

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、蛍光面に入射し光

学像を再現する。直線的に進行する爆轟波面の光点は蛍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 平塚市新宿

2. 測 定

2.1 測定装置

前報¹⁾に述べた装置を使用した。但し低爆速を示す爆薬(トリシネート、テトラセン)に限り前報の発振回路(周波数約1Mc)ではサイン波形が密に過ぎて読取れないのでタンクコイルの巻数を計120とし、コンデンサーを0.001 μ Fに変え周波数を319kcに下げたを使用した。

前報¹⁾では周波数の測定をJJYで較正した信号発生器の出力でリサージュ図形を画かせて行なつたが、今回はHewlett-Packard製計数型周波計(精度 10^{-6})で測定した。

2.2 試 料

試料には通常のドートリッシュ法で行なうには極めて危険な起爆薬を選定し、最も普通の方法で合成した。試料は粉末で使用直前まで真空または塩化カルシウムデシケーターに保存した。

A. 鉛アザイド: ナトリウムアザイドの水溶液に硝酸鉛の水溶液を当量加え、沈殿をろ別したものである。少量を希硝酸に溶解し、純炭酸カルシウムで規正したM/100 EDTA溶液で鉛分を電圧滴定した結果、純度95.3%を得た。

B. 銀アザイド: 鉛アザイドと同様にして得た微粉末である。少量を濃硝酸に溶解し純食塩のN/100規定液でフルオレスセイン指示薬で滴定した結果、純度99.7%を得た。

C. カドミウムアザイド: 鉛アザイドと同様にして得た常黄白色の微粉末である。少量を濃硫酸で分解しM/100 EDTA溶液で滴定した結果、純度97.3%を得た。

D. タリウムアザイド: 鉛アザイドと同様にして得た帯黄白色の微粉末である。少量を濃硫酸で分解し上記のEDTA溶液で滴定した結果、純度98.0%を得た。

E. 銅アザイド: 鉛アザイドと同様に添加剤を用いず硫酸第二銅で沈澱させ HN_3 の希薄水溶液で洗った黒色粉末である。少量を30%の硝酸セリウムアンモン溶液で分解し、発生ガス容積より、 CuN_3 として純度98.2%を得た。

F. 雷米: 常法により合成した後濃アンモニア水で再結晶を行った白色粉末である。全く同じ製法で得た別の試料につき少量をチオ硫酸ナトリウムで分解しN/10 HClで遊離アルカリを滴定し純度99.8%を得た。

G. 雷米爆粉: Fの雷米に再結晶1回の塩素酸カリウムを夫々微粉碎して混合したものである。

H. アセチレン銀: 硝酸性の硝酸銀溶液に溶解アセチレンを通じ生じた沈澱である。少量を濃硫酸で分

解しM/10 NaClでフルオレスセイン指示薬で銀分を滴定した結果 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{AgNO}_3$ として純度100%を得た。アモニアアルカリ性硝酸銀溶液から得た沈澱を同様

に分析した結果、 Ag_2C_2 として純度98.8%を得た。

I. DDNP (Diazodinitrophenol): 実験の初期は日本化薬K.K.仁豊野作業所より提供されたものを用い、後期は当部でピクラミン酸をジアゾ化して得たものをアセトンに溶解し水で沈澱させたものを使用した。

J. トリシネート (Tricinate) = スチフニン酸鉛: レゾルシンを硝化して得たトリニトロレゾルシン=スチフニン酸を炭酸ナトリウム水溶液に溶解し、硝酸鉛を加えて得た沈澱である。少量を濃硝酸で分解しM/100 EDTA溶液で鉛分を滴定した結果、 $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{O PbOH})_2$ ²⁾とすると純度86.9%、もし $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})(\text{OPbOH})_2$ ²⁾をも混入していると前者: 後者=56.3:43.7の比に混在する。

K. テトラセン: 炭酸グアニジンと酢酸ナトリウムでジアゾ化し沈澱を水、アルコール、エーテルで洗ったものである。

L. その他アセチレン第1銅($\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として純度95.0%)、アセチレン第2銅(CuC_2 として純度99.8%) スチフニン酸銀($\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})\text{OAg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ として純度100%)、ピクリン酸鉛[($\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$):Pbとして純度87.2%)、ピクリン酸銀(鉛塩と同じ構造として97.2%)を普通の方法で合成し試料とした。

2.3 装 填 法

(1)溝法: 初期の実験では厚さ7mm銅板面上に幅、深さ共に0.5—3mmの各種の大い上の溝(長さ30—40mm)を作つて、これに試料を充填したが、1回の爆発でも溝幅の増大が測定され、かつ全重量が大きいため装填密度の算出が困難なので、後期の実験では厚さ5mm幅10mmのメタアクリル樹脂板に罫を作り、これに50—200mgを充填し1回の爆発毎に板を交換することにした。装填密度は水銀置換法で測つた溝容積と試料充填前後の板の重量差より求めた。

B. 細孔法: 5mm角のメタアクリル樹脂棒の中心軸にドリルで長さ数cm、直径0.5—2mmの孔をあけ、手製の簡単なプレスで試料を50—200mg充填した。装填密度は溝法と同じ方法で正確に求めた。

細孔法では罫より填塞度がよいので爆燃させやすかつた。

2.4 起 爆 法

起爆は前報¹⁾の加熱電熱線によらず、高圧電気火花によつた。その回路はFig. 1に示す。鈍感な試料の場合には粒mgの鉛アザイドをブースターに用いた。

対物レンズの前方数cmに光軸に垂直に試料をおき、端部より起爆した。

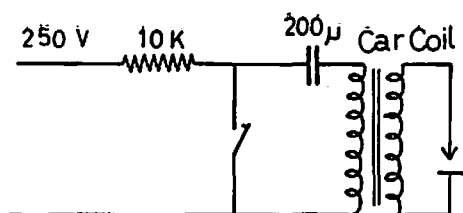


Fig. 1 Spark Source

2. 5 測定結果

アンモニアアルカリ性液より沈澱したアセチレン銀、アセチレン第一銅、トリシネート、ピクリン酸鉛、ピクリン酸銀の場合この実験の条件すなわちメクアクリル樹脂棒充填、ブースター添加、電気火花起爆の条件で、爆発音は大きい、爆轟波面の存在を螢光面に示さず、ただ漠然とした火炎像を示すことが殆んどで、樹脂棒の破片は大きく数片になる程度で、アザイドの場合に砂粒程度に粉碎される状況と全く異なる。従つて正規の爆轟をしていないと推測される。装填密度を変え、ブースター量を増して数回宛試みたが同様であつた。もつとも爆轟していると思われた像を与えた場合もまれにあつた。

A. 鉛アザイドの樹脂板角溝での値を Fig. 2 に示す。測定値より爆速と密度の 1 次関係を仮定して最小自乗法で得た式は

$$D = 0.666d + 2.02 \text{ km/sec}$$

で Fig. 2 中の直線で示される。但し d は装填密度 (g/cm^3) である。

B. 銀アザイドの樹脂板角溝での値を Fig. 3 に示す。A と同様にして得た式は

$$D = 0.865d + 1.85$$

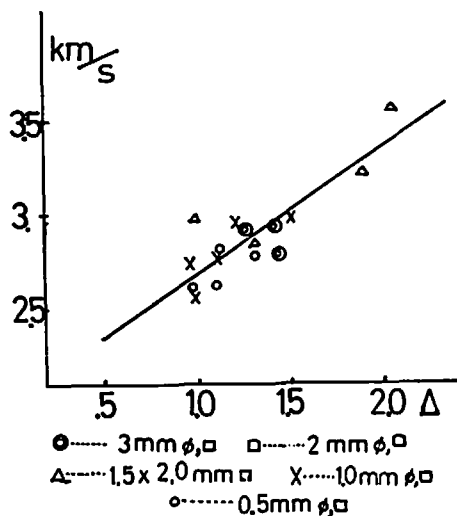


Fig. 2 PbN_6

で Fig. 3 中の直線で示される。

C. カドミウムアザイドの鋼板角溝での値を Fig. 4 に示す。

D. クリウムアザイドの樹脂棒丸孔での値を Fig. 4 に示す。

E. 銅アザイドの鋼板角溝での測定値を Fig. 4 に

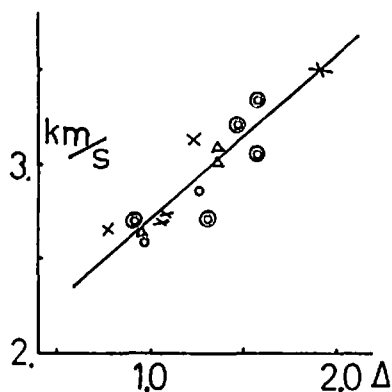


Fig. 3 AgN_3

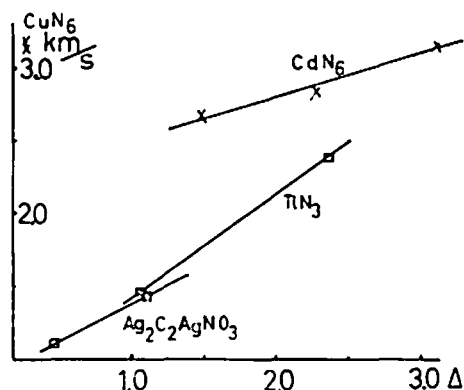


Fig. 4 CdN_6 , TiN_3 , CuN_6 , $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{AgNO}_3$

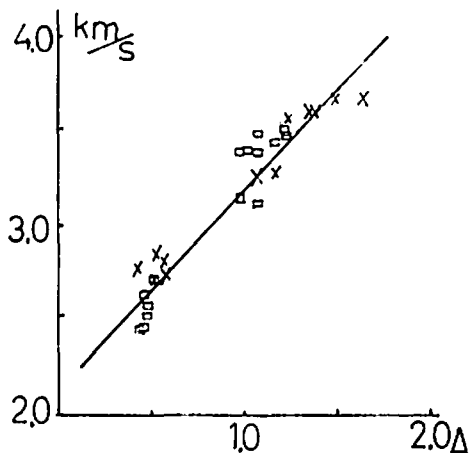


Fig. 5 Fulminate and Mixtures

示す。被覆剤を用いない出来る丈純粋な試料を用いたので、充填中数回爆発した。装填密度をあげることは困難であった。文献値³⁾は 5,000~5,500 m/s とある

がその密度は記載がない。

F, G, 雷汞および雷汞爆粉の樹脂棒丸孔での値を Fig. 5 に示す。またその数値を Table 1, 2 に示す。

Table 1 Mercuric Fulminate and Mixtures

Sample	Shape	Density	Velocity (m/s)	Sample	Shape	Density	Velocity (m/s)
Fulminate only	1mmφ	1.56	2,730	Fulminate only	2mmφ	1.52	2,690
Mixture No. 1	"	1.41	2,770	Mixture No. 1	"	1.47	2,510
No. 2	"	1.51	2,850	No. 2	"	1.47	2,570
No. 3	"	1.56	2,790	No. 3	"	1.45	2,440
No. 4	"	1.49	2,700	No. 4	"	1.42	2,440
No. 5	"	1.49	1,330*	No. 5	"	1.42	2,590
No. 6	"	1.33	combustion	No. 6	"	1.39	1,670*
No. 7	"	1.43	combustion	No. 7	"	1.58	combustion
No. 8	"	1.49	combustion	No. 8	"	1.47	combustion
Fulminate only	"	2.63	3,680	Fulminate only	"	2.21	3,490
Mixture No. 1	"	2.48	3,680	Mixture No. 1	"	2.15	3,450
No. 2	"	2.37	3,610	No. 2	"	2.06	3,470
No. 3	"	2.35	3,620	No. 3	"	1.97	3,400
No. 4	"	2.37	3,620	No. 4	"	2.05	3,410
No. 5	"	2.24	3,560	No. 5	"	2.06	3,380
No. 6	"	2.16	3,280	No. 6	"	1.97	3,150
No. 7	"	2.07	3,260	No. 7	"	2.06	3,100
No. 8	"	1.98	combustion	No. 8	"	2.11	2,560*

Table 2 Composition of Mixtures

Number	Mol ratio Fulminate : KClO ₃
No. 1	2 : 1
No. 2	1.5 : 1 (Equivalent)
No. 3	1 : 1
No. 4	1 : 1.5
No. 5	1 : 2
No. 6	1 : 3
No. 7	1 : 4
No. 8	1 : 5

完全酸化を大きく外れた組成の試料を除けば、組成、薬径が爆速に及ぼす影響より装填密度の差の影響の方が遙に大きい。Table 1 中の * 印を除いた値より A, C と同様にして得た式は

$$D=1.0694+1.083$$

である。

H. アセチレン銀（硝酸性で沈殿したもの）の樹脂棒内丸孔での値は Fig. 4 に示す。

I. DDNP のプラスチック棒丸孔での値は Fig. 6 に示す。アザイド類と異り薬径の影響が明らかである。

J. トリシネートは DDNP より爆轟させ難かった。樹脂棒内丸孔での値を Fig. 7 に示す。薬径の影響と死圧領域が見られる。

K. テトラセンの樹脂棒内丸孔での値を Fig. 8 に示す。死圧の領域が見られた。この実験では薬径 1m m の場合爆轟しなかった。

3. 考 察

3.1 発光部分

定常爆轟波面の構造についてはかなりよく知れていて爆速や反応帯長も計算可能である。本転像管法で測定できるものは波面構造のうちの光放射部分の速度であるが、固体爆薬の場合の光は連続スペクトルより成っているから熱放射と考えることが出来る。

普通の爆薬の計算爆発温度値は 2,000° ~ 4,000°K であるから、当然光の放射あつてよい。

ここの爆発温度は波面構造中の C-J 面での値で、その前後ではより低いと一応考えられるが、C-J 面に先行する発光可能現象には(1)爆薬粒子間隙の気体の断熱圧縮による高温の発生³⁾, (2)化学反応帯の存在がある。(1)の場合数千度になり得るのでたとえ熱平衡にならないとしても光の放射を当然発する。この

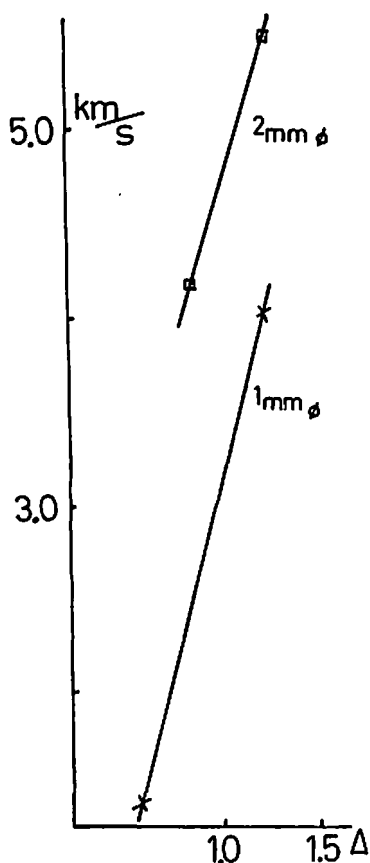


Fig. 6 DDNP

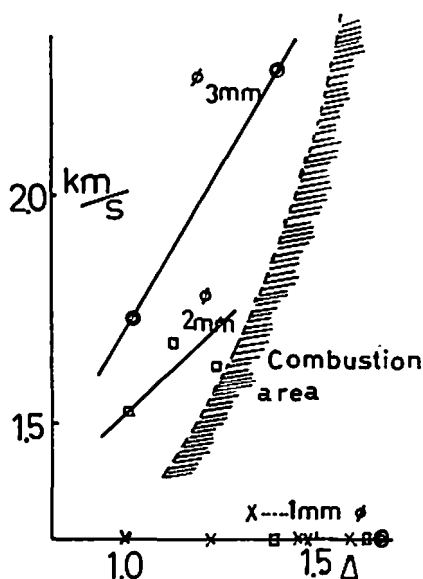


Fig. 7 Tricinate

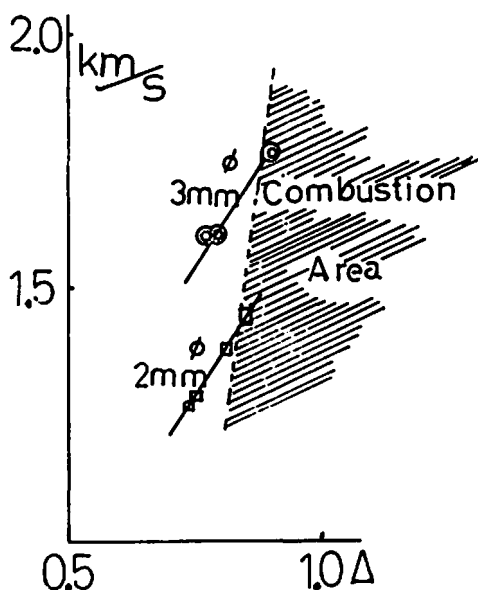


Fig. 8 Tetracene

場合のスペクトルは著者の一人が雷管について述べた⁶⁾ように連続と輝線である。又比熱の小なる気体の雰囲気内では光が強くなる筈である。トリシネートの場合アルゴン中で実験してみた所僅かながら光が強くなったようである。

(2)の化学反応帯からも光の発散はあると思われる。(1)の断熱圧縮過程と完全には分離していないと想像される。

G. Herzber G. R. Walker⁷⁾は高性能爆薬の発光帯を $0.03 \sim 0.09 \mu\text{m}$ としているが、これは一般の工業用爆薬の計算反応帯長数 mm^8 より短い。これは爆薬の質の差と撮影法によるものと思われる。Jones, Eyring⁹⁾によると薬径と爆速の関係より反応帯長は算出し得るが、本実験ではアザイドおよび雷汞爆粉については関係が見られないので (Fig. 2, 3, 4, 5) 反応帯長は最小薬径 1mm より相当小さいといえる¹⁰⁾。

DDNP, トリシネート, テトラセンでは薬径が大きい程爆速の大きいことが見られる。薬の断面は正方形であつても、大略して円と見なすことにする。Eyring式で反応帯長を計算するには半径無限大時の爆速すなわち理想爆速を算出する必要があるそのため必要な反応熱は文献になかったので DDNP についてはボンブカロリメータで3回燃焼熱を実測し、硝酸の生成、膨脹による仕事を考慮して計算し爆発反応熱として Table 3 中の値を得た。この熱量値と TNT, PA に共通の Covolume 値を $0.6^{11)}$ を用い4項の式により理想爆速 $D_0 = 5,420\text{m/s}$ ($d=1$) を算出した。この理想爆速と薬径 $\phi = 2\text{mm}$ での実測爆速 D とより次式⁹⁾によ

り反応帯長 (a) として 0.2mm を得た。

$$\frac{D}{D_0} = 1 - 2.17 \frac{a/\phi}{\omega_0/\omega_c}, \quad \omega_c/\omega_0 = \frac{2\pi\phi\sigma}{\pi\phi^2 1/V_0}$$

ここに σ は容器の比重, V_0 は葉の比容である。この程度の発光帯長ならば転像管の螢光面上の波形の $1/10 \sim 1/5$ であるから波形読取りには差支えない。

C-J 面以後には爆発生成ガスの非定常膨脹過程がある。ここでも発光する可能性があり、高速度写真⁽¹²⁾にも明らかに認められる。実際にはこの過程でも化学反応が進行している可能性があるが、これを無視し、単純に側面に断熱膨脹するとし、頂角 90° の円すいを形成するとすれば、葉径の 2 倍に膨脹した時爆発温度 $3,000^\circ\text{K}$ の爆薬ではガスの表面輝度の写真効果は C-J 面の $1/5$ と計算された。

但し $\tau=1.5$ とし黒体放射をするものとしその計算には山内、岡松の表⁽¹³⁾を用い写真感度は $400\text{m}\mu$ より $600\text{m}\mu$ まで平坦な特性と仮定した。

この部の発光を記録しないためにはなるべく暗く撮影すればよい。

雷汞や酸素価負の有機化合物では、爆発生成ガスが空中酸素と結合するときにも炎を発生する可能性があり、この実験でもそのため視野がカブル影響が見られた。

3. 2 測定法の精度

測定値の精度は光学的誤差と電気的誤差により決まる。光学誤差として最も大きな因子は転像管の光像分解能で第 1 報で述べたように光電面上での値として 20 本/mm である。対物レンズ、カメラレンズは通常のライカ型カメラ用レンズで 50 本/mm⁽¹⁴⁾、フィルムで 50 本/mm $\sim$ 100 本/mm⁽¹⁴⁾ 程度、縮写率は殆んど 1 であるから、総合分解能はこれらの和となる。

電気的誤差：転像管の加速電圧、集束コイル電流の変化は像の大きさ、傾き、ピントの良否に関係するが、第 1 報に述べた変動値 (0.001%, 0.3%) では無視できる程度である。振動掃引発振周波数については特に安定化の手段を施していないが、 10^{-4} ⁽¹⁵⁾ と見られる。

従つて総合誤差は短時間では 0.3% の程度と見積られる。

所が Fig. 2, 3 に測定値のパラツキが見られる。これは 1 ケの試料全体としては装填密度を 1% 以上の精度で求めているが、葉長に沿う各点における装填密度のパラツキのためと説明できる。この状況はフィルム上で何段階にも圧填した材料についてはその不連続が明らかである。2.5 項の値は 1 コについての端部を除いての平均値であるが、途中の経過を測定した例を

Fig. 9 に示す。

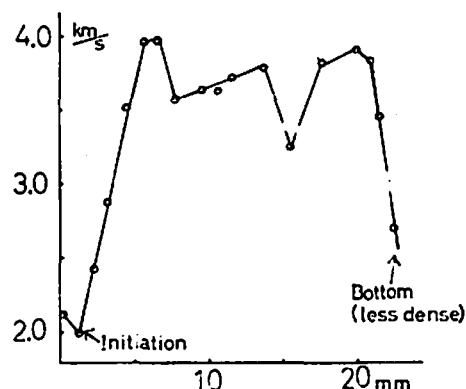


Fig. 9 Example of Detonation velocity Change

4. 爆速に関する計算

爆速の計算はエネルギー保存則、運動量保存則と状態方程式より若干の仮定の下で可能である。

A. Schmidt⁽¹⁶⁾ は実測と計算値を凡て適当な Covolume 値を探ることでは合せた。H. Jones⁽¹⁷⁾ は Covolume を圧力の関数として計算した。M. A. Cook⁽¹⁸⁾ も同様な計算をした。木原定田⁽¹⁹⁾ は Lenard-Jones 型分子間力を仮定して、実測爆速に合うようにベキ指数を求めた。

ここでは重金属を多量含む起爆薬を主に取扱つていたので、一般爆薬に適した式が、ここでも適用できるか疑問もあり、計算を省略せず行なうのは複雑なので、J. C. Taylor⁽²⁰⁾ に従つて Covolume を一定とし、文献⁽²⁰⁾と実測 (3.1 項) の反応熱を用いて次式⁽²¹⁾により、実測爆速値より発生気体の co-volume を算出した。

$$D_0 = \frac{v_0}{v_0 - \alpha} \sqrt{2Q(k^2 - 1)} \text{ cm/sec}$$

ここに D_0 …理想爆速, v_0 …初期比容, α …気体の covolume, Q …爆発熱, k …定数。

計算に用いた諸値および結果を Table 3 に示す。

D_0 に理想爆速でなく実測値を用いたことは厳密には正しくないが、DDNP 類では外挿法で理想爆速を求め得るほど多種葉径で実験をしていないので止むを得ない。アザイドでは問題ない。また前出反応帯長の計算とは別であるから矛盾しているわけではない。

算出された Covolume は炭素、水素、窒素のみよりなる爆薬に対して一般に採用されている 0.4 $\sim$ 0.6 に近い。

従つて (3.2.1) 項において仮定した Covolume 値も適当で、それを用いて算出した DDNP の理想爆速

も妥当であろう。

爆速を実験値より独立して算出することは望ましいが、高温(2,000~5,000°K) 高压(5~20×10⁴kg/cm²)の混合ガスの状態方程式が爆発とは別の根拠より正確に判明していない限り殆んど不可能である。通常は経

Table 3 Covolume²⁰⁾

	Qkcal/mol	Det. Vel. (<i>d</i> =1)	Covolume (<i>α</i>)
PbN ₆	110.5	2,686	0.461
AgN ₃	67.8	2,714	0.416
CdN ₆	107.9	2,433	0.301
Fulminate	123.0	2,150	0.366
DDNP	229.1	4,660	0.504

験的に適当な covolume 値を用い又ピリヤル係数を適当に仮定して爆速を算出している。

5. 総 括

第1報に転像管法で諸起爆薬の従来未知の爆速を容易かつ微量で従って安全に測定することが出来た。

又実測爆速値より反応帯長と covolume の大体の値を見積ることが出来た。

附記：本報告および前報をまとめて東京工業試験所報告として今年末頃出す予定である。本報告(第2報)で転像管による爆速測定は終る。

文 献

- 1) 水島, 広川, 工火協誌 21, 171 (1960)
- 2) R. A. Zingaro, J. A. C. S. 76-1 816 (1954)

- 3) A. Cirulis et al., Z. anorg. u. allgem. Chem. 251, 315 (1943)
- 4) J. C. Fox, Navo Report 200-45 (1945) PB 36959
- 5) J. C. Taylor, Detonation in Condensed Explosives p. 173 (1952) Clarendon Press
- 6) 水島, 東工試報 52, 219 (1957)
- 7) G. Herzberg, R. Walker, Nature 161, 647 (1948)
- 8) 5) の p. 139
- 9) H. Eyring et al., Chem. Rev. 45, 69 (1949)
- 10) F. P. Bowden, Nature 631, 175 (1955), E. Strömsöe, Research (London) 13, 101 (1960)
- 11) 5) の p. 89
- 12) M. A. Cook, The Science of High Explosives p. 107 (1958) Chapman and Hall
- 13) 山内, 岡松, 電試報, No. 395
- 14) 藤沢, 福島, 科学写真便覧 p. p. 572, 576 (昭25)
- 15) 通信工学ハンドブック p. 663 (昭32) 丸善
- 16) A. Schmidt, Z. Schiess u. Spreng. 30, 364 (1935)
- 17) H. Jones, Proc. Roy. Soc. A189, 415 (1947)
- 18) M. A. Cook, J. chem. Phys. 15, 518 (1947), 16, 1081 (1948)
- 19) 木原, 疋田, 工火協誌 13, 106 (昭27)
- 20) Landolt-Bernstein II p. 1514, I p. 834, I p. 827, II p. 1511

Measurement of Detonation Velocity by an Image Converter Tube (Part II)

by Yojiro Mizushima, Yoshinobu Nakano and Yukio Tanaka

Further experiments have been conducted to obtain data of detonation velocities of initial explosives by the method which was reported in Part 1. The method is suitable for measuring about dangerous explosives, since quantities needed are quite small such as 50mgs.

Results were obtained with five azides and four organic initiating explosives which were charged in grooves or in holes in steel or in

plastic plates, and initiated by electric spark (Fig. 1). Velocities were plotted against loading densities (Fig. 2~8).

All the azides had velocities independent of radii of cartidgas, while DDNP etc. showed marked dependence of velocities on their radii in the range of the experiments.

Accuracy of the method was discussed referring to luminous zone length of detonation.