

起爆薬類の反応性 (第1報)

雷汞の熱分解

山 本 一 元*

1. 緒 論

雷管に用いられている起爆薬類の多くは、熱や衝撃に対する感度が高く、反応性に富んでいるため、軽微なエネルギーによつて、容易に分解したり爆轟を生じたりする。

こうした起爆薬類の反応性については、古くから研究されているが、爆発生起の機構や、その挙動については、いまだに不確定な要素もあつて、起爆薬類を工業生産に有効に利用してゆくためには、反応性や、爆轟性について、更に詳しい検討が必要になつてくる。

爆発生起の機構を解明するには、高速度の爆発反応を何等かの形で抑制し、低速分解を行なわせて研究する必要がある、このため古くから熱分解の手法が用いられて来た。

Berthelot¹⁾ は、19 世紀に、起爆薬の熱分解について研究し、熱爆発理論を提唱しており、Wöhler²⁾ や Martine³⁾ 等は、分解ガスの断熱圧縮によつて、隣接する分子を熱的に励起して爆発を生起すると考え、摩擦、衝撃による爆発の生起も熱に起因するものと考えた。

このような熱起爆説は、起爆薬の熱感度と衝撃感度の間に相関性が見出されないため、Carl⁴⁾ によつて批判されている。

Garner 等^{5,6)} は、アザイドの熱分解を研究し、物理化学的な考察を加え、爆発を生起する前の緩慢な分解過程に、爆発核を生成するという仮定を設け、実験結果に果つて、隣接する分子が同時に分解する確率を計算し、爆発生起の機構を説明した。又、緩慢な分解を行なうさいには、非爆発性物質に変化する過程についても、合理的な解明を与えた。

Kallmand, Schrankler⁷⁾ 及び Muraour 等⁸⁾ は、こうした説を支持する結果を得ている。

又、Andreev⁹⁾ は、分解過程に於ける熱の発生速度を重視して爆発生起を考察し、Chariton, Ratner¹⁰⁾ や Macdonald¹¹⁾, Hawkes, Winkler¹²⁾ は、隣接する分

子の同時分解説を否定して、全ての爆轟の生起を熱によつて説明しようと試み、爆発の熱機構を重視した。

Semenov¹³⁾ は、中間生成物の触媒作用を仮定して Garner の取扱いの煩雑さを解消した。然し、中間生成物の実証もなく、又、起爆薬が、緩慢な熱分解によつて、非爆発性に移行する現象を合理的に説明することは不可能である。

こうした種々な学説は、特定な起爆薬について行なわれた研究結果を、全てに適用するために不合理を生ずるとして、Patry¹⁴⁾ は、起爆薬を雷汞型とアザイド型とに分類した。

鈴木氏¹⁵⁾ は、量子化学的考察を加え、Patry の分類を修正し、又、Garner が仮定した雷汞の二次構造を実証し、物理化学的な概念の重要性を説いた。

近年、このような研究は更に進められ、Garner¹⁶⁾, Bawn¹⁷⁾ は、固体論の概念を導入して反応性を論じ、Bowden, Yoffe¹⁸⁾ は、従来の研究を集約して、詳細な実験から、爆発生起に関する数々の現象を明らかにしている。

本報文は、雷管の起爆薬として古くから使用されている雷汞の熱分解反応の研究を行なつたものである。

雷汞は、 $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ の分子構造をとり、雷酸イオンは、 $:\ddot{\text{O}}=\text{N}^+=\ddot{\text{C}}:$ と、 $:\ddot{\text{O}}-\text{N}^+\equiv\text{C}:$ の二量

体の間に共鳴構造をとるが、共鳴体の数が比較的少なく、従つて、共鳴エネルギーも大きくない。又、Fajans¹⁹⁾ の理論からも、 Hg^{++} イオンのイオン半径は小さく、従つて、その分極作用は大きく、これがための雷酸イオンのイオン結合性を減少せしめる結果、分解性は大であることが推論される。

工業的に用いられているものは、殆ど粗製雷汞で、純度は 97~98% であるが、純度が高くなるにつれて安定性は増大し、熱分解反応の生起は高温に移行し分解速度は大きくなる。

雷汞は、発熱分解を行なう以前に結晶の崩壊が認められ、結晶は微細に破碎されて、X 線的には無定形構造に変化しつつ、多量に熱を発生する高速分解を生起

昭和38年8月5日受理

* 旭化成雷管工場 延岡市長浜町

する。

熱分解の過程では、熱的に鋭感になる状態が認められるが、緩慢な分解を継続するときには、非爆発性物質に変化する。非爆発性物質に転移する臨界条件を、元素分析によって検討した結果、雷汞では、炭素が約 $\frac{1}{2}$ に減少したときと推論された。

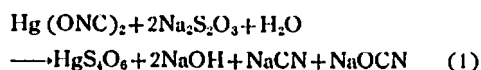
この外、X線回折や電子顕微鏡によって種々な雷汞の結晶構造や表面の状態を観測し、熱分解を行なうさいに、結晶がどのような過程を経て崩壊するかについて研究した。

2. 実 験

2.1 試 料

工業的に合成された粗製雷汞を試料として用いた。純度の低い雷汞(試料a)は、硝酸濃度47%、最高反応温度、73°Cで合成した。試料b, c, dの合成は、いずれも硝酸濃度、61~62%、最高反応温度、90~93°Cで行なった。

純度分析は、チオ硫酸ソーダ法²⁰⁾で行なった。即ち、次式の反応が定量的に進行するので、過剰のチオ硫酸ソーダを、ヨードカリ溶液で澱粉を指示薬として滴定する。



実験には、前記した如く、ロットの異なるa, b, c, dの4種類の雷汞を試料として使用した。チオ硫酸ソーダ法によって定量した、各試料の純度は、夫々、a; 89.2%, b; 98.3%, c; 98.6%, d; 98.3%であった。試料cを標準粗製雷汞として、実験には主にこれを用いた。但し、試料b, c, dは結晶の外観、大きさ等に顕著な差は認められなかった。

2.2 熱分解反応

Fig. 1に示す示差熱分析装置を用いて、試料cの雷汞の熱的な変化を測定した。熱中性剤には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。加熱速度は5°C/min.に調整した。

発熱、吸熱温度、及び炉温の測定は、XYレコーダーを使用した。

三英製作所製福田式熱天秤を用いて、試料cの雷汞の加熱減量を測定した。示差熱分析、加熱減量共に、雰囲気は大気中1atmで実験した。

又、島津製作所製、万能有機元素微量定量分析装置UM-2型の加熱部を改良し、反応管内の昇温速度を10°C/min.になるように調整し、炭酸ガス気流中で雷汞の熱分解を行ない、発生する窒素ガスをアゾメーターに補集定量した。

2.3 加熱による結晶の変化

試料cの雷汞を、融点測定器を改良した加熱顕微鏡によって、3°C/min.の速度で加熱して、結晶の変化

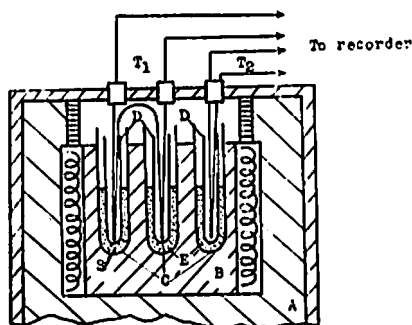


Fig. 1 Furnace layout for differential thermal analysis

- | | |
|--|-------------------------------------|
| A; Furnace | B; Metal block (Brass) |
| C; Sample tube (Silica) | D; Protect tube (Silica) |
| E; Reference material ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) | S; Sample |
| T ₁ ; Cu-K thermocouple | T ₂ ; Ar-Cr thermocouple |

を巨視的に観察した。

同一試料を電子顕微鏡にかけて、結晶表面の状態を炭素模写法によって観察した。又、130°Cの温度で30分間加熱した試料についても実験を行なった。

ガイガー型X線廻折装置を用いて、粉末法によって種々な雷汞の結晶構造の変化を調べた。

2.4 加熱処理した雷汞の性質

試料cの雷汞を、大気中で100~150°Cの温度で、10~30分間熱分解して、前記元素分析装置によって、炭素、窒素、酸素を定量した。X線分析によって同一条件で熱分解した雷汞の結晶構造を調べた。

更に、Fig. 1の示差熱分析装置を用いて100°C, 120°C, 130°Cで夫々30分間熱分解した雷汞の熱的な性質を調べた。採取試料は15mgで実験したため、試料を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ にはさんだ、所謂サンドイッチ法を用いた。

2.5 雷汞の純度と反応性

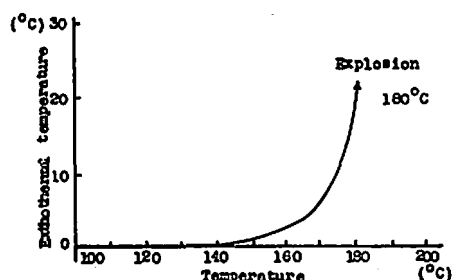
試料a, b, c, dの雷汞を、元素分析装置によって分析し、炭素と窒素の量を定量した。X線分析を行なって、不純物の検出、結晶構造の差異を調べた。

示差熱分析によって、各試料の熱的な挙動、発火点を調べ、2.2で述べた元素分析装置を改良した窒素ガスの定量装置によって、炭酸ガス気流中で熱分解を行ない、窒素ガスの発生速度を比較した。昇温速度は、10°C/min.で実験した。

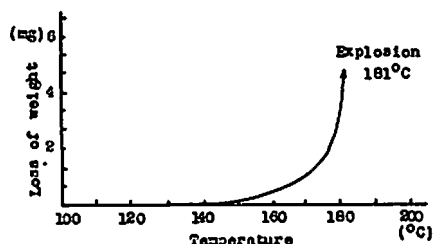
3. 実験結果並びに考察

3.1 雷汞の熱分解反応

純度98.6%の試料cの雷汞を用いて、熱分解過程の熱的な変化、及び加熱減量を測定した結果を、Fig. 2に示す。Aは、DTA. 曲線、Bは加熱減量曲線である。



A. DTA trace of mercury fulminate



B. Thermal decomposition curve of mercury fulminate.

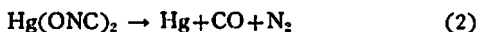
Fig. 2 Differential thermal analysis and thermal decomposition of mercury fulminate.

Sample weight: 50mg
Heating rate : 5°C/min.

DTA. 曲線から明らかなように、雷汞は 140°C で発熱を開始し、160°C で加速され、180°C で爆発する。

加熱減量曲線では、減量を開始する温度は DTA. 曲線で発熱に移る温度と一致し、ガスを放出して発熱分解を行なうことを示唆している。

雷汞が、次式で示す反応式によつて分解するとすれば、窒素ガスを発生する。



元素分析装置を改良した装置によつて、炭酸ガス気流中で、加熱速度を 10°C/min. とし実験した結果を Fig. 3 に示す。

結果から明らかなように、150°C で窒素ガスを発生したため、160°C 以上になると加速され、200°C ではほぼ分解を完了する。

窒素ガスの発生を主分解の生起であると考えれば、DTA. 曲線からも明らかなように、この分解は発熱であるので、温度上昇と共に爆発核の生成は容易となり、核の大きさが、ある限界を越えれば、熱連鎖的にも爆発を生起することが予想される。

3. 2 加熱による結晶の崩壊

雷汞を 3°C/min. の速度で加熱するときの結晶の変化を 100× の顕微鏡で観察した。この結果を Plate 1

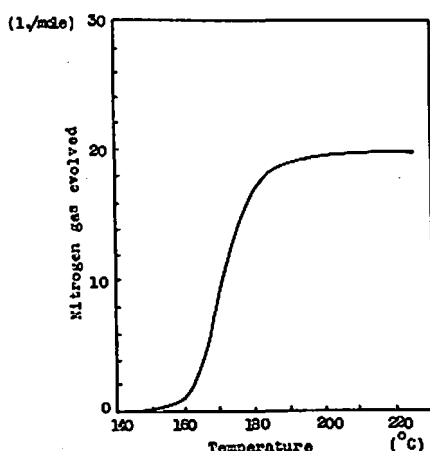


Fig. 3 Thermal decomposition of mercury fulminate

Sample weight; 6.15mg
Heating rate ; 10°C/min.
CO₂ stream ; 4~5ml/min.

に示す。

写真から明かなように、120°C 迄は外観に変化は認められないが、140°C では結晶は完全に失透して帯褐色となり小さく破碎されはじめる。

160°C 近傍では、結晶の微細化は更に著しくなりシャープな形状を失い、クラックの入った部分からガスの発生が認められる。

この傾向は 180°C では更に著しくなり、220°C 以上になると、破碎飛散した小さな結晶片はガス化して、温度上昇と共に次第にその数を減じてゆく。

雷汞の発火点は、加熱速度 5°C/min. の場合には、約 180°C であるが、発火点よりも低い温度で、結晶は小さく破碎されて分解が加速されてゆく。

加熱した雷汞の結晶表面がどのように変化するかを電子顕微鏡によつて観察した結果を Plate 2 に示す。

雷汞は常温では Plate 2-A に示すように、微細な結晶片が集積されて一つの結晶を構成しているように見受けられる。130°C で 30 分加熱する場合には結晶表面は崩壊して、明瞭な結晶形は認められない。

X線分析によつて、雷汞の結晶構造を調べた結果を Fig. 4 に示す。雷汞は常温では 1.07~5.22Å の大略 21本の線が認められる。

100°C の温度で 30 分間加熱した雷汞は、Fig. 4-B に示すように、結晶構造には大きい差が認められない。然し、120°C で 30 分間加熱する場合には、結晶はかなり崩れ、130°C で 30 分間加熱するときには、X 線の的には完全に無定形構造乃至はモザイク構造となる。

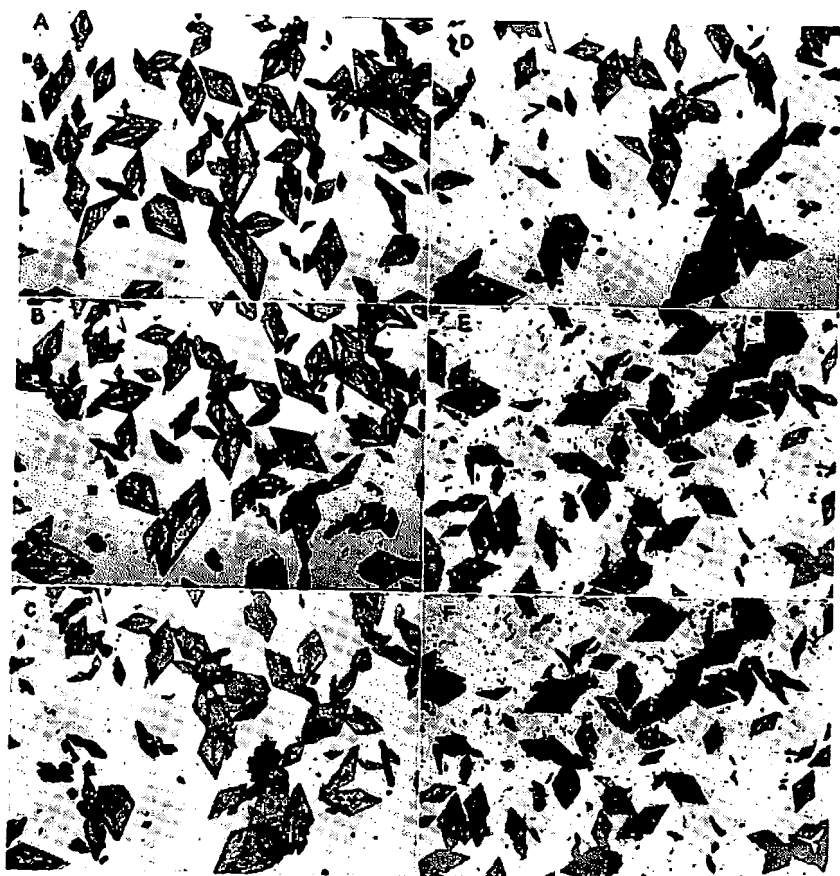


Plate 1. Decomposition of mercury fulminate by heat.

Heating rate; 3°C/min. Magn.; X100

A; 25°C, B; 120°C, C; 140°C

D; 160°C, E; 180°C, F; 220°C

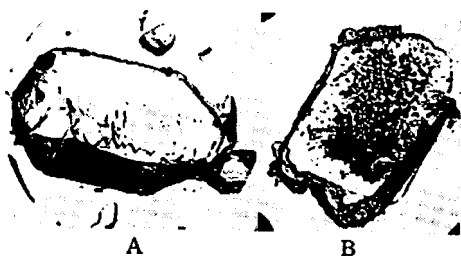


Plate 2. Electron micrographs of mercury fulminates.

A; Heat treating, none

B; Heat treating, 130°C, 10min.

このように雷汞は、爆発を生起する前に結晶は崩壊して、正規の結晶点には構成分子は存在せず、二次構造¹³⁾と称せられるモザイク構造をとりつつ、極微の構造に変化してゆくことが明らかになった。

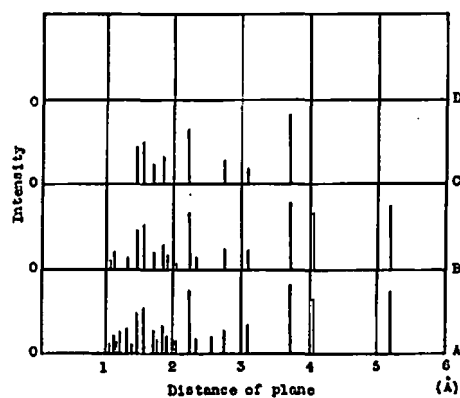


Fig. 4 X-Ray diffraction of mercury fulminates obtained from thermal decomposition.

Thermal decomposition

A; none

B; 100°C, 30min.

C; 120°C, 30min.

D; 130°C, 30min.

3. 3 加熱処理した雷汞の反応性

熱分解した雷汞の成分元素の組成を、元素分析によって定量した結果を Table 1. に示す。熱分解の初期の過程では、Table 1. から明らかなように、相対的に炭素原子の減少率が大きく、窒素原子の減少率は少く、緩慢な分解過程では雷酸イオンの分解によって窒

素原子は固体中に残存する数が多く、炭素原子は炭酸ガス、又は一酸化炭素として放出されると見做される。

常温では、雷汞の炭素の原子数の比が 1 : 1 であるものが、100°C 以上の温度で熱分解するときには、窒素の比率が増加して来る。

即ち、120°C 以上の温度では、雷汞は $\text{Hg}(\text{ONC})_2$

Table. 1 Carbon and nitrogen contents of mercury fulminates obtained from thermal decompositions

Temp. decomposed (°C)	Time decomposed (min)	Carbon (%)	Nitrogen (%)	Element ratio Carbon : Nitrogen
none	none	8.28	9.56	1.00 : 0.99
100	30	7.89	9.99	1.00 : 1.08
120	30	5.91	9.43	1.00 : 1.36
130	10	5.96	9.41	1.00 : 1.35
140	10	5.61	9.09	1.00 : 1.39
Theoretical value		8.45	9.86	1 : 1

の型ではなく、雷酸イオンは既に崩壊して炭素に比して窒素原子に富んだ物質に変化しており、X線分析によつて、結晶が完全に無定形化する温度と一致している。

従つて、雷汞は熱分解の初期の段階では(2)式に示すような単純な分解を行なうものではないと考えられる。加熱時間が充分長い場合には、100°C に於いても結晶は崩壊し、緩慢なガスの発生が認められる。

発熱分解に移転する前の過程では、単に結晶を構成する分子や原子の配列が乱れるだけでなく、ガスを放出して、成分組成も変化すると共に結晶の崩壊がはじまると考えられる。

加熱処理した雷汞を、示差熱分析によつて熱的な反応性を調べてみると、Fig. 5 のようになる。即ち、110°C で 30 分間熱分解した雷汞は、未分解の雷汞よりも低温で発熱を開始し、178°C にピークを有する曲線が得られる。試料の採取量が多い場合には、Fig. 5 の B の DTA. 曲線のピークの点で爆発する。

120°C 以上で熱分解したものは、完全に非爆発性となつてくる。勿論、非爆発性になる温度は、熱分解する時間が長い場合には低温に移行して来る。

従つて、加熱することによつて起爆薬が、熱的に鋭感になつたり、非爆発性物質に変化するときの条件は温度と同様に、時間の要素も加味しなくてはならない。

加熱分解を受けた雷汞が、熱的に鋭感になり、次で非爆発性物質に移行するときの変化については明らかではないが、Narayana⁽²¹⁾ は、シアノゲン化合物の 3

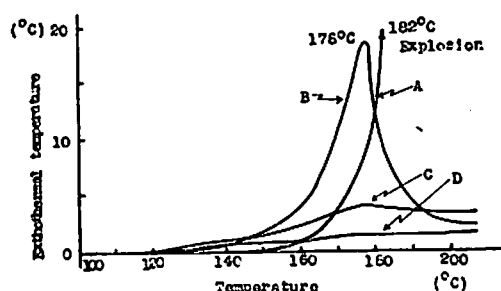


Fig. 5 Differential thermal analysis of mercury fulminates obtained from thermal decomposition.

Thermal decomposition.

A: None

B: 100°C, 30min.

C: 120°C, 30min.

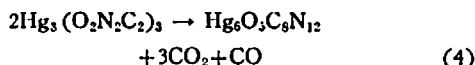
D: 130°C, 30min.

Heating rate: 5°C/min.

モル重合を考へて 100°C で熱分解するときには次のような物質が生成するとした。



分解生成物を更に 120°C で熱分解するときには、(4) 式に示す反応がおり、一酸化炭素と炭酸ガスが発生するとした。



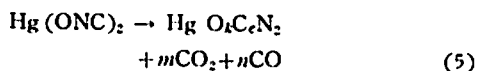
Langhans⁽²²⁾ は、この物質を「ピロフルミン」と呼称している。熱分解の過程に「ピロフルミン」の生成

があるとするれば、固体残渣中の炭素と窒素の原子数の比は 1:1.5 となる。

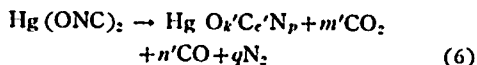
Table. 1 に示すように、100~140°C の温度範囲では、140°C で 1:1.5 に近くはなるが、全試料がこの比になる組成は存在しない。これは、シアノゲン化合物の生成量が少なれば未分解の雷汞が存在する量が多く、従つて炭素と窒素の原子数の比が 1:1.5 よりも小さくなつて来る。

Narayana とは実験方法も異なるので、厳密な比較はできないが、100°C に於いても既に炭素は失われており、正規状態の比率が 1:1 から偏しており、Narayana の結果とは多少異つている。

100°C に於いて緩慢な熱分解を行なうときには、次式が想定される。



又、120°C 以上になると



となる。

雷汞を低温で加熱する場合には、見掛上 $\text{Hg O}_4\text{C}_6\text{N}_2$ の生成が行なわれる。僅かに分解した雷汞は、未分解の雷汞よりも熱的な反応性に優り、温度上昇と共に雷汞との接触反応を増し、雷汞の分解を加速してゆくものと考えられる。

非爆発性物質へ転移するときの組成は、元素分析の結果からは、炭素が大略 1/3 消失したときで、この意味からすると Langhans の提晶した「ピロフルミン」は爆発性物質の限界といふことができる。

3. 4 熱分解性におよぼす純度の影響

工業生産においては、種々な要因によつて起爆薬の純度が低下する場合があり、こうした起爆薬の分解性や、安定性を知ることは実用上重要である。

Carl⁽²⁴⁾ は、雷汞を合成する場合には純粋なものがつくられることはあり得ないとして、硝酸の濃度や反応温度について論及している。不純雷汞の分解性は、遊離水銀や不純物の触媒作用によつて促進され、純度が低下するにつれて、はやい速度で分解するとしている。

今迄の実験に使用した雷汞の、チオ硫酸ソーダ法によつて分析した値は、98.6%の粗製雷汞であるが純度の異なる試料 a, b, c, d の 4 種目の雷汞の反応性を検討した。

元素分析によつて、炭素、窒素を定量してこの原子数の比を求めてみると、Table. 2 に示すように、この比は 1:1 となり、純度の低い雷汞も雷酸イオンの正規の型であると推定される。

Table. 2 Carbon and Nitrogen contents of various mercury fulminates

Sample	Element		Element ratio Carbon : Nitrogen
	Carbon (%)	Nitrogen (%)	
a	7.49	8.65	1.00 : 0.99
b	8.19	9.57	1.00 : 1.00
c	8.28	9.62	1.00 : 1.00
d	8.40	9.71	1.00 : 0.99
Theoretical	8.45	9.86	1.00 : 1.00

雷汞に含まれる不純物としては、合成反応の過程から考察すると、有機水銀化合物等も含まれる可能性があるが、定性分析では蔭酸のようなラジカルは検出されなかつた。

純度の低い試料 a の雷汞を、チオ硫酸ソーダに溶解すると、溶液が黒化しこれを汜過すると、濾紙上に遊離水銀が認められることから、不純物としては、遊離水銀が大きい割合を占めると考えられる。

Fig. 6 に X 線分析の結果を示すが、試料 a, b, c, d, の雷汞は殆ど同一の廻折線が得られており、a が僅かに強度が弱い程度である。

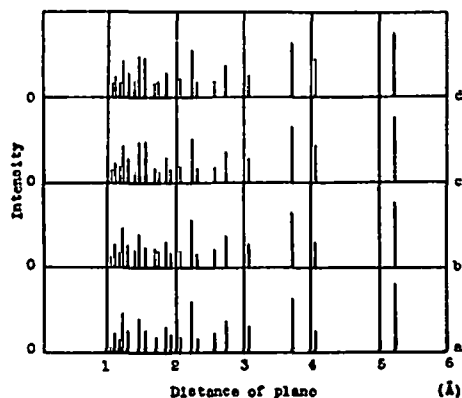


Fig. 6 X-Ray diffractions of various mercury fulminates

Purity

a; 89.2%, b; 98.3%, c; 98.6%, d; 98.9%

然しながら、写真法によつて試料 a と c の雷汞とを比較すると、Plate 3. に示すように、試料 a の廻折線はシャープでなく、分離の度合も不充分で所謂、ディフューズした線が得られる。

このような現象は、結晶構造に歪があつたり、格子欠陥や介在不純原子が存在するときの特徴で、溶解試験の結果などから、結晶内に遊離水銀が介在した型が予想される。



Plate 3. X-Ray diffraction of mercury fulminates.

A; Sample a (89.2%)

B; Sample c (98.6%)

結晶形は a~d 共に顕著な差は認められないが、純度の低い雷汞 a の結晶は若干破壊されたような微細な結晶片を多く含んでいて、暗灰色を帯びている。

純度の異なる雷汞を、元素分析装置によつて窒素ガスを定量し、各温度に於ける窒素ガスの生成速度を求めた。この結果を Fig. 7 に示す。

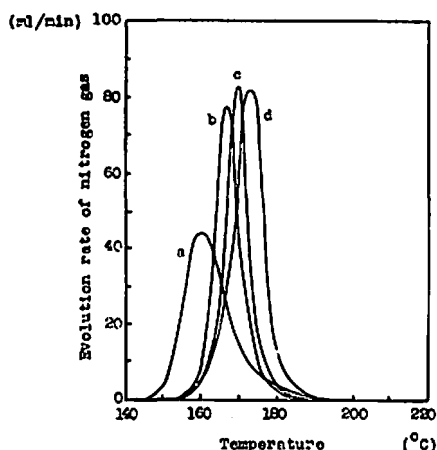


Fig. 7 Thermal decomposition rate of various mercury fulminates.

Heating rate; 10°C/min,

CO₂ stream; 6ml/min.

Purity

a; 89.2%, b; 98.3%, c; 98.6%, d; 98.9%

純度のほぼ等しい b, c, d の雷汞は、いずれも、150°C 近傍で分解を開始し、分解速度も 160~170°C で最高値を示し、以下急速に速度を減じて、180~190°C では、殆どゼロになる。

これに対して試料 a は、分解を開始する温度は前記 3 者に比較して、10°C ばかり低くなるが、分解の加速される度合及び最高速度は小さく、比較的緩慢な分解が高温まで継続する。

即ち、純度の高い雷汞では、分解をはじめる温度は

高く、又、分解速度は大きい。これに対して、純度の低い雷汞は、低温で分解をはじめるが、分解速度は小さい。

示差熱分析を行なつた結果を Fig. 8 に示す。DTA 曲線から明らかなように、熱的な変化は試料 b, c, d の雷汞については殆ど同一で、発火点も 180~183°C とほぼ一致した値を示している。

試料 a の雷汞は、発熱に転移する温度及び発火点は b, c, d よりも低い、発熱速度は DTA 曲線からも明らかなように僅かに小さい。

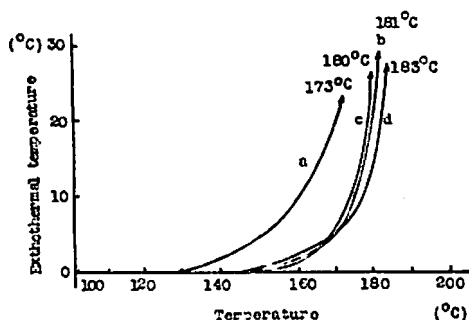


Fig. 8 DTA trace of various mercury fulminates

Sample weight; 35mg,

Heating rate; 5°C/min.

Purity: a; 89.2%, b; 98.3%

c; 98.0%, d; 98.9%

↑ ; Explosion

このように、純度の低い雷汞は低温に於ける分解性は促進されるが、雷汞純度の減少は見掛上、純雷汞分の減少を示すために分解速度が低下するか、或は加速分解域で、遊離した水銀の妨害作用が想定される。

雷汞の不純物は、結晶内に過剰の水銀を含むような構造が想定されるが、Gray 等²⁴⁾ が不完全構造のアザイドについて研究しているように、初期反応では格子欠陥や不純物が重要な役割を果すことを併せて考える必要がある。

4. 総括

雷汞を加熱してゆくと、発火点よりもかなり低い温度で結晶は無定形構造をとり、温度上昇と共に結晶は微細化され、分解が加速される。

加熱時間が長い場合には、100°C から無定形構造となり、緩慢な分解を行なう。見掛上の分解は 140°C からはじまり、初期の過程では主として炭素系のガスを発生するが、高速分解では窒素ガスを主に発生して来る。

この反応は発熱で、発火点は180°Cである。純度の低い雷汞は、X線的には結晶構造には変化は認められないが、結晶内に遊離水銀や欠陥構造を有するものと推定されるので、純度の高い雷汞に比較して、低温に於ける熱分解の生起は容易となるが、その分解速度は小さい。

雷汞を加熱処理する場合には、条件によつては熱鋭感性を示すが、窒素原子が失われる場合には非爆発性に変化する。

熱分解反応から、雷汞の起爆機構を推論すると、次のような段階をたどる。

第1段階では、結晶構造が崩れ無定形化する。第2段階では、結晶の崩壊、破砕がおこり表面積を増加する。第3段階では、ガスを発生して分解する。この分解は発熱で系を熱的に励起する。第4段階では、発生する熱によつて分解が促進され、系に充分なエネルギーが蓄積されて、爆発を生起する。

分解の初期の段階では、結晶内の不純原子や格子欠陥などが、反応生起に重要な役割を演ずる。然しながら、爆発を生起するには、結晶の破砕によつて界面の急激な自由エネルギーの変化から、多量の熱を発生する高速分解が必要であり、熱連鎖の機構を見逃すことはできない。

加熱処理による鋭感性は、ラジカル又は、原子を生成する自触分解を行なうことが考えられる。

追記、本研究を行なうにあたり、種々御指導賜つた九州工大、吉田教授、長田助教授、並びに旭化成雷管工場、東島工場長、鈴木係長に対して厚く御礼申し上げる。本報文は、工業火薬協会、38年春季研究発表会で報告した。

文 献

- 1) Berthelot, Sur la farce des mateiére explosives, I (1833)
- 2) L. Wöhler, Z. S. S., 2, s. 183 (1907)
- 3) Martine, "Über Azide und Fulminate" Darmstadt, (1913)
- 4) L. R. Carl, J. Franklin Inst., p. 74 (1940)
- 5) W. E. Garner and H. R. Hailes, Proc. Roy. Soc., (London) A139, 576 (1933)
- 6) W. E. Garner and H. R. Hailes, J. Chem. Soc., p. 1393 (1933); Trans. Faraday Soc., (London) 34, 987 (1937)
- 7) H. Kallmand and W. Schrankler, Naturwiss., 21, 279 (1933)
- 8) H. Muraour, Chim. et. Industr., 30, 39 (1933)
- 9) K. K. Andreev, Chem. Zbl., 1, 489 (1934)
- 10) J. B. Chariton and S. B. Ratner, C. R. Acad. Si., U. R. S. S., 41, 293 (1943)
- 11) J. Y. Macdonald, Trans. Faraday Soc., (London) 34, 977 (1938)
- 12) A. S. Hawkes and C. A. Winkler, Canad. F. Res., 25, 548 (1947)
- 13) N. Semenov, "Chemical Reactions and Chemical Kinetics." p. 437 (1937)
- 14) M. Patry, "Combustion et Détonation des Substances Explosives." 1933
- 15) 鈴木明, 工火誌, 14, 142 (1953)
- 16) W. E. Garner, "Chemistry of the Solid State." Chap. 9, p. 232, Butterworths, London, 1955
- 17) F. P. H. Bawn, ibid., chap. 10, p. 254
- 18) F. P. Bowden and A. D. Yoffe, "Faet Reactions in Solid." Butterwarths, London, 1958
- 19) K. Fajans, Naturwiss., 11, 165 (1923); Z. Krist., 61, 18 (1925), 60, 321 (1928)
- 20) Taylor and Rinkenbach, "Explosives their materials, Constitution and analysis." U. S. Bureau of Mines Bul., 219, Washington 1923
- 21) P. Y. Narayana, Current. Sci., 13, 315 (1944)
- 22) A. Langhans, Z. S. S., 17, 9, 18, 26 (1922)
- 23) L. R. Carl, J. Franklin Inst., 240, 149 (1945)
- 24) P. Gray and T. C. Waddington, Proc. Roy. Soc., (Londonn) A241, 110 (1957)

Behaviours of Primary Explosives I.

"Thermal Decomposition of Mercury Fulminate"

K. Yamamoto*

The behaviours of primary explosives used for detonators were studied experimentally. The initiation mechanism of mercury fulmi-

nate was studied in this paper by means of X-Ray diffraction, electronmicroscope, elemental analyzer et etc.

The decomposition of its crystalline molecules in general proceeds in several steps, and initial step in the decomposition may involve the collapse of crystals.

The crystal of mercury fulminate uncrystallizes at about 120°C, and then breaks up into fragments accompanied by the generation of gas at the temperature exceeding 150°C.

The rate of decomposition progresses in proportion with the increase in the surface area. Mercury fulminate decomposes with generating a large volume of heat and gas. The heat generating in slow thermal decomposition increases the temperature of the system and finally initiates an explosion. When the heating rate is very slow, mercury fulminate decomposes slowly into non-explosion substance.

The decomposition is mainly thermal, but it may be assumed that the early-stage decomposition will also be caused by the physicochemical change of explosives in solid state.

The gaseous products evolved from the thermal decomposition of mercury fulminate

in its early stage are carbon mono-oxide and carbon di-oxide, and in its accelerated stage, nitrogen gas.

With the deterioration of the purity of mercury fulminate, the decomposability at low temperature increases, but the decomposition rate decreases at high temperature.

The initiation mechanism of mercury fulminate comprises the following stage; Initial step in the decomposition involves the collapse of crystal which may be governed by a number of factors such as the formation of nuclei on or within the crystal and by the existence of foreign substances and lattice defects.

The second step is the breaking-up into fragments of crystals. Third step is the evolution of heat and gas. This decomposition is accelerated and leads to the initiation of explosion resulting from increasing temperature of the system. (* Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)

転像管による爆速測定 (第2報)

水島容二郎・中野 義信・田中幸夫*

1. 緒 言

第1報¹⁾に報告した転像管による爆速測定法で、その後実験を行ない数種の起爆薬について数値を得たが、文献にないようなので発表する。

測定装置の概要は次のようである。Mullard 社製 1200AA, 1200CA 転像管に正規電圧 (6kV) を印加し置き、管軸に垂直に高周波磁界を連続的に加える。転像管の光電面に直線状の起爆薬の光学像を結像レンズで結んで置くと、光電面より発生する光電子流は高周波磁界のために偏向振動をしつつ、螢光面に入射し光

学像を再現する。直線的に進行する爆轟波面の光点は螢光面上でサイン波様の軌跡として表はれるから、これを写真記録し、高周波磁界振動数と光学縮尺率を知れば爆轟波面速度つまり爆速を求めることができる。

従来法の必要薬量は 1kg 以上で、起爆薬をこのような大量で取扱うのは極めて危険なため従来測定例が殆んどなかったものと考えられる。転像管法では薬量は大量でも差支えないが、極少量 (50mg) でも困難なく測定出来るし、爆轟伝播の途中の経過も知ることが出来る。

前報では測定例として僅の数値をあげたが、今回は数種の起爆薬について測定値を得た。

昭和38年8月14日

* 受理東京工業試験所第7部 平塚市駅前