認され、試料に最初から 0.5% の濃硝酸を添加しておくこと誘導期は消失することを知った。即ちこの誘導期は硝安が一定の酸度に到達する迄の期間と解すべく、それ以後は食塩が酸により分解をうけて接触効果の強い  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  等のガスを放出する為硝安の分解が著しく促進されるものと思はれる ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  の効果は VI で述べる)。

何れにしても食塩の反促進効果は顕著なものであり、この加速分解は概ね一次式で示しうるから、その速度恒数  $k$  の値を図 7 に示しておく。食塩 2.5~5% 混合の際促進効果は最も大きい様である。

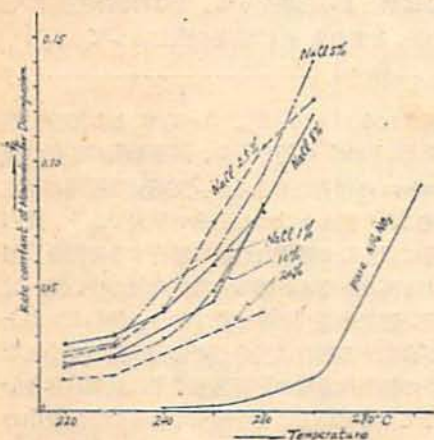


Fig. 7 Rate Constants.

### III NaCl の代りに $\text{NaNO}_3$ と $\text{NH}_4\text{Cl}$ を混じた場合

食塩と硝安の系は不安定系で硝曹と塩安に分れる傾向が強いから最初から  $\text{NaCl}$  5% に相当する  $\text{Na}$  と  $\text{Cl}$  を  $\text{NaNO}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の形で混合した場合の分解を測定して見た。尙空試験として  $\text{NaNO}_3$  又は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  単体混合をも実験した。

$\text{NaNO}_3$  は殆ど影響がなく  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は  $\text{NaCl}$  と非常に類似した効果を与える。今一例として  $250^\circ\text{C}$  の場合の加速期一次分解反応の速度恒数  $k$  と加速期終了迄の分解率を表示すると表 1 の如くである。

表 1

試料	250° の k	加速分解の%
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.0021	0
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3$ (7.8)	0.0026	0
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl}$ (5%)	0.068	77
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (4.9%)	0.082	85
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3$ (7.2) + $\text{NH}_4\text{Cl}$ (4.6)	0.070	75

一般的に云つて  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の形が最も促進効果が大きい。が、 $\text{NaCl}$  も殆どそれに近い効果を示し、 $\text{NaNO}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の共存では  $\text{NaCl}$  の場合に類似の効果と与えることが分る。即ち  $\text{NaCl}$  は溶解塩中で



の複分解を行う傾向が強いものと考えられる (後述 VI 参照)。

### IV 其他数種の物質の硝安熱分解に及ぼす影響

この他、ガラス粉、 $\text{KCl}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$ , 等 (図 8) の効果を調べたが記述を簡明にするため結論のみを要約することとする。

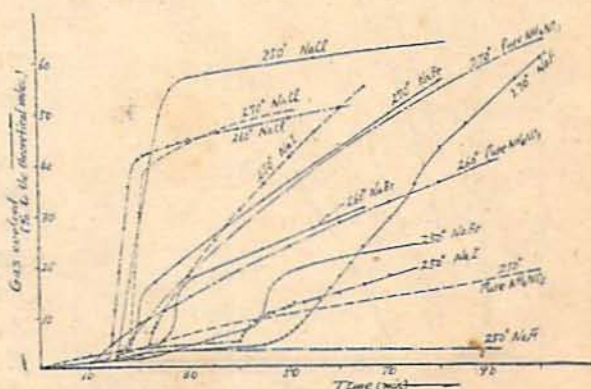


Fig. 8 Effects of Sodium Halides

「ガラス粉」——20~32 メッシュのテレックス粉を硝安又は硝安食塩系に 10% 添加したか反応速度は著しい変化を示さなかつた。即ち器壁の影響は僅少である。

「塩化カリ」——食塩と大同少異の効果を与える。反応加速期の終末が食塩より早い様である。

「二酸化マンガン」—— $MnO_2$  のみの場合促進効果は  $240^{\circ}C$  以上で認められるが、その程度は高々硝安のみの時の 1.5 倍程度である。併し食塩が同時に存在すると誘導期間は食塩のみを混じた場合に比し相当延長されるが、それ以後の加速分解は食塩のみの時より遙かに大で且つ反応加速期が長く持続する。

「弗化ソーダ」—— $NaF$  は硝安の分解を抑え誘導期間を非常に長くする。この間に  $HF$  の発生が認められる。誘導期終了後弱い加速期が長く続く。

「臭化ソーダ」「沃化ソーダ」—— $NaI$  と  $NaBr$  は類似した効果を与える。何れも  $NaCl$  よりも長い誘導期を示し、その終り頃から  $Br_2$ ,  $I_2$  の蒸気が発生し始め、反応加速作用を示す。 $NaCl$  に比べると反応加速期間は速かに終了し、硝安単体の分解速度と略等しい速度で以後の分解を続けてゆく。

### V 発火点試験成績

実験法：徑 13 mm 長さ 40 mm のガラス管中に試料 0.1 g を採り密封してアンプルを作りこれを一定温度に加熱した電気炉中の鉄坩堝に投入し、爆発迄の時間と温度の曲線を作る。乾燥硝安、27% 吸湿硝安及び水単体の時のアンプル破壊実験の結果は図 8 である。吸湿水分の影響は殆どない。水のみ時の結果からアンプルの破壊圧は平均約 3 気圧と推定される。

本法の特長は分解ガスが逸散することなく試料と接触していること、吸湿水分が保存されること等により少量の試料で大量の場合を推定しうることであるが、欠点はアンプルの耐圧強度を一定にすることが困難な点である。

図 9 に  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$ ,  $NaF$ ,  $KCl$  及び  $KI$  を 2.5% 宛加えた試料の発火曲線を示す。食塩が最も分解促進効果が強く  $NaF$  は寧ろ抑制的に働いていることは前項の実験と良く一致する。カリ塩も略同様である。これらの発火点曲線は著者が前に提出した式  $\tau = Be^{A/T} + \frac{c}{T} + D$  にて良く表されるが、ここでは単に待時間 100 秒及び 200 秒に対する発火温度をとつて添加物の効果を見ることとし、結果を表 2 に總括する。

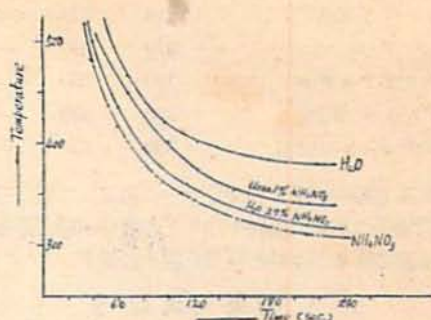


Fig. 9 Explosion of Sealed Tube

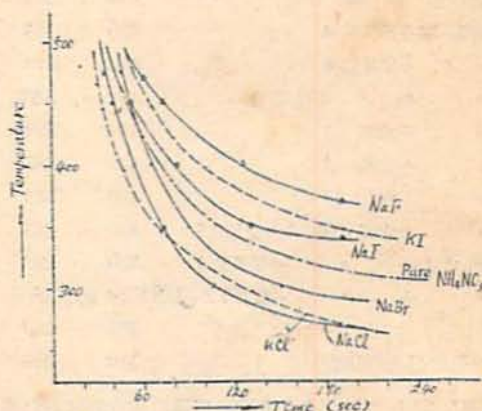


Fig. 10 Effects of Alkali Halides 2.5%

表 2 発火点試験結果

備考欄記号：(++)著しく促進, +稍促進, ±殆ど(無影響, -)稍抑制, ---著しく抑制

試料	待時間 100sec °C	同 200sec °C	備考
硝安単体	357	312	
尿素 1% 添加	400	340	---
チフェニルアミン 1%	360	310	±
緑青 1%	345	300	+
炭酸アンモン 1%	370	332	-
モリブデン酸アンモン 1%	382	332	-
磷安 1%	400	345	---
塩安 1%	332	280	++
塩化リチウム 2.5%	308	270	++
塩化アルミ 2.5%	304	270	++
食塩 2.5%	305	267	++
臭化ソーダ 2.5%	335	290	+
沃化ソーダ 2.5%	375	340	-
弗化ソーダ 2.5%	420	370	---
塩化カリ 2.5%	320	270	++
沃化カリ 2.5%	400	345	-
二酸化マンガン 2.5%	335	290	+
酸化鉛 PbO 1%	408	325	-

マゼンタ (塩化塩) 1%	318	276	++
ナフタレン	370	330	-
ニトログアニジン	320	290	++
レゾルシン 0.1%	390	320	-
ピロガロール 0.1%	390	320	-

次に三号硝安爆薬の各成分を一つ宛又は二種、三種含む硝安系の発火点曲線を作りどの成分が硝安爆薬の発火を決定するかを見た結果を表3に示す。

表3 発火点成績 II

試料	待時間 50秒	待時間 80秒
硝安単体	433	374
硝安 74+DNN 4	470	395
＊ + TNT 4	440	370
＊ + ＊ + 食塩 15	390	320
＊ + 木粉 3	346	294
＊ + 澱粉 3	330	285
＊ + 食塩 15	390	325
＊ + 木粉・澱粉 3+食塩 15	320	265
＊ + ＊ + TNT 4	320	280
＊ + ＊ + TNT 2+DNN 2+食塩 15	315	260
三号硝場 (厚製)	310	260

表2, 表3の結果より食塩及び他の塩化物は何れも非常に硝安の分解を促進し、木粉澱粉等可燃体を硝安に混じた場合と略同程度の発火点(急激分解)を来すことは硝安爆薬中の食塩が決して単なる消焰剤として作用するものではないらしいことを示す。勿論爆発分解の場合は様子は火分異なるからこれに就ては続いて研究する予定である。只食塩を含む硝安系爆薬の安定度試験或は硝安爆薬製造の場合等はこのことは充分注意されて良い。

硝安の分解を阻止するものとしては尿素、酸化鉛(PbO)、モリブデン酸アンモン等が良いが塩基性の強いものは却て分解を促す様である。

## VI NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl ガスの硝安分解に対する影響

石英バネ秤に純硝安約1gを精秤し一度溶解させた後冷却して固化させそこに Cl<sub>2</sub>, HCl, 及び NH<sub>3</sub> の

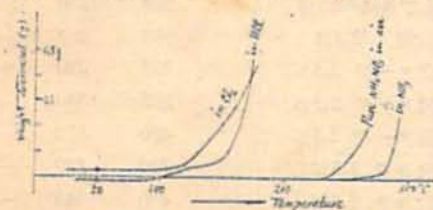


Fig. 10 Catalytic Effects of Gases to NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1g

乾燥ガスを徐々に通じ乍ら加熱し、分解減量を追求した結果図10を得た。HCl ガスの場合最初重量増加があり、Cl<sub>2</sub> の場合最初重量減少が見られたが理由は分らない。図10の結果は Cl<sub>2</sub>, HCl の著しい分解促進効果を示し、逆に NH<sub>3</sub> 気中では硝安の分解が顯著に抑制されることを示している。

このことよりも食塩の促進効果は硝安中に生じた硝酸により食塩又は複分解により生じた塩化アンモンが分解されて生じた HCl, Cl<sub>2</sub> に基くものと推定される。硝安に食塩 10% を混合したものを 230°C に熱し N<sub>2</sub> 気流を通じて分解ガスを追求し分析した所分解ガスには HCl よりも Cl<sub>2</sub> が多く含有全塩素の約 50% が Cl<sub>2</sub> の形で加熱後 50 分以内に放出されることが分つた。残りの塩素は NH<sub>4</sub>Cl の形で器壁に昇華した。尙分解ガスには少量のアンモニアが存在しその大部分は加熱初期に放出されることを確かめた (220°C 加熱: 1g 硝安+10%食塩より 0.7 mg NH<sub>3</sub>)。

## VII 総括

1) 硝安の初期分解は徐々に NH<sub>3</sub> を発することから始まる。従来式



は自由エネルギー変化から見て低温では起り難い管であるが、之は微量水分の存在下に於て硝安の解離と溶解 NH<sub>3</sub> の蒸発として理解される。



水素イオン濃度 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> が増せば酸塩基触媒反応をうけて硝安の分解が促進される。完全に乾燥した硝安は 300°C 以下では分解しないことが確かめられている。

2) 200~290°C に於て硝安分解の主反応は最初略一次式に従うが反応進行と共に二次的性質を帯びて来る。主反応は



であるが、主な副反応としては上記式による NH<sub>3</sub> の生成と



による N<sub>2</sub> 生成其他(NO)であり、硝安に食塩其他の不純物が存在すると副反応は次第に多くなる。

3) 食塩及び其の他の塩化物は硝安の分解を著しく促進する。この際一定の誘導期間があり且つ加速期間は塩化物の含量に依る。誘導期間は食塩の量には依らず、温度により変わるがそれは略

\* Cl<sub>2</sub> の分析は Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% 水溶液に同量のメタノールを加えた吸収液 30 c.c を吸収後溜酸で中和し K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を指示薬として 0.1 N AgNO<sub>3</sub> で滴定する。NH<sub>3</sub> の分析はネスラー試薬による比色定量。

$$\tau = Be^{A/T}$$

にて表される。誘導期間は硝安の分解により次第に蓄積される硝酸により塩化物の分解が開始される迄の期間と解される。分解して生じた  $Cl_2$ ,  $HCl$  は硝酸に比し著しい触媒効果を持っている。硝安食塩混合物を急激に加熱する発火点試験に於てもこの促進効果は顯著であり、硝安系爆薬に於ける食塩の鋭感劑的性格を暗示する。

4) 硝安の分解は  $NH_3$  の存在に於て著しく抑えられる。これは酸触媒を捕えるためであると思われる

が、同様に硝酸を捕え  $NH_3$  の減少を防ぐ物質は尿素、一酸化鉛の様に安定劑として良好な性質を持っている。

本研究を通じ御指導を得た山本先生、実験の援助を得た浅羽哲郎氏、硝爆試料を恵みされた日本化薬、科学研究費を与えられた文部省に深謝の意を表す。

文 献

- 1) H. L. Saunders, : J. Chem. Soc. 121 698 (1922).
- 2) L. Friedman & J. Begeleisen: J. Chem. Phys, 18 1325 (1950).

Thermal Decomposition of Ammoniumnitrate and Effects of Sodium Chloride.

By T. Hikita, K. Yoneda, and T. Nishimura.

Thermal decomposition of ammonium nitrate has been studied through the measurements of gases evolved and ignition temperatures. The decomposition proceeds as first order reaction in initial stage, approaching then gradually to the second order. Chlorides such as  $NaCl$  or  $NH_4Cl$  remarkably promote the decomposition after some induction period, which is independent of the quantity of  $NaCl$  mixed, but it depends on temperature as  $\tau = Be^{A/T}$ .

At the final stage of induction period, the acidity of the salts rises to about 0.3~0.5%  $HNO_2$  and thereafter chloride begins decomposition followed by vivid reaction of  $NH_4NO_2$ . When all chloride was consumed, the acceleration stops. Under the atmosphere of  $Cl_2$  or  $HCl$  gas the decomposition of  $NH_4NO_2$  is remarkably catalyzed but under  $NH_3$  gas the reaction is repressed.

Urea and lead oxide would be suitable stabilizers and the sensitizing character of  $NaCl$  to  $NH_4NO_2$  decomposition should be reexamined in the case of detonation.

(Laboratory of Explosives, University of Tokyo)

雷 汞 雷 管 の 基 礎 的 研 究

(第五報 理想爆速に就て)

(昭和 26 年 5 月 18 日 受 理)

又 木 武 一

(帝國火工品製造株式会社川越工場)

I 緒 言

導火線又は綿薬等によつて工業雷管の爆粉面に熱 =

エネルギーを加えれば爆粉は最初燃焼するが、間もなく爆発に移り添装薬を爆轟させる。故に爆粉が充分な爆速に達しなければ添装薬を爆轟させる事が出来なくて