

差支えない。

3. モノクロル酢酸に対する NaOH の添加量はフェノールフタレンを指示薬として丁度中和した附近がよい。
4. 硼酸を添加しても収量の増加は認められない。

従つて結局温度調節と蒸溜操作とが重要だということになる。上記の條件に従つて行つた実験の結果は 45.5, 45.6, 45.9, 45.6, 45.9, 45.7% 等で、平均 45.7% であつた。尙原料として純度のよいものを使用した場合には 48.2, 48.7% の如き良好な成績が得られた。

本実験の成績の一部は森川幸昭氏が卒業実験の一部として施行したものであり又実験の経費はポリトロ化合物の合成の一部として文部省科学研究費に仰いだものである。記して感謝の意を表わす。

文 献

- 1) H. Kolbe: J. prakt. Chem., [2] 5, 427 (1872)

- 2) Victor Meyer and O. Stüber: Ber., 5, 203 (1872)
- 3) Walden: Ber., 40, 3216, 4301 (1907)
- 4) H. B. Hass, E. B. Hodge and B. M. Vanderbilt: Ind. Eng. Chem., 28, 339 (1936) その他
 総説; H. B. Hass and E. F. Riley: Chem. Rev., 32, 373 (1943)
- 5) T. Boyd and H. B. Hass: Ind. Eng. Chem., 34, 300 (1942); H. B. Hass and L. G. Alexander: Ind. Eng. Chem., 41, 2266 (1949)
- 6) F. C. Whitmore and M. G. Whitmore: Organic Synthesis, 3, 83 (1923); 邦訳, p. 437.
- 7) P. P. Pritzl and H. Adkins: J. Am. Chem. Soc., 53, 234 (1931).
- 8) A. B. Wang and C. L. Tseng: Chem. Abst., 25, 681 (1931)

Preparation of Nitromethane by Kolbe's Reaction

By K. Namba and T. Yamashita

The optimum condition for the yield of this preparation was studied.

The molar ratio of monochloroacetic acid to sodium nitrite is desired to be 1.0—1.1. The temperature of neutralization of monochloroacetic acid by sodium hydroxide may rise to about 50°C and it is not required to keep the temperature below 10° or 20°C. The quantity of sodium hydroxide is desired to determine by using phenolphthalein as an indicator. It seems the addition of boric acid does not increase the yield.

In this preparation, the proper temperature control and adequate operation of distillation are the most important, and under the condition above mentioned the average yield is 45.7% of the theoretical.

(Lab. of Explosives, University of Tokyo)

工業用電気雷管の発火理論

(昭和 25 年 9 月 10 日 受理)

日 野 熊 雄

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

摘 要

白金線及び発火剤に於ける温度上昇を直流の場合に熱傳導係数 k_1 及び k_2 を考慮して表す式を求めた。発火剤の或温度に於ける発火遅れの時間 $t = Ae^{\frac{E}{R\theta}}$ を定量的に考慮して発火に要する全時間を検討した。Drekopf の点火力積の簡略式が定性的にも実験と一致しない事を明にし、発火に要する

電流 i と電流を流す時間 t_e は次式に依り表されることを明にした。但し θ_i は発火層の温度である。 $t_e = \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{1}{a i^2} (\theta_i - \theta_0) - \alpha$, α は電橋の構造から計算し得る物理常数である。一方発火に要する全時間は $t_i = t_e + A e^{\frac{R}{E \theta_i}} = t_e + \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{R}{E} \theta_i^2$, 強綿薬及び点火玉に対して上式中の諸係数を求めた。又白金線の温度上昇も上の t_e 式同形式に依り表し得るが常数 α は α_1 となることを明にし白金線の熔断を考察した。又従来の実験から α は近似的に $A e^{\frac{R}{E \theta_i}}$ に等しくなり $i t_i^2 = \text{const}$ の関係が成立する。交流に依る発火の状況を考察し周波数電流が小になると発火条件が不確実になることを論じた。

I 一般

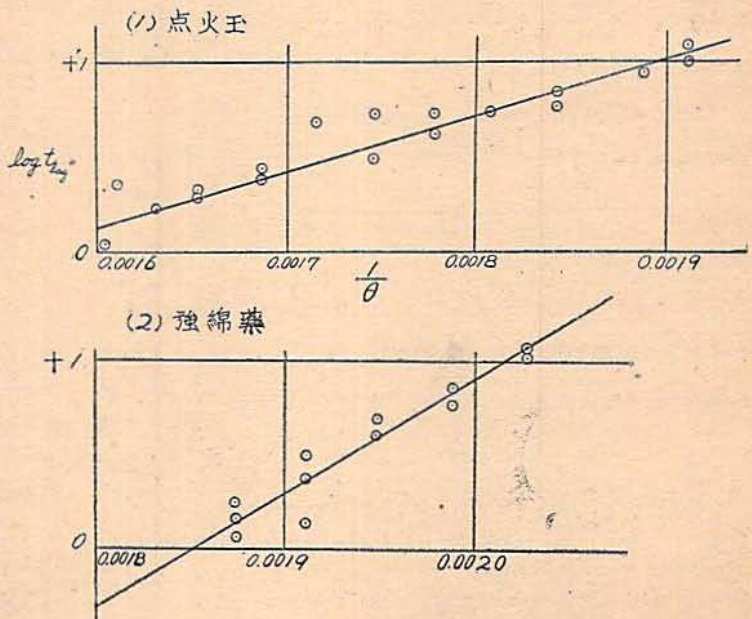
直流に依る電橋発火の理論は脈流又は交流に依る発火理論の基礎となるものであるから先づ之について研究する。従来の研究としては Drekopf の甚だ簡単な実用式があるが実験と合はない。特に発火剤の発火する温度と発火の遅れの関係は近年火薬理論の研究に依り相当明かになったがこの定量的関係が Drekopf 式には全然取入れてないのが一番大きな欠点である。又熱伝導を支配する因子の関係が明瞭になつていない。問題となる主要過程は次の如くである。1. 電流に依る白金線内の熱の発生と温度上昇, 2. 白金線から発火剤への熱の移動, 3. 加熱された発火剤がその温度に応じて発火を起す過程, Drekopf はこの段階を一举に起るものとした。本研究はこの段階を別箇に考察して発火の全過程を支配する諸因子を明にせんとするものである。以上段階の次には, 4. 発火剤内の燃焼傳播により全部が高温ガスとなり, 5. このガス衝突に依り爆粉に点火され, 6. 爆粉内に焰が或距離傳播し, 7. この焰面の後方で衝撃波が成立し (M. Patry), 8. この衝撃波は残りの爆粉内を爆轟波として傳播し 9. この爆轟波が添装薬テトリルを起爆し, 10. 次にテトリル内を爆轟波が通過し終る。以上の段階を経て雷管は完爆したことになるのであつて以上の内のどの段階が失敗しても完爆にならない。以上の各段階に対してそれぞれ理論式が立て得るが, 5 以下はむしろ原料雷管の問題であるから之は別に「原料雷管の基礎的研究」として取扱ふこととする。Drekopf は電流を通じはじめてから発火剤が発火を開始する迄を I 点火時間 Ziindzeit とし発火してから発火剤が全部燃え爆粉が爆轟する迄の時間を II 点爆時間 Übertragungszeit とし

両者の合計を III 反応時間 Reaktionszeit と考えて種々の議論を行つたが上記の 1, 2, 3 が I となり, 4, 5, 6, 7, 8 を II と考えているが近時の火薬の実験的理論的研究の結果から考えるとこの分け方は簡単すぎるのであつて各段階の細部の機構を考慮してないことになるから之に基づく Drekopf の理論は多くの難点を生じてくるのである。

II 発火剤の発火の遅れ

Roginsky, Garner, Muraour, 等の研究に依り明な如く火薬類は温度 θ に於ては次の時間の遅れを以つて発火する。 $t_{lag} = A e^{\frac{E}{E \theta}}$ 但し A は常数, E は活性化エネルギー, R はガス常数である。この式の理論については種々の見解があつて必ずしも解決し盡されたとは云えないが実験上発火の遅れはこの式に依り良く表し得るのである, Roginsky に依ればニトログリセリンでは $A = 1.5 \times 10^{-10} \text{sec}$, $E = 25700 \text{cal}$, トリニトロールでは $A = 7.8 \times 10^{-9}$, $E = 27000$, 雷管用

1 図



の強縮薬 (N=13.0%) 10mg 及び点火玉 7mg に対して行つた実験値 (大谷敢之) は図1の如くであつて之からA及びEを求めると、強縮薬 $A=1.86 \times 10^{-8}$, $E=23950 \text{ cal}$, 点火玉 $A=3.8 \times 10^{-8}$, $E=12900 \text{ cal}$,

III 直流に依る電橋発火の理論

(1) 白金線の温度上昇; 電流 I, 白金線抵抗 W, 断面積 q , 長さ l とすれば t 時間内の発熱量は

$$Q = 0.86 \frac{Wl}{q} I^2 t \text{ (kcal, ohm, ampere, hour)}$$
 但し
係数 0.86 は $\text{Watt} = 1 \text{ joule/sec} = 60 \times 60 \text{ joule/hour}$,
一方熱の仕事量 $J = 4.185 \text{ joule/calorie}$ から $\text{Watt hour} = I^2 R t = \frac{60 \times 60}{4.185 \times 1000} = 0.86$ で kcal に代

える係数である。白金線の比熱を c_p , 密度を γ , 温度上昇を $\theta_p - \theta_0$ 但し θ_0 を初温とすれば $Q = l \gamma c_p (\theta_p - \theta_0)$

従て $I^2 t = \frac{\gamma \gamma^2}{0.86 W} (\theta_p - \theta_0) = Z \dots\dots\dots (1)$

従て $\theta_p - \theta_0 = a I^2 t \dots\dots\dots (2)$

但し $a = \frac{0.86 W}{\gamma \gamma^2} \dots\dots\dots (2')$

(2) 発火層の温度; 白金線に接する発火層の層が先づ発火するからこの部分を発火層と称しその温度を θ とし初温を θ_0 とする。発火層の表面が白金線に依り極めて短時間に高温に曝されると加熱速度が甚だ急激であるから発火層の内、温度が急上昇するのは表面の薄層に限られることは一般の熱傳導論から明であるからこの層を近似的に発火層と定義する。白金線から入り込む熱量は $k_1(\theta_p - \theta)$ で又発火層から逃散する熱量は $k_2(\theta - \theta_0)$ である。発火層の温度変化は次式の如くなる。
$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(\theta_p - \theta) - k_2(\theta - \theta_0) \dots\dots\dots (3')$$

しかるに $\theta_p = a I^2 t + \theta_0$ であるから、

$$\frac{d\theta}{dt} + (k_1 + k_2)\theta = k_1 a I^2 t + \theta_0 (k_1 + k_2) \dots\dots\dots (3'')$$

$k = k_1 + k_2$, $b = k_1 a I^2$, $c = \theta_0 k$ とおけば

$$\frac{d\theta}{dt} + k\theta = bt + c \dots\dots\dots (3)$$

常數変化法に依り (3) を解けば

$$\theta = \frac{b}{k^2} (kt - 1) + B e^{-kt} + \frac{c}{k} \dots\dots\dots (4')$$

$t = 0$ に於て温度は室温で $\theta = \theta_0$ 従つて

$$\theta_0 = -\frac{b}{k^2} + B + \frac{c}{k} \text{ 即ち } B = \frac{b}{k^2} \text{ 之を(4')に入れ}$$

$$\theta = \frac{b}{k^2} (kt + e^{-kt} - 1) + \theta_0 \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式が発火層の温度 θ と時間 t の関係を与える。

即ち $\theta = \frac{k_1 a I^2}{k^2} (kt + e^{-kt} - 1) + \theta_0 \dots\dots\dots (4)'$

$$t I^2 = \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) (\theta - \theta_0) + \frac{1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-kt}) I^2 \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式の左辺は与えられた全エネルギーに相当し右辺第1項は発火に用いられるエネルギーに相当し第2項は無効エネルギーに相当する。熱の損失のない場合即ち t 小の場合には点火力積 $I^2 t = \text{const}$ の條件で発火するから t 小の時には近似的に $t \approx \frac{\text{const}}{I^2}$ である。

従つて第2項の I^2 が増加しても e^{-kt} は著しく増加し $(1 - e^{-kt})$ は急速に減少するから結局第2項は減少する。即ち第1近似として

$$t I^2 \approx \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) (\theta - \theta_0) - a I^2$$

又は $t = \frac{1 + \frac{k_2}{k_1}}{a} (\theta - \theta_0) \frac{1}{I^2} - a \dots\dots\dots (6)$

(3) 発火層の発火時間; 温度 θ の発火層はその温度に於ける一定の発火遅れを以て発火する。

$t = \tau = A e^{\frac{E}{R\theta}}$ (7), 一方この τ の間白金線の温度は上

昇し従て発火層の温度 θ も上昇するから一層高い温度に於ける τ に依り発火する方が早いことになる。実際に発火の起る温度時間の関係は発火層の加熱時間 $F_1(\theta)$ と発火遅れ $F_2(\theta)$ の和が極小の点で定められる。その状況は図3のIIIの如くなる。 $F_1(\theta)$ に対して前の略近式(6)を用いれば発火が起る迄の全時間は $t = F(\theta) = F_1(\theta)$

$$+ F_2(\theta) = \left\{ \frac{k}{h} (\theta - \theta_0) - a \right\} + A e^{\frac{E}{R\theta}} \dots\dots\dots (8)$$

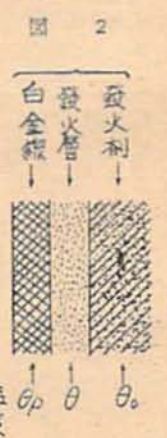
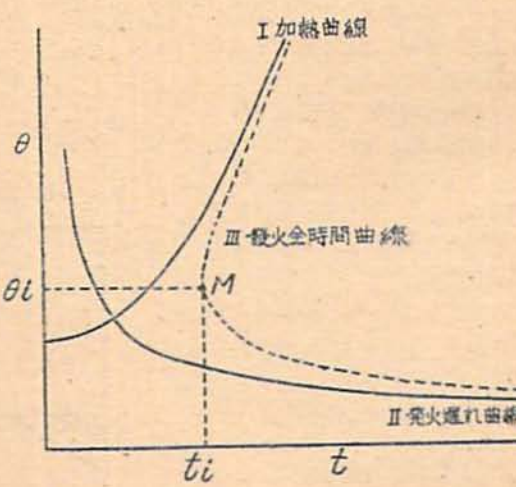


図 3



以上の関係は図2から明である。

$$\frac{dt}{d\theta} = \frac{dF}{d\theta} = \frac{k}{b} - \frac{AE}{R} \frac{1}{\theta^2} e^{\frac{E}{R\theta}} = 0 \dots\dots(9')$$

即ち
$$\frac{E}{e^{R\theta}} = \frac{\theta^2 R}{AE} - \frac{k}{b} \dots\dots(9)$$

(9) を (8) 式に入れ発火迄の時間は

$$ti = \frac{k}{b} (\theta i - \theta_0) - \alpha + \frac{\theta^2 R}{E} - \frac{k}{b} \dots\dots(10')$$

又は
$$ti = \frac{k_1 + k_2}{0.86 \frac{I^2 W}{k_1 S 7 g^2}} \left\{ \theta i - \theta_0 + \frac{R}{E} \theta i^2 \right\} - \alpha \dots\dots(10)$$

(4) 温度式と発火時間の式；次に実験と比較する前に温度と時間の式は

$$t = \frac{k}{k_1 a I^2} (\theta - \theta_0) - \alpha \dots\dots(11)$$

又発火時間は

$$ti = \frac{k}{k_1 a I^2} (\theta - \theta_0) - \alpha + A e^{\frac{E}{R\theta}} \dots\dots(12)$$

又は
$$ti = \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \left(\theta i - \theta_0 + \frac{R}{E} \theta i^2 \right) - \alpha \dots\dots(12')$$

白金線の温度は熱伝導を加えぬ時は(2)式 $\theta_p - \theta_0 = a I^2 t$ で表されるが実際には熱損失を考えねばならぬので白金線表面の温度経過は(11)に近いものと考えてよい。修正項 α_1 を考えて (13) 式を白金線の温度 θ_p の式と見做して取扱ふ。

$$t_p = \frac{k}{k_1 a I^2} (\theta_p - \theta_0) - \alpha_1 \dots\dots(13)$$

即ち同時刻 t に対しては白金線の方が $\frac{(\alpha_1 - \alpha) k_1 a I^2}{k}$

だけ高温であると考えられる。

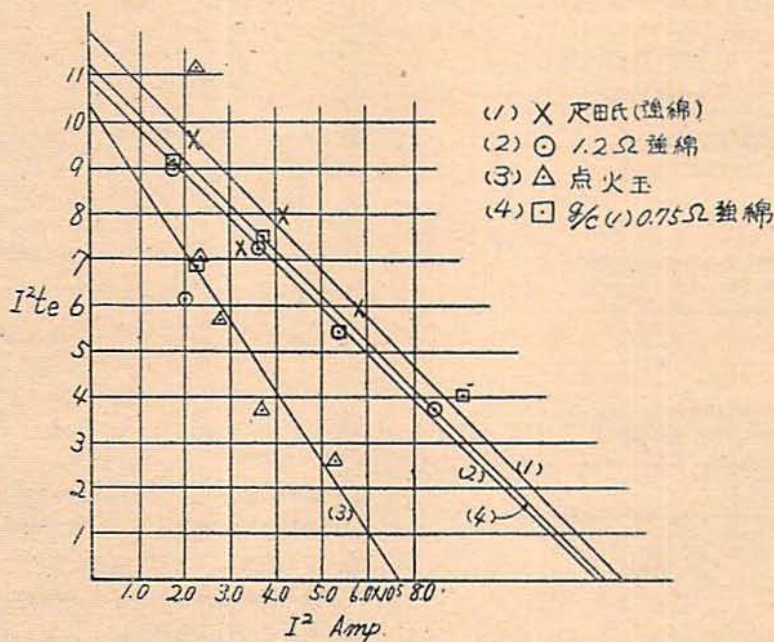
(5) 直流に依る実験と理論との比較；一定速度で回転する円板の周辺の一部を電気接触到に保ち電流作用秒時を調節して発火に要する電流通過秒時 t_e millisecond と発火電流 I_i ampere との実例を行つた1例は次の如くである。白金電橋；成分 Pt 90%+Ir 10% 直径 0.03 mm 長さ 3.40 mm 抵抗 $1.15 \pm 0.1 \Omega (15^\circ C)$ 発火劑 (I) (II) 強綿薬 N=13% (III) 点火玉、脚線共抵抗 (I) $1.2 \Omega \pm 0.5 \Omega$ (II) (III) $0.75 \Omega \pm 0.5 \Omega$

表 1. 電流時間と発火電流

t_e	5	10	20	30	50
I_i (I)	0.896	0.739	0.609	0.480	0.427
(II)	0.865	0.734	0.602	0.451	0.424
(III)	0.727	0.607	0.535	0.486	0.471

図 B 4 に $I_i^2 t_e \sim I_i^2$ を描くと之は大なる傾斜をもつた直線となるが Drekopf の式では $I_i^2 t_e$ は一定となるべきであるから Drekopf の簡略は全く適合しないことが判る。図 4 には疋田強氏が強綿に付てオシログラフを使用して測定した値をも描いたがその結果も同様であつて Drekopf 式が成立しないこと、(11) 式の成立することが判る。図 5 に $t_e \sim \frac{1}{I_i^2}$ を描くと之は傾斜した直線になるが t_e 軸を切る点から強綿薬の場合 $\alpha = 10$ milli sec. 点火玉の場合 $\alpha = 17$ milli sec である。実測値と計算値を表 2 に示す。

図 2



- (1) X 疋田氏強綿
- (2) O 1.2Ω 強綿
- (3) Δ 点火玉
- (4) □ 0.75Ω 強綿

表 2

t_e	5	10	20	30	50
$t+10$	15	20	30	40	60
$I_1^2(t+10)$	12.0	10.9	11.3	10.8	10.9
$\frac{1}{I_1^2}$	1.25	1.83	2.66	4.35	5.50
I_1^2	0.803	0.546	0.376	0.230	0.182
$I_1^2 t_e$	4.01	5.46	7.52	6.90	9.12
$I_1^2(t+10)$	11.2	10.8	10.9	8.14	10.8
$\frac{1}{I_1^2}$	1.337	1.855	2.746	4.91	5.56
I_1^2	0.748	0.539	0.364	0.2035	0.180
$I_1^2 t_e$	3.74	5.39	7.28	6.11	9.00
$I_1^2(t+17)$	11.6	9.97	10.6	11.1	14.8
$\frac{1}{I_1^2}$	1.893	2.71	3.50	4.24	4.51
I_1^2	0.528	0.369	0.286	0.236	0.222
$I_1^2 t_e$	2.64	3.69	5.72	7.08	11.1

表 3 焼断電流 I_b 及び焼断時間 t_b

t_b milli sec	20	30	50
I_b amp	0.946	0.898	0.779
I_b^2	0.895	0.807	0.607
$\frac{1}{I_b^2}$	1.116	1.24	1.65
I_b	0.965	0.910	0.748
I_b^2	0.930	0.826	0.560
$\frac{1}{I_b^2}$	1.074	1.21	*1.78

次に焼断電流 I_b と 焼断時間 t_b の測定値を表3にあげた。 $t_b \sim \frac{1}{I_b}$ を描くと図6の如くなる。之より白金線に対して $\alpha_1 = 30$ m.s. 即ち

$$t_p = \frac{k}{k_1 a' I^2} (\theta_p - \theta_0) - 30 \quad \dots \dots \dots (14)$$

発火層に対しては強綿薬の場合

図 5

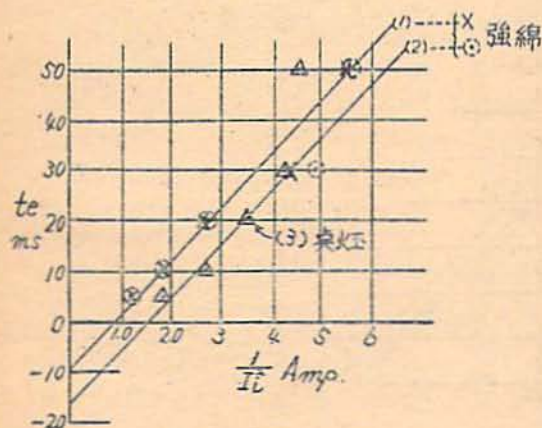
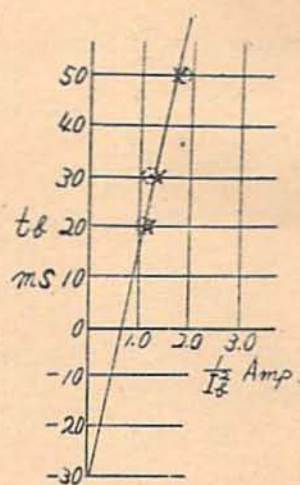


図 6



$$t_e = \frac{k}{k' a' I^2} (\theta_i - \theta_0) - 10 \quad \dots \dots \dots (15)$$

点火玉に対しては第2項の常数が-17となる。常数が a から a' になつたのは時間を m.s. にとつた為である。図6の直線の傾斜から

$$\frac{dt}{d\left(\frac{1}{I^2}\right)} = \frac{k}{k_1 a'} (\theta_0 - \theta_0) = 44 \quad \dots \dots \dots (16)$$

しかるに白金線の熔融温度は $\theta_0 = 1850^\circ\text{C}$ 。 $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$

従つて $\frac{k}{k_1 a'} = 0.024$ 、一方図5から強綿薬に対し

$$\frac{dt}{d\left(\frac{1}{I^2}\right)} = \frac{k}{k_1 a'} (\theta_i - \theta_0) = 11 \quad \dots \dots \dots (17)$$

従つて $\theta_i = 473^\circ\text{C} = 746^\circ\text{K}$ 、発火遅れは

$$t_{lag} = 1.86 \times 10^{-9} \times e^{\frac{39950}{746}} = 16.5 \text{ m. s.} \quad (14) \text{ と } (15)$$

式を比較すると第2項の常数の差があるがこの差は白金線の温度と発火層の温度との差 $\Delta\theta$ を表すものと考えてよい。この差は強綿薬に於ては $(30-10)=20$ で点火玉に対しては $(30-17)=13$ である。 $Z = \frac{k_1 a' I^2}{k}$

は 1 m. s. の時間で温度が何度上るかを示す尺度であるが Z は I^2 従つて又 t_e の大小に依り異なる。 $t_e = 50$ m. s. の時; 強綿薬では $Z = 7.6^\circ\text{C}$ 従つて $\Delta\theta = 20 \text{ m. s.} \times 7.6 = 152.0^\circ\text{C}$ 、点火玉では $Z = 9.2^\circ\text{C}$ 従つて $\Delta\theta = 13 \times 9.2 = 120.0^\circ\text{C}$ 、 $t_e = 5$ m. s. の時; 強綿薬では $Z = 33.5^\circ\text{C}$ 、 $\Delta\theta = 20 \times 33.5 = 670^\circ\text{C}$ 、点火玉では $Z = 21.9^\circ\text{C}$ 、 $\Delta\theta = 20 \times 21.9 = 438^\circ\text{C}$ 。即ち強綿薬に於ては白金線温度は綿薬より 150°C 高温になつているが点火玉に於ては 120°C 高温になつている。白金線との温度落差が点火玉の方が少いのは白金線への密着が遙に良好なる為であらう。

(6) 発火全時間；以上に於ては電流通過時間 t_e に
対し点火力積 $t_e I^2 = \text{常数} - \alpha I^2$ の式が成立することを
論じたが発火する迄の全時間 t_i は (12), (12') 式で表

$$\text{される。即ち } t_i = t_e + A_e \frac{E}{I^2} \dots\dots\dots (18)$$

$$\text{又は } t_i = t_e + \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{R}{E} \theta_i^2 \dots\dots\dots (18')$$

従来の諸研究に於ては $t_i = t_e$ と考えられているがこの
両者は別のものである。鈴木明氏の電磁サシログラフ
を用いた実験に依ると多数の発火弾に対して

$$t_i I^2 = \text{const} \dots\dots\dots (19)$$

の関係が近似的に成立するが之は

$$\alpha \approx A_e \frac{E}{I^2} = \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{R}{E} \theta_i^2 \dots\dots\dots (20)$$

の関係が成立していることを示す。先に (5) に於て
 $\alpha = 17 \text{ m. s.} = t_{\text{lag}} = A_e \frac{E}{I^2}$ が強綿薬に対して成立す
ることを数値に依つて示したが之等の状況から推論す
ると近似的には発火全時間 t_i と電流 I との間には
 $t_i I^2 = \text{const}$ が成立することが分る。逆に云えば電
流時間 t_e に対しては $t_e I^2 = \text{const} - \alpha I^2$ という 2 項
式を採らねばならない。

IV 交流に依る電橋発火の理論

交流の最高電流 I_m と瞬間電流 I と時間 t の関係
は $I = I_m \sin \omega t$ この基の白金線の温度上昇は

$$\theta_p - \theta_0 = F_1(t) = a \int_0^t I^2 dt = a I_m^2 \int_0^t (\sin \omega t)^2 dt = a I_m^2 \frac{1}{\omega} \left(\frac{1}{2} \omega t - \frac{1}{4} \sin 2\omega t \right) + \text{const} = a I_m^2 \left(\frac{1}{2} t - \frac{1}{4\omega} \sin 2\omega t \right) + \text{const} \dots\dots\dots (2-2)$$

$t=0$ で $\theta_p = \theta_0$ であるから $\text{const} = 0$ となる。周波数
 $f = \frac{\omega}{2\pi}$ 大の時は第 2 項は第 1 項に比も省略して良い

$$\text{から } \theta_p - \theta_0 = F_1(t) = \frac{a I_m^2}{2} t = a_1 t \dots\dots\dots (2-2')$$

即ち I (1) に於ける直流の場合と同一になり直流の
電流 I の代りに $I_a = \frac{I_m}{\sqrt{2}}$ が入るだけである。 ω 大
でない場合の発火層の温度変化を表す式は次の如くな

$$\text{る。 } \frac{d\theta}{dt} + k\theta = \left(k_1 a_1 t - \frac{k_1 b_1}{\omega} \sin 2\omega t \right) + k\theta_0 \dots\dots\dots (2-3)$$

之を解けば

$$\theta = \left(\theta_0 + \frac{k_1 a_1}{k} - \frac{k_1 b_1}{k^2 + 4f^2} \right) + \frac{k_1 a_1}{k^2} (kt - 1) + \theta_0 e^{-kt} - \frac{k_1 b_1 k}{k^2 + 4f^2} \left(\sin 2ft - \frac{2f}{k} \cos 2ft \right) \dots\dots\dots (2-4)$$

発火層の温度上昇の傾向は直流の場合図 3 の I に於
て示した如く上昇しては行くが之が交流の為階段的に
なり水平に近い処、急に上昇する処が出てきてしかも

その現れ方はその都度異つて発火遅れの曲線 II と組合
されるから発火の全時間を表す曲線 III はでこぼこの曲
線となりしかもその形は加熱曲線の場合々々に違ふ度
毎に変動する。即ち臨界発火時間及び温度が変動する
わけであつて、この図形の変動は周波数小で I が不規
則になる程甚だしい。又有効電流 I_e 又は極大電流 I_m
が小の程曲線 I が低くなつてきて発火時間が長くなる。
従つて周波数小で電流小の時は発火の規則性が大に
乱れてくるのであつて之が交流に依る発火にある限界
のある主要原因である。II に於ては直流の場合
Drekopf の点火力積式が全く成立しないことを明か
にしたがこの式を基として発火時間と傳爆時間との関
係から Drekopf は交流電源の不確実なことを論じて
いるが之はその基の点火力積式が正しくないから其合
が悪いのであつて交流の不確実性はむしろ上記の如く
点火の不確実性自体にあるのであつて必ずしも傳爆時
間との関係とは限らないのである。傳爆時間との関連
で考察するには I に於て述べた如くこの傳爆時間そ
のものを Drekopf の考え方より更に立入つて研究し
た上でなければ意味がないのである。

V 総 括

白金線と発火層中の発火層との熱傳導を考へて発火
層の温度 θ と時間 t と電流 I の関係を直流に対して
理論的に近似解法でとくと、

$$A: t = \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{1}{a I^2} (\theta - \theta_0) - \alpha$$

となる。この函数形は実験から得られる t と I^2 の関
係を近似的に表し得る。之に対し Drekopf の簡略式
は $B: t = 1.5 \frac{1}{a I^2} (\theta - \theta_0)$ であるがこの式は t と I^2

の実験上得られる関係を全然表し得ない。A 式の $\frac{k_2}{k_1}$

は B 式の 0.5 に対応するわけであるが、A 式中の α 項
が重要である。この数値を実験から定めた。即ち函数
形を近似理論で求め常数項を実験で求めたのであつて
得られた $t \sim I^2$ 式 A は理論上の一応の基礎をもつと共
に実験値を良く表し得て実用上重要な k_1, k_2, a (之
は白金電橋の寸法が定れば計算される) θ, I, θ_0 (初温)
の関係を簡単な形で表し得ている上従来専ら使用され
た Drekopf 式との関連を良く表し得る式である。
Drekopf は B 式を発火層の温度でもあり白金線の温
度でもあると考えたが A 式もその様に使用し得るこ
を実験により確めた。但しこの場合 α の値は異つて
くる。本研究に於ては電気抵抗は温度に無関係とした
が之は温度上昇と共に相当に増大するから a の計算
に於ては常温の抵抗でなく問題とする温度範囲の平均
値を用いねばならない。発火層の温度が発火温度とな

つてもこの発火は瞬間に起らず、 $C: t = A_e \frac{E}{R\theta}$ の時間後発火する。この式が良く成立することを実験に依り明にした。電流を通じ始めてから実際の発火が起るまでの時間(発火全時間)はAとCの合計で表される Drekopf は発火温度になると直ちに発火すると考えて $\alpha=0$ と見做したが、この α は相当大なる値である。発火条件即ち発火の起る温度と時間の関係は温度上昇曲線Aと発火遅れの式Cとの関連で定る発火全時間の極小点として定められるが実験値とA式とから求めると実際には殆ど一定した温度が得られ、この意味では発火遅れの発火温度が結果として一定値となるが之は瞬間発火点ではなく必ずある時間の遅れを伴つて発火する。交流の場合には周波数が低いと発火条件が電

流を通過させ始めた時の波形位置に依り従つて場合々々で変化し直流の時又は高周波の時の如くには発火条件即ち t_i と t_e が一義的に定まらない。

文 献

- 1) C. Beyling u. K. Drekopf: Sprengstoffe und Zündmittel (1936) p. 186
- 2) H. Muraour: Chimie et Industrie 30 (1933) p. 39, Garner & Hailes: Proc. Roy. Soc. 1939 (1923) p. 576 Roginsky: Phy. Z. Sojwet 1 (1932)
- 3) 坂巻喬; 三井志郎, 西村満登; 未発表
- 4) 疋田強; 工業火薬協会誌, 3巻4号(昭17)p. 279.
- 5) 鈴木明; 未発表

Theory of ignition of industrial electric detonators

By Kumao Hino

The temperatures of platinum bridge wires and ignition charges in industrial electric detonators are expressed by equations involving two coefficients of heat conduction k_1 and k_2 . Total time of ignition is expressed by an equation which takes into account ignition lag by the expression $t = Ae \frac{E}{R\theta}$. It is shown that Drekopf's equation for ignition does not hold from both theoretical and experimental standpoints.

The time t_e necessary for ignition by direct current I_e is as follows.

$$t_e = \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{1}{aI_e^2} (\theta_i - \theta_0) - \alpha$$

where θ_i = temperature of igniting layer, α = physical constant determined by materials and dimensions of the electric bridges.

Whereas total time necessary for ignition to occur is as follows:

$$t_i = t_e + Ae \frac{E}{R\theta_i} = t_e + \frac{1}{a} \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{R}{E} \theta_i^2$$

The coefficients of the above equation were determined for gun cotton and for a special ignition charge. The temperature-time relation of platinum bridge is also discussed. From previous experiments it becomes evident that α is approximately equal to $\frac{E}{R\theta_i}$ that is, the relation $t_i I^2 = \text{const.}$ holds.

The ignition conditions for alternating current are discussed and it is shown that ignition becomes fluctuating when frequencies and current are reduced.

(Nihon Kayaku K. K.)