

Fig. 1 Plots of  $\log Q_{DSC}$  vs.  $\log(T_{DSC} - 25)$

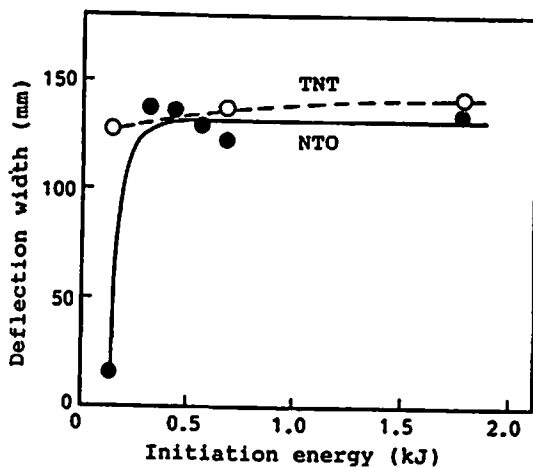


Fig. 2 Plots of MK-III mortar test

### 3.1.2 衝撃感度

摩擦感度試験の結果は最大荷重の36kgfでも不爆であったが、落つい感度試験の結果は1/6爆点が30cm (14.7J) となった。

### 3.1.3 圧力容器試験

圧力容器試験の結果は、破裂板の破裂圧力が $6.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、昇温速度は100~200℃間が40℃/minの条件で、オリフィス径9mmでは破裂せず、1mmで6回全部が破裂したのでランクIIに該当し、消防法危険物第5類、第2種自己反応性物質であると判定される。

### 3.1.4 弾動臼砲試験

NTOは0号雷管ではほとんど伝爆せず、従って小型ギャップ試験の判定は出来ない。Mk-III弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験<sup>6)</sup>の結果をFig. 2に示した。0号雷管で起爆しないので他の化合火薬類に比べて鈍感であるが、起爆エネルギーを大きくして起爆させると、臼砲の振れ幅はTNTと同程度となった。

## 3.2 熱分析の結果

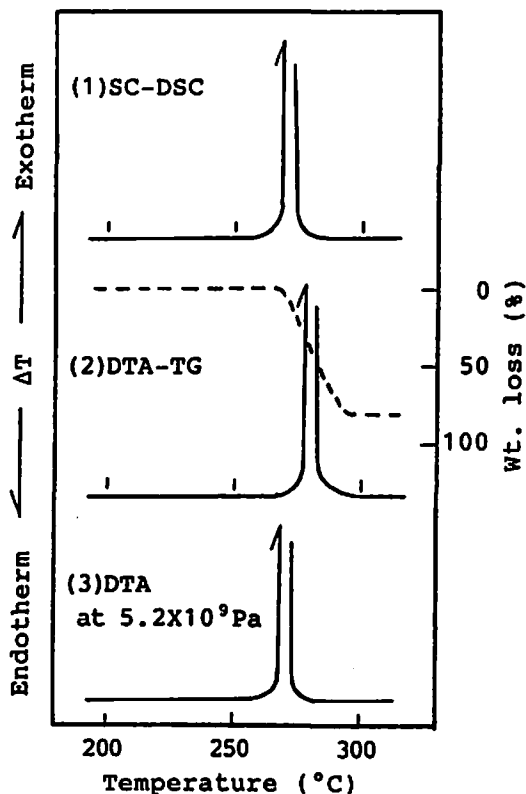


Fig. 3 Thermal analyses of NTO

Fig. 3に熱分析の結果を示した。SC-DSC曲線については先に述べたが、常圧下における分解はそれよりも約10℃高い温度で起こることをDTA, TG曲線は示している。アルゴンガスの加圧下で測定したDTA曲線の1例を併記したが、NTOの分解は圧力の影響はほとんど受けず、密閉容器であるSC-DSCの結果とほとんど同じになった。

TGの重量減少値は80%で停止している。Beardら<sup>7)</sup>はTGにおける残留物は11.9%で、Rothgeryら<sup>8)</sup>の12%と一致したと報告している。本研究の20%との違いは、試料容器についての詳細な記載はないが、おそらく容器の密閉度の相違による分解ガスの拡散の難易によるものであろう。

この残留物をSEM写真で観察すると、元の形を保っているようであるが、褐色に着色している。またIRスペクトルにはNTOの特性吸収帯は見られず、さらにMSスペクトルでは $m/e=44$ のピークが特異的に大きいので、おそらく一部酸化された、蒸気圧の小さな重合体になっているものと考えられる<sup>9)</sup>。分解過程における残留物の元素分析から求めた元素数の変化をFig. 4に示したが、最終的には $C_7H_3N_2O_3$ から $C_7H_3N_2O$ への変化、即ち脱ニトロ化反応のようである。

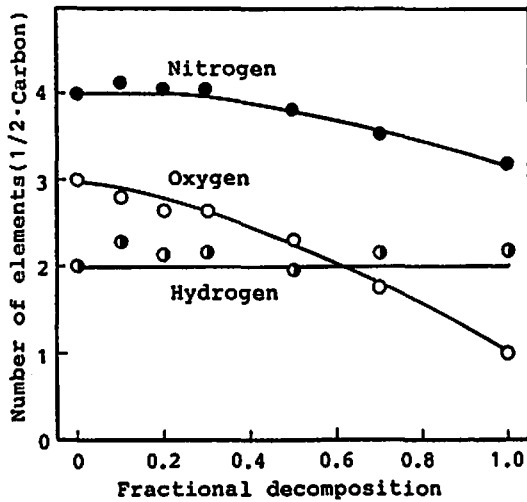
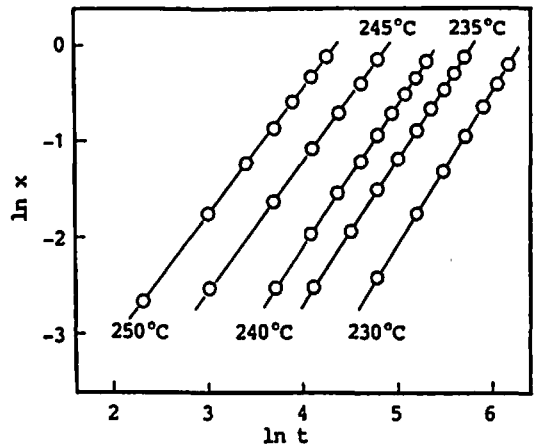


Fig. 4 Change of number of elements



x: Fractional decomposition  
t: Time(min)

Fig. 6 Linear plots for ln x vs. ln t

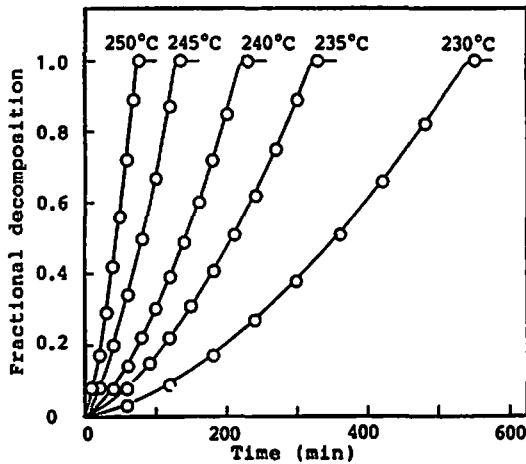


Fig. 5 Isothermal decomposition curves of NTO

しかし、ニトロ基が脱離するとその重量減少値は35%であるから、ニトロ基のみが脱離するわけではなく、他の結合の解離、再結合を繰り返しながら分解が進行しているのであろう。先のRothgeryら<sup>1)</sup>もTG-MS装置を用いて、H<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>などの気体の発生を報告している。

### 3.3 分解速度

定温分解曲線はFig. 5に示すように、緩やかな下に凸の曲線となった。このような場合、反応が原系と生成系との界面で起こり、生成物の微少な核が順次成長すると言う考え方で解析される<sup>10)</sup>。即ち、速度式は(1)式で示され、分解率と時間の両対数の関係は直線関係となる。

Table 1 Time exponent and constant for decomposition of NTO

Temperature(°C)	Time exponent (n)	Constant (k)
230	1.587	4.55 × 10 <sup>-5</sup>
235	1.484	1.86 × 10 <sup>-4</sup>
240	1.400	5.09 × 10 <sup>-4</sup>
245	1.327	1.51 × 10 <sup>-3</sup>
250	1.304	3.48 × 10 <sup>-3</sup>

$$x = k \cdot t^n \quad (1)$$

x: 分解率

t: 時間

k: 定数

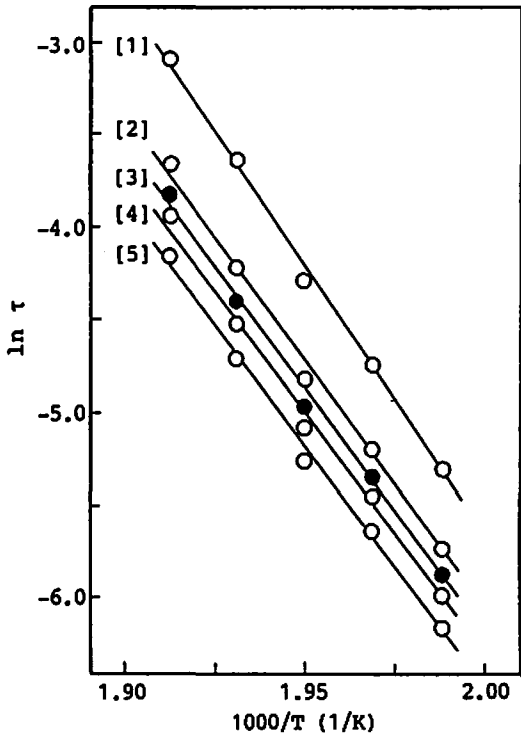
n: 時間指数

上記の関係をFig. 6に示した。その結果、分解率xが約0.8まで良い直線性を示し、その直線の傾きから求めた時間指数をTable 1にまとめた。

時間指数は1と2の間の値となり、温度が低いほど大きい。このことは分解核の成長が3次元の広がりを持つのではなく、粒界に沿って線または面状で進行するものと考えられる<sup>11)</sup>。

それぞれのnを用いて、xとtとの直線関係から定数kを求めてTable 1に併記した。このkと温度との関係からArrheniusの式より活性化エネルギーを求めたところ、473kJ/molと非常に大きな値となった。温度とともに時間指数が変化するので、このkを普通速度定数として取り扱うことに無理を生じたものであろう。

そこで、分解率が一定の値に達する時間と速度定数とが反比例の関係に有ることを利用して、各温度の半



x = [1]; 0.2, [2]; 0.4, [3]; 0.5  
 [4]; 0.6, [5]; 0.8

$\tau$ : Time required for fractional decomposition(x) to be reached to definite values

Fig. 7 Plots of  $\ln \tau$  vs.  $1/T$

減期 ( $x=0.5$ ) の対数と温度の逆数の関係をFig. 7に示した。その結果、得られた活性化エネルギーの値は219kJ/molとなった。温度によって時間指数  $n$  が変化するるので、同様の関係を  $x=0.2\sim 0.8$  の間で、0.2間隔で同図上にプロットし、活性化エネルギーの値を算出したところ、 $x=0.2$  で240kJ/molとやや大きな値が得られたが、他は215~223kJ/molの良く一致した値となった。

なお、分解曲線が下に凸の形になり、分解が加速されるような場合には、熱に対するメモリー効果<sup>9)</sup>を示すことが知られているので、分解生成物の添加効果を検討したが、その熱分析曲線および定温分解曲線に与える影響はほとんど認められなかった。

#### 4. 結 論

NTOは従来の爆薬と比べて発熱量は小さいが、伝爆の危険性を持ち、危険物第5類第2種自己反応性物質と判定された。衝撃感度も鈍感であるが、威力はTNTと同じ程度であった。

熱分解速度は成核成長のモデルで進行し、分解核の成長は線または面状で進行すると考えられ、分解の見かけの活性化エネルギーは219kJ/molとなった。

#### 文 献

- 1) K. Y. Lee and M. D. Coburn, Los Alamos National Laboratory Report LA-10302-MS(1985), U. S. Patent 4,733,610 (1988)
- 2) 例えば特開昭62-3088 (1987)
- 3) 例えば特開平3-17438 (1991)
- 4) K. Y. Lee and M. M. Stinecipher, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 14, 241-244 (1989)
- 5) JIS K 4810
- 6) 吉田忠雄, 田村昌三編著, "反応性化学物質と火工品の安全", 大成出版 (1988) p. 216-229
- 7) B. C. Beard and J. Sharma, J. Energetic Materials, 11, 325-344 (1993)
- 8) E. F. Rothgery, D. E. Audette, R. C. Wedlich and D. A. Csejka, Thermochemica Acta, 185, 235 (1991)
- 9) 原 泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工業火薬, 34, 147 (1973)
- 10) 鍵谷 勁, "化学反応の速度論的研究法, 上", 化学同人 (1970) p. 409
- 11) 橋本栄久, 工化, 63, 471 (1960)

**The thermal decomposition and hazards evaluation  
for 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one**

by Yasutake HARA\*, Hiroyuki TANIGUCHI\*\*, Yoshiyuki IKEDA\*\*  
Shugo TAKAYAMA\* and Hidetsugu NAKAMURA\*

In order to evaluate the hazards for 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), its explosive properties were studied by some methods such as thermal analyses and sensitivity tests.

NTO does not have very large exothermicity compared to ordinary explosives, but is classified into self-reactive materials which has a shock initiation properties. Its impact sensitivity is not so heigh, but the explosives strength is the same as that of TNT.

The thermal decomposition of NTO proceeds according to the model of nucleus formation and growth, in which germ nuclei grow linearly or two-dimensionally, and the apparent activation energy is 219 kJ/mol.

(\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui, Tobata, Kitakyushu 804, JAPAN

\*\*Asa Factory, Nippon Kayaku Co., Ltd., 2300 Koori, Sanyo, Asa, Yamaguchi 757, Japan)