

- (78) K. Shtsholkin; *Phy. Z. Sowjet.* 6 (1934) 175
- (79) R. Becker; *Z. Elektrochem.* 42 (1936) 457
- (80) W. Jost; *Z. Phys. Chem.* 42 (1939) 136
尙氣體の爆轟スピコンに関する総合的記述は
W. Jost; *Explosions- und Verbrennungs-vo-
rgaenge in Gasen.* (1939) 150, B. Lewis and
G. v. Elbe; *Combustion, Flames and Explo-
sions of gases* (1938) 250
- (81) A. Schmidt; 前出 (12)
- (82) E. Grossmann; *Ultraakustik; Handbuch
der Experimental Physik.* 17 (1934) 500
- (83) H. Muraour; *Chimie et Industrie* 42 (19
39) 604 T. Urbanski, *Z. S. S.* 22 (1927) 270
- (84) M. A. Parisot; 前出 (50)
- (85) K. Shtsholkin; 前出 (78)
- (86) W. Jost; 前出 (80)
- (87) R. Becker; *Z. Elektrochem.* 42 (1936) 457
- (88) J. Ackeret; *Gasdynamik. Handbuch der
Physik, Band 7* (1927) 320
- (89) H. Muraour; 前出 (83)
- (90) M. Berthelot; 前出 (38) 52
H. Muraour; *Chim. Ind.* 39 (1933) 507, *Z. S. S.*
30 (1935) 1
W. Taylor 及 A. Weale; *Proc. Roy. Soc.* 138
(1932) 92
R. Becker; *Z. fur Physik* 8 (1922) 360
V. ant Hoff; *Vorlesungen uber theoretische
und physikalische Chemie, Erstes Heft*
(1901) 246
W. Nernst; *Theoretische Chemie* (1898) 619,
625
W. Nernst (L. W. Codd 英譯) *Theoretical
Chemistry* (1923) 789
- (91) R. G. J. Fraser; *Molecular Rays* (1931) 71
- (92) R. Becker; *Z. tech. Physik.* 3 (1922) 249
其の他の爆轟式は山家信次; *爆轟論講義* 前出 (9)
337
- (93) C. Beyling, K. Drekopf; 前出 (74) 56

終

化合火薬類の發火點と發火機構 (I)

(昭和 23 年 3 月 20 日受理)

正 田 強*

要 旨

この研究は數種の化合火薬類の熱發火過程を種々の角度より實驗検討して爆發性物質の發火機構を解明し、發火點試験に對し或る基準を與へんとしたもので、從來の測定性に加へて、新しい發火點試験器を試作して發火壓力曲線を測定し又發火の限界量曲線を求め各火薬類の發火特性を明かにした。その一連の研究結果に基いて從來の發火理論を検討し考察を加へた。

I. 實驗装置及方法

—從來火薬類の發火點を測定する方法として(1) 試料を漸次加熱して行き發火する温度を見る方法(油浴法)¹⁾、(2) 一定温度の試験器に試料を投入して發火待時間を見る方法(Krupp法又は坩堝法)²⁾が主に用ひられて來た。

油浴法では試料への熱分配が均一に行はれ低温分解生成物による接觸反應も充分に生ずるので安定度特に精製度の試験には良いが揮發性物質には適用し難い缺點がある。尙又温度が常に變化するので理論的に取扱ひたい場

合には不便である。

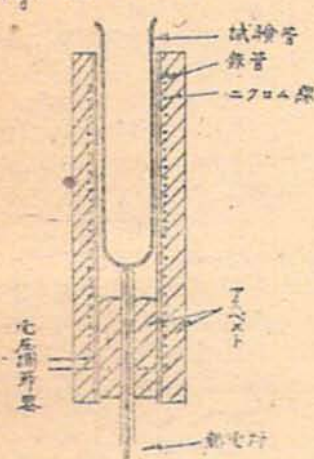
坩堝法は鋼鐵又はガラス製容器を恒温とし少量の試料(10—30mg)を投入して發火待時間を読み、温度—待時間曲線を求めるもので待時間零の温度を瞬間發火點と呼ぶ。待時間の小なる所では試料の熱分配は不均一であり又最初から高次の分解も生じ低温分解物による觸媒作用が明瞭でなくなるので精製度の試験には適しない。又容器の材質、形狀、試料の量、粒度等の影響が可成りあるので條件を充分吟味せねばならぬ。しかし本法の最も大きい利點は爆發性物質は勿論、他の通常物質に對しても酸素氣流を通ずる事によつて殆ど凡ての物質(發火性の)の發火點を測定し得る事である。

著者は原理的にはこの坩堝法による事とし常法に若干の改良を加へた二個の装置を製作した。

第一法は圖1に略圖を示した如く、鐵管に

*東京大學第一工學部火薬學教室

Fig. 1 發火試験器



ニクロム線を巻きアスベストにて保温したもので底部よりアルメルクロメル熱電對を挿入し上部より硬質ガラス管を挿入し一定温度となつた時試料 10—30mg を滴下又は投入する。試験管は毎回新しいのと取換へ殘

渣の影響を除く。測定は各温度に夫々 5—10 回宛行ふ。本法は Krupp 法の如き金屬壁の接觸効果が無く、又管が深い爲揮發の影響も少くなり、又毎回新しい管を用いた爲前回の發火殘渣の影響を除外した點等は Krupp 法に比し改良されてゐるが操作は可成り厄介となる。

第二の方法に就ては次報で述べる。

試験に供した試料の名稱、略稱、精製法、融點、アベル耐熱度及び試験方法を表 1 に示す。

II. 第一法による實驗結果

1. 發火待時間—温度曲線の測定

試料 1—7 に就て多數の測定を行つた結果得た發火待時間—温度曲線を圖 2 に一括して描き、又試料 8—15 に就て簡單な實驗の結果得た概略の曲線を圖 3 に示した。

低温部では待時間のばらつきが大きく、従つて曲線も待時間 5 秒以上の部分は概略の平均値に過ぎず、僅かの條件變化により待時間は著しく變動する。殊に試験管に栓をしないと非常に差が出るし、揮發性の大きい物質では栓がないと蒸發と爲發火が困難になる。それ故待時間 15 秒以上の所は栓をして實驗を行つた。上の曲線より得た瞬間發火點及び待時間 4 秒の温度、更に圖には示さなかつたが待時間 5 分以上で發火しない温度を限界發火點と見做し表 2 にこれらの値を掲げる。

この實驗結果の内特に著るしい事は硝酸エステル類の限界發火點が殆ど凡て 180°C である事、トロチールは瞬間發火點は非常に高いが限界發火點は可成り低く従つて瞬間發火

表 1. 試料

番號	名 稱	略 號	精製法	融點°C	アベル(80°C)耐熱度(分)	試驗方法
1	二硝酸プロピレングリコール	P. G. D. N.	水 洗	—	9	1
2	ニトログリセリン	N/G	メタノール水洗	—	10	1
3	四硝酸ペンタエリスリット	Pentlrit ベントリット	アセトン再精製	140.5	12	1, 2
4	弱 結 薬	C/C	煮 洗	N=12.4%	15	1, 2
5	強 結 薬	G/C	〃	N=13.1%	12	1, 2
6	ジアゾデニトロフェノール	D. D. N. P.	アセトン再結晶	13.1	—	1, 2
7	雷 汞	—	水 洗	—	—	1
8	デニトロベンゼン	D. N. B.	—	89.0	—	2(1)
9	デニトロトルエン	D. N. T.	—	68.5	—	2(1)
10	デニトロナフタレン	D. N. N.	—	151.5°	—	2(1)
11	トリニトロトルエン	T. N. T. トロチール	ベンゼン—アル コール再結晶	81.0°	—	2(1)
12	ピクリン酸	P. A.	温水再結晶	121.5°	—	2(1)
13	ヘキサニトロジフェニルアミン	Hexyl ヘキシール	—	—	—	2(1)
14	トリニトロメチルニトロアミン	Tetryl テトリール	—	130.0°	—	2(1)
15	テクロトリニトロトリメチラミン	Hexogen ヘキソージェン	—	201.5°	—	2(1)
16	ピクリン酸アンモニウム	NH ₄ -Pic.	水 洗	—	—	2
17	〃	Cu-Pic.	〃	—	—	2
18	〃	Pb-Pic.	〃	—	—	2

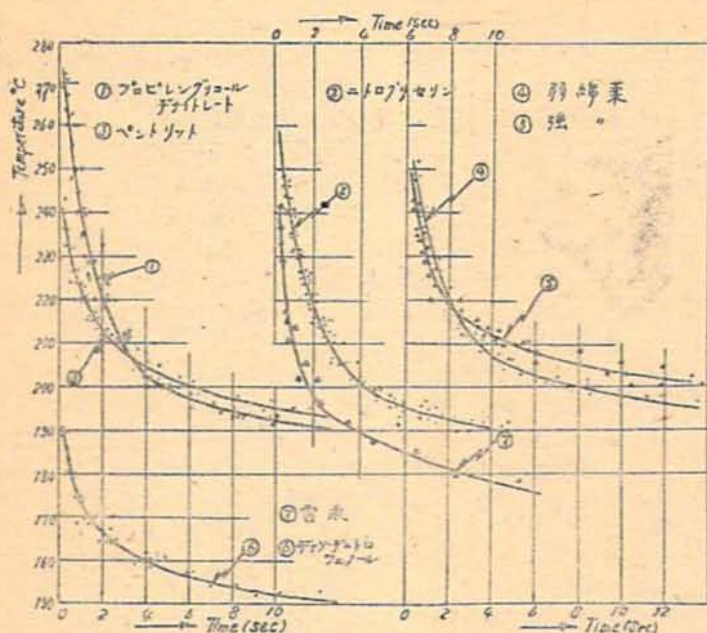


圖 2 發火時間—溫度曲線 1

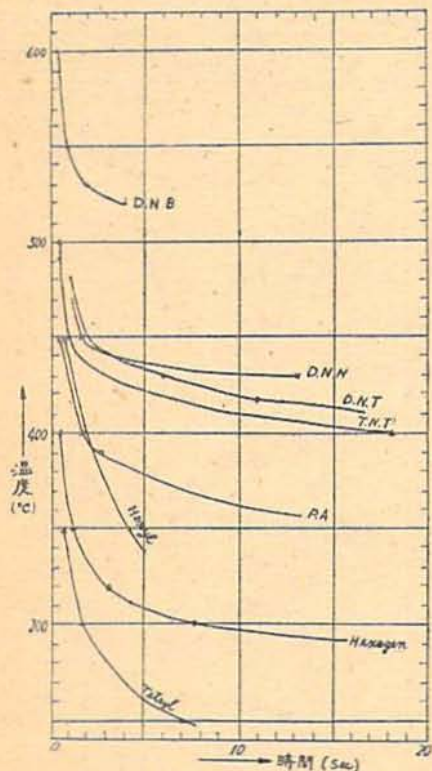


圖 3 發火時間—溫度曲線 2

點のみを以て熱安定性の指標とする事は妥當でない事等が擧げられる。

次にこの曲線に就て若干の考察を加へよう。

2. 實驗結果の考察

i) 曲線は待時間4秒前後を境として強く折れた双曲線状をなし、待時間の長い部分では曲線の傾斜が緩やかで待時間の偏差が大きくなり正確な曲線を描く事は出来ぬが、次第に或る限界線に漸近する。これは即ち發火の生じ得ない限界温度である。待時間の短い部分では曲線は急勾配となり待時間を僅か減少せしめるには温度を可成り上げねばならぬ。この部分は化學的には既に充分發火し得る高温度に在るであるが發火の條

表 2/ 瞬間發火點、待時間4秒の點及び限界發火點

No.	物質	瞬間發火點	4秒の溫度	限界發火點
1	P. G. D. N.	270°C	205°C	185°C
2	N. G.	260	200	180
3	Penthrilit	210	205	180
4	C/C	250	208	185
5	G/C	250	212	180
6	D. D. N. P.	190	160	145
7	Hg(ONC) ₂	240	190	160
8	D. N. B.	600	520	520
9	D. N. T.	550	435	400 (推定)
10	D. N. N.	550	435	400 (推定)
11	T. N. T.	500	420	270
12	P. A.	450	380	300
13	Hexyl	450	350	270 (推定)
14	Hexogen	400	310	250
15	Tetryl	350	250	200

件が整ふ迄の物理的(熱傳導、輻射による分解ガスの蓄積)過程の長短が強く表はれて來てゐる爲と考へられる。

ii) 發火待時間と溫度の關係を表す理論式の誘導は從來も屢々試みられた、H. Murao ur² は待時間中の發火確率が同一であるとして確率法則より

$$T = B e^{T/A}$$

なる式を得た。T は待時間、T は絶対溫度、A, B は溫度によらぬ恒數又 Semenov³ は

連鎖反應論より同一式を導き、Norrish⁶ は氣體爆發の誘導時間の理論式として同型の式を得た。

著者は前報⁶ (ニトログリセリンの熱分解) に於て硝酸エステル熱分解速度は單分子分解と接觸分解の和として表はし得る事を述べた、この場合は發火點よりは遙か低温に於る分解で反應は主に凝縮相で行はれる。發火點近傍の高温では氣相又は氣液界面反應が盛んになるのでこの式をこの發火點に逆延長するのは妥當でない。併し今、發火中心が形成される迄の反應が行はれる相の事は考へず、反應速度が次式により表はされ

$$\frac{dx}{dt} = k + k'x$$

それが一定速度に達した時發火が生ずると考へ、それ迄の時間を待時間 τ とすれば(1)式を變形して

$$\frac{dx}{dt} = ke^{k'\tau}$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{const}} = ke^{k'\tau} \dots \dots \dots (3)$$

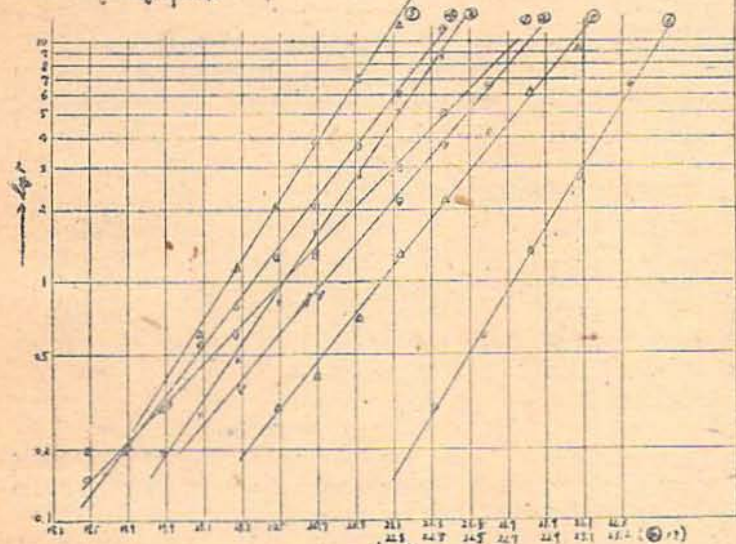
k 及び k' が共に Arrhenius の式にて表はし得るものとすれば、 $k = Be^{-E/RT}$

$$k' = B'e^{-E'/RT} \dots \dots (4)$$

T と T' の關係は $ke^{k'\tau} = \text{Const}$ より

$$T = Be^{A/T} \left(1 + \frac{C}{T}\right); A, B, C, \text{は恒數} \dots \dots (5)$$

Fig. 3 $\log \tau - \frac{1}{T}$



4 圖

之は近似的には $\tau = Be^{A/T} \dots \dots \dots (1)$ と等しい。即ち従來の式と同型の式が得られる。(2)式の x は分解物の量を意味し、低温分解(前報)では主として硝酸よりの水素イオンが作用したのであるが高温の場合には氣相反應が盛んになる故過酸化酸素ガス乃至はこれの解離により生ずる原子狀酸素の生成速度を表はすものと考へた方がよい。(後述)

iii) 扱實驗値は式(1)に適合するか。 $\log \tau$ と $1/T$ の曲線を描いて見ると何れも積分符號形となり従來云はれて來た様な適合性は見られぬ。之は上記の式が全く化學的な見地に立ち、熱傳導其他の物理的な因子を考慮してゐない爲で特に待時間の短い部分は殆ど物理的な因子により待時間が決定されるのである。今この補正として熱傳導に要する時間が絶対温度と逆比例關係にあるものと考へ

$$\tau' = d + \frac{C}{T} \dots \dots \dots (6)$$

と置くと $\tau - \tau' = Be^{A/T} \dots \dots \dots (7)$

$$\text{又は} \quad \tau = Be^{A/T} + \frac{C}{T} + d \dots \dots (8)$$

となる。實驗値をこの式に當てはめて見よう。それには τ と $1/T$ の曲線を描きその直線部分を求める、これは即ち(6)式であつて之より τ' を計算して $\tau - \tau' = r$ と置いて $\log r$ と $1/T$ の圖を描き之が直線となれば實驗値は(8)式に適合することとなる。計算結果は圖4. に示す如く適合性は良好で(1)式より遙かに改良されてゐる事を知る。

iv) 次に(8)式の A なる數値に就て考へるに之は(4)式の k' の式中の E'/R に等しく、この E' は所謂活性化エネルギーと呼ばれる値である。低温分解では k' は接觸分解反應の速度恒數であつたがこの場合は後述する如く連鎖分枝の確率を示す値と考へられるので(8)式の A は發火の生ずる爲の連鎖分枝反應に對する活性化エネルギーを表はすものと解釋する事が出来る。併し實際の反應は複雑な複合繼起反應

表3 發火待時間實驗式と發火の活性化エネルギー

No.	物質	實驗式	E/kcal/mol
1	P.G.D.N	$T = 5 \cdot 10^{-17} e^{15400/T} / T + 7100 / T - 12.8$	36.8(190—270°C)
2	N/G	$T = 6.3 \cdot 10^{-20} e^{21400/T} / T + 8500 / T - 15.0$	42.8(190—250°)
3	Peatrit	$T = 1.4 \cdot 10^{-21} e^{20500/T} / T + 6900 / T - 11.3$	53.0(195—240°)
4	C/C	$T = 1.8 \cdot 10^{-21} e^{20600/T} / T + 8500 / T - 15.9$	47.2(200—250°)
5	G/C	$T = 1.4 \cdot 10^{-21} e^{20200/T} / T + 3500 / T - 10.3$	56.4(200—250°)
6	D.D.N.P.	$T = 5.6 \cdot 10^{-20} e^{20200/T} / T + 8400 / T - 18.8$	52.4(150—190°)
7	Hg(ONC) ₂	$T = 5.6 \cdot 10^{-22} e^{20000/T} + 0.3$	45.2(180—230°)

であつて、これらを総合して只一つの Arrhenius 式に表はすのは無理であり、従つて活性化エネルギーと云つても極めて漠然とした抽象的なものにすぎぬが、試みに實驗結果より E' を求めて見ると表3の如くである。尙参考の爲(8)式の恒数を實驗値より算出した實驗式を掲げた。

v) 計算された E' の値は 45 ± 10 kcal/mol 程度で何れも大差ないがこの事は各物質の連鎖分枝過程が類似の形式をとる爲であるとも考へられる。

D.D.N.P. や雷汞は衝撃に対しては極めて低い活性化エネルギーを持つと考へられるのに熱發火に対する E' は他の火薬類(硝酸エステル類)と同程度の値を示したのは注目される。併し起爆薬の發火機構は他とは異なるものと思はれ従つて E' も何を意味するかは明かでないから上の計算も單に参考的なものにすぎぬ。

vi) 尙, Urbansky・Rychter⁸⁾ は加熱金屬表面に試料を落した時の實驗値を(1)式に入れて E を求め、トログリセリンに對し 37.4 kcal/mol (215—250°) ペントリットに對し 22.5(240—310°) を得てゐる。前者の値は著

者の値に近いが後者の値は温度の高い割合に低すぎる。

文 献

- 1) Weber; Ind. Eng. Chem. 5 611 (1913)
Ellington; J. Soc. Chem. Ind. 48 268 (1929)
Wiggam, Goodyear; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4 77 (1923)
- 2) Metz; Z. S. S. 24 335 (1929)
Kast, Hald; Z. Anorg. Chem. (1925) 48
Tamman, Kroege; Z. anorg. allg. Chem. 169 (1928) 1
- 3) H. Muraour, Trillat; Chim. et Ind. 20 (1932) 507
30 (1933) 39
之は K. K. Andreev, J. B. Chariton; Chim. et Ind. 31 (1934) 1010 により強く批判された文最近 Andreev C. A. (1943) 1271 にも追加研究がある。
- 4) Semenov; Chemical Kinetics and Chain reactions⁹⁾ Oxford (1935) 423
- 5) Norrish; Proc. Roy. Soc. London. 139(1933) 147, 152 (1935) 166
- 6) 疋田; 火薬協會誌 8 (1947) 11
- 7) 新美; 火兵學會誌 32 (1939) 424
- 8) Urbansky, Rychter; Compt rend. 208(1939) 900

外國文獻利用委員會より御知らせ

學研外國文獻利用委員會は昨年設立以來専門別官私學等の學者、文部省圖書館等の各方面の委員相集り周知方、交換、マイクロフィルム等に就き外國文獻を緩和すべく努力してまゐりましたが何分にも連絡困難な時節此問題につき廣く關係方面に周知して頂く事が出来なかつた事は誠に残念に存じますので誌上を借りてお知らせ致します。

1. 學研其他の新着外國文獻目録は左記に配布し夫々日本學術研究會議の選舉區内によるブロック内周知に最も適當な方法を取つて頂く事になつております。

司 書 官	配布部数
北大 柴田・定吉	十部
東北大 重久 篤太郎	〃
東大 土井 重義	二十五部
名大 大島 武四郎	十部
京大 宮 西 光雄	〃
阪大 田 中 喜	〃
九大 長 澤 由 次 郎	〃

2. マイクロフィルムに就いては日本學術振興會マイクロフィルム係が購入者の窓口になつております。