

表中 K' は T_0 に綿薬の發火温度から室温を減じた温度、即ち $186-16=170^\circ\text{C}$ をとり、 S 及び ρ は實測値により、 C 及び γ は恒數表⁶⁾ により計算した値である。此の場合に於ても点火の難易に對して綿薬の装填状態による影響が最大不点火電流の場合と同様な関係で現はれてゐる。No. I に就ては状態 I, II, III 全般に亘り、No. 2 以下は状態 II に於てのみ測定した。得られた α の値は異種試料間に於ても若干の相異はあるが、之は前述の如く K' を算出するにあたり恒數表の數値を用ひたために電橋材料の純度が問題であり、其の試料に對する K' の正確な値を示し得ないことに一因があると思はれる。

電橋の長さを順次に異なる試料に就き実験した結果、点火の難易に對する電橋の長さの影響は認められなかつた。No. 1, 状態 II に就き全抵抗 26Ω に於て前と同じ條件下に実験した結果を示せば表 3 の如くで、点火、不点火は電橋の長さに関係の如くである。No. 2 以下に就ても之と同様な結果が得られた。

点火力積が電橋の長さに関係なりとすれば、同一種類の試料に就て点火力積の値に差異の生ずるのは電橋の直徑、比抵抗等の不同による他に電橋と綿薬との接觸状態も大きな原因であらう。

表 3

l (電橋の長さ) (mm)	結果	l (mm)	結果	l (mm)	結果
1.8	×	3.4	×	4.2	×
2.1	×	3.4	○	4.3	○
2.4	×	3.5	×	4.4	○
2.4	○	3.5	○	4.5	×
2.6	○	3.6	×	4.6	×

2.7	○	3.7	○	5.0	○
2.8	×	3.9	×	5.2	×
3.2	×	4.0	○	5.9	×
3.3	○	4.1	×	6.1	○
3.3	×	4.1	×	6.3	×

註：○……点火、×……不点火

IV. 總括

各種試料に就て得られた α の値が各々多少異るとは云へ桁はづれの數値はなく、此の結果より点火力積の略値を知るには (2) 式を用ひて差支ないものと認められる。但し纖維狀綿薬を点火薬とする場合には綿薬の装填状態が点火の難易に影響することに注意を要する。電橋の長さは或限界以上の長さに於ては点火感度に関係しないと見做されるが、(2) 式からも明かな如く電橋の太さの影響は著大である。従つて瞬間的電流で直列連結にして齊發を行ふ場合に点火精度を良好にするには電橋に直徑、比抵抗の揃つた材料を用ひること、綿薬の電橋に接する部分の状態を出来るだけ一定にすることが重要である。纖維狀綿薬で最後の條件を嚴密に満足させることはなかなか困難な問題であると思はれる。

文 献

- 1) K. Drekopf : Z. S. S., 26, 300 (1931)
- 2) 渡邊貞良 : 工化, 45, 664 (1942)
- 3) Beyling-Drekopf : Sprengstoffe und Zündmittel, 204 (1933)
- 4) 同上, 187.
- 5) 同上, 196; K. Drekopf : Z. S. S., 29, 73 (1934)
- 6) Landolt-Börnstein : Physikalische-Chemische Tabellen; Hodgman : Handbook of Chemistry and Physics; 日本學術振興會編 : 金属材料, 4; 其他.

化合火薬類の發火點と發火機構 (II)

(昭和 23 年 3 月 20 日受理)

疋 田 強*

III 第二法による火薬發火實驗 (1) 實驗装置及び方法

* 東京大学第一工学部火薬学教室、昭和 23 年 5 月 16 日講演

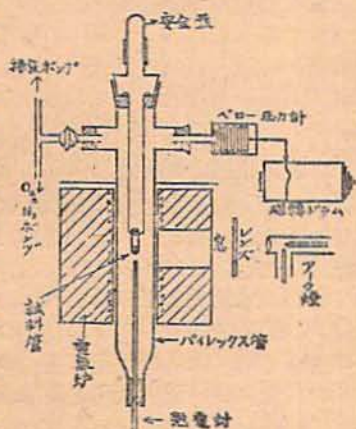
第一法では発火に影響を及ぼす種々の因子について研究することが出来るので、著者は

図1の如

図 1

き装置を組立て火薬類の発火機構を種々の観点から研究せんとした。窓のある電気炉中に内径4cmのテレスグラス管を入

発火実験装置略図



れる。下方よりアルメルクロメル熱電対を挿入して密閉する。上部側管は発火圧力を記録する銅製ベロー圧力計及び内部気体の種類及び圧力を調節する排気ポンプ又はポンプに連結する。上部の磨合せ蓋には銅線の支えを吊してその下に小試験管(φ=4.3mm, l=3cm)を吊して一定量の火薬を入れる。最上部には緩いゴム管で繋いだガラス棒をおき内部圧力が或程度に達すると吹きとぶ様にする。電気炉に開けた小窓は側方からの照明により発火の状況を観察する為或ひは紫外線照射の影響を見る為のものである。紫外線光源としては10Amp. の強い炭素弧光を集光して試料に照射した。

方法は電気炉が一定温度になつた時試料を炉中に入れて蓋をし発火に至る状況を観察すると共に発火の圧力を回轉ドラムに巻いた煤紙上に記録するのである。

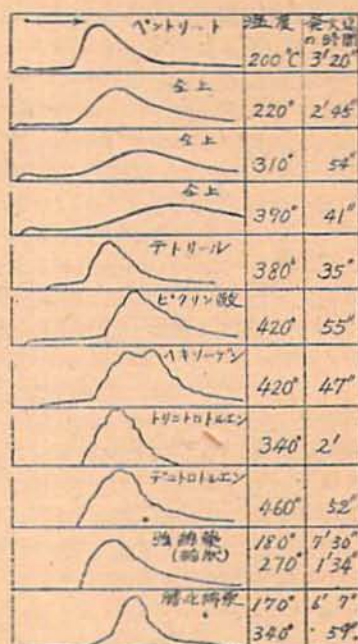
試料は前報に於て用いたものと同一である。

(2) 発火過程の観察と発火圧力曲線の測定

実験条件：試料 50mg を試料管(径4.7mm, 長3cm)に入れる。

外部容器全容積は 36°C. C.; 圧力記録用紙廻轉速度 6cm/sec, ベロー圧力計は 10mm Hgにつき 2mm の伸び; ヒステレシス無し。発火圧力曲線は多数測定したがこゝには單に數種のものについての形を模型的に記すに止

図 2 発火圧力曲線の例



める。

i) ペントリット

発火過程：挿入后次第に熱せられた試料は先づ融解し次で NO₂ ガス等を発生して分解を始め、之が次第に激しくなつて沸騰状態となり間もなく明るい光を發して発火する。最初に焰が生ずるのは管の上部であることもあり又下部であることもある。小管口にパラチウムアスベストを置くとは常にこの上で發生する。このことは分解ガス或ひは揮發したペントリット分子がパラチウム表面で反應が促進され発火に至るものと思はれる。これらのことは最初の発火が氣相で生ずることを示すものである。器内を真空ポンプで排氣しつゝ加熱すると蒸發が盛んとなり発火温度は高くなるが管口にパラチウムを置くとは低温でも発火が生じこゝを中心として断続的な氣體燃焼が起る。

図2の壓力發生曲線を見ると強い壓力上昇の起る前に弱い壓力上昇が見られる、これは氣相燃焼によるものであつてペントリットの例より分る如く温度が高くなる程分解、蒸發が激しくなるため、氣相燃焼と液相燃焼との境界が不明瞭となつてくる。爆音も高温程弱

5.

ii) ピクリン酸, ピクリン酸アンモン, ピクリン酸銅, テトリール, ヘキシール, 及びヘキソゲンの発火過程はペントリットと良く似ており壓力曲線図にも氣相發火の段階が明かに見られる。ペントリットに比し酸素量が少いため, 焰の色は赤く炭素が遊離される。排氣下の發火状況もよく似ている。

iii) トリニトロトルエン, チニトロナフタレン, チニトロベンゼン, 及びチニトロトルエンは發火過程は同じであるが氣相燃焼が激しくて直ちに液相に傳播し壓力上昇は突発的である。管口にパラチウムを置き排氣しつつ熱するときもパラチウム上の氣相燃焼が爆発的であることよりも, これらの分解ガス中には反應連鎖の中心となる基が存在すると思はれる。トリニトロトルエンが比較的低温で特に激しく爆発することは特徴的である。チニトロ化合物の場合には非常に高温で始めて發火が起るので傳播が容易なのであらう。

iv) チアゾチニトロフェノール及びピクリン酸鉛は融解後一寸沸騰状態を経て鋭く發火し壓力上昇は急激である。窒化鉛は發火する迄肉眼では何等の變化が見られない。粉狀綿薬は若干の分解を生ずるが發火は矢張り突発的であるが窒化鉛の様な鋭さはない。エーテルアルコールで膠化した綿薬は壓力發生が明

白な二段階を示してゐる(図2)。粉狀の場合には界面反應が激しく生ずるので最初の發火中心が氣相にあるか固相にあるかは不明である。

測定した壓力曲線に時々山が2つ又はそれ以上生ずることがある;これは排氣下の發火の際明かに認められる斷續的な燃焼が常壓下に於ても多少共現はれるものとして理解される。

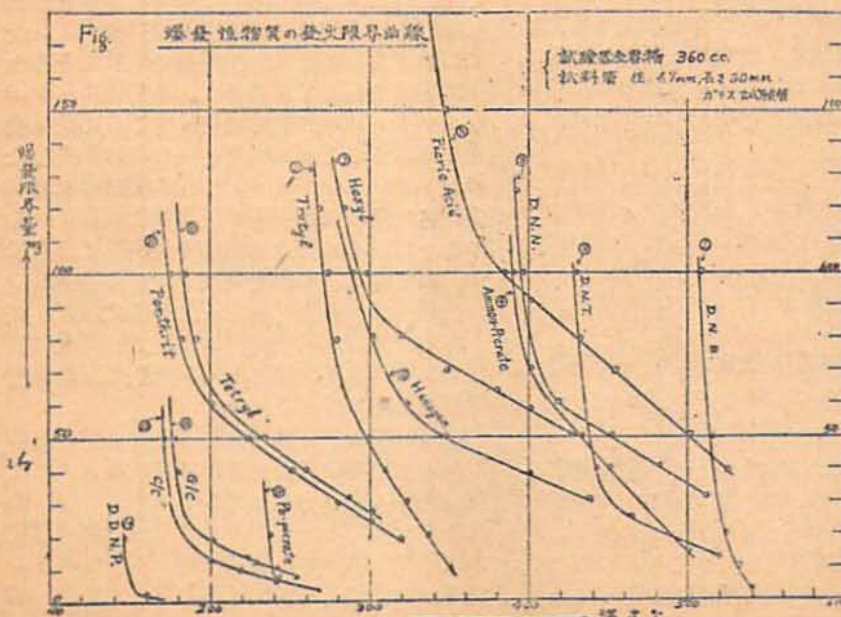
(3) 發火温度と限界量

前述の如く火薬類の熱發火が最初氣相に於て生ずるものであれば, 氣體爆發に於ける限界壓力に相当した現象が現はれる筈である。即ち容積の容積又は試料の量が變動すれば發火温度は移動するであらう。従來の文獻ではこの關係を調べたものは見當らぬので著者は図1の裝置を用い發火温度と限界量の關係曲線を14種の爆發物について求めた。

實驗方法—試料は小管(徑4.7mm, 長さ3cm)に入れ全容積 360C. C. の試験器内に入れて密閉加熱し, 各温度に於て發火する限界藥量を10mg 間隔にて求める。藥量の範圍は10~150mg とした。

測定結果を圖3. に示す。圖中の曲線は明かな發火の認められる限界線でこの線の下方若干の所で弱い光の認められる區域が存在する

圖3 發火限界量曲線



こともある;これは炭化水素の燃焼に於ける冷焰の現象に似ているが, この場合は一旦生じた燃焼が傳播條件の不充分なため, 直ちに消滅してしまふものと思はれる。

限界量曲線の形を見ると發火時間—温度曲線(前報)に似た双曲線

状をなし或る薬量以下では限界発火点が急激に上昇する；これは薬量が少くなると氣相に發火中心が生ずる爲に必要な限界壓に達しにくくなるので急激な分解を與へて局部的に發火條件を作ることが必要なためであると思はれる。分解乃至は蒸發し易くて而もこれらが反應しにくい様な物質では曲線の折点（横に寝た線と上向き線の中間）は上部に位する、併し綿薬其他揮發しにくい物では折点は下部に位し少量でもよく發火する。

折点より低温では、曲線は著しく立つて來る、そしてある限界に漸近する。この限界温度が即ち火薬の發火点であつて、本質的には量には余り依存しない値の筈であるが、薬量が多くなると分解ガスの脱出が妨げられ試料間に著積されて反應し自己加熱効果を生ずるので明確に一つの温度を發火点として決定することは不可能に近い。

図に於てピクリン酸の限界曲線は最も上方にあり少量では發火し難いが、トリニトロトルエンは之に反し、より低温で、より少量で充分發火しうる。前報で述べた瞬間發火点はトリニトロトルエン（510°C）の方がピクリン酸（450°C）より高かつたのである。併し待時間の長い所ではトリニトロトルエンの方が低く（270°C:300°C）、この結果は本実験と一致する。即ちトリニトロトルエンは長く熱すれば低温でも發火條件が形成されるがピクリン酸は分解物間の反應性が弱い爲か短時間に強く加熱することが必要である。

(4) 容器容積の影響

(3) で述べた薬量と同じ意味で容器の容積も又發火点に影響する筈である。著者は次の7つの場合をとり限界薬量を測定した。

- a) 全容積360c.c. 上端開放 試料は小管に入れる。
- b) 360" 密閉 小管(徑4.7mm 長さ3cm)
- c) 300 開放 "
- d) 300 密閉 "
- e) 200 " "
- f) 42 " "
- g) 42 " 試料を直接入れる

試験した火薬はピクリン酸、トリニトロトル

エン、ベントリツトの三種で結果は表1. に示す。

表1. 容器容積の發火限界量に及ぼす影響

試料	温度	容器容積	限界量mg
ピクリン酸	450°	a)	100
	〃	b)	70
	〃	c)	80
	〃	d)	60
	〃	e)	50
	390°	f)	40
	〃	g)	80
トリニトロトルエン	310°	b)	40
	〃	f)	10
	〃	g)	40
	290°	b)	50
	〃	f)	20
ベントリツト	250°	a)	40
	〃	b)	40
	〃	d)	20
	200°	b)	60
	〃	d)	50
	〃	g)	20
	170°	b)	100
〃	f)	50	

豫想した通り限界量は容器の容積及び密閉度により著しい影響をうける、即ち容器の容積が小なるときは分解ガスは早く限界に達し散逸が少いので限界量は少量である、又容器が開放されているとガスの脱出の爲限界量は増加する。又 f) と g) の如く試料の收容状態如何も大きく影響する、小管に入れられた時はガスの逸出が困難なため局部的な壓上昇が容易で限界量も低下する。

(5) 周囲氣體と減壓の影響

ピクリン酸の發火に對する周囲氣體の影響に就ての実験結果を表2. に示す。

表2. ピクリン酸の發火限界量に與へる周囲氣體の影響

温度 390°C
容積 42c.c.

試料	周囲気体	限界量mg
小管 (径4.7mm) 長30mm) に入れて試験管に入れる	空気	40
	酸素	40
	窒素	40
	湿空気 (20°Cの水を通す)	40
	湿ホルマリン含有空気 (20°ホルマリン水を通す)	40
直接試験管に入れた時	空気	80
	酸素	80
	窒素	80
	湿空気 (20°水を通す)	100
	湿ホルマリン (20°ホルマリン通過空気)	80
	乾ホルマリン (全上乾燥)	40
	湿アムモニア (20°アムモニア水通過空気)	80
乾アムモニア (全上乾燥)	80	

トリニトロトルエンを 42cc. 管に入れた時 10°C の空气中に於る発火限界量は 40mg. で空気を窒素に代えても全く同じ、酸素中では 30mg となり強く爆発する上発火に至る時間が短縮される。併し 280°C にては限界は何れも 50mg で、酸素気中では稍強く発火する。ピクリン酸の結果は表 2 の如くであるが小管に入れると、周囲気体の影響は全く見られぬ、これは小管のために分解ガスと周囲気体との接觸が妨げられるからであらう。試料を試験管に直接入れると、周囲気体の影響が現はれる、併し空気、酸素、窒素何れの場合も限界量には差がない。このことはトリニトロトルエンの場合とも併せ考へ酸素は火薬分

解の最初の過程には参加しないが、分解物間の反応が進行する際の傳播過程に酸化剤として作用し発火時間を短縮し、爆発を強く生ぜしめるものと考えうる。

空気中の水蒸気は反応を阻止し、ホルマリンは促進する。アムモニアは餘り影響がない。併しこれら蒸気の影響に就ては、実験條件の確認が困難であるので別途の研究に俟たねばならぬ。

次に真空ポンプにて器内を 20~30mmHg に排氣しつつ加熱し、トリニトロトルエンとペントリットの発火限界量を測定した。(表 3. と図 4.)

表3. 減壓下の發火

物質	温度 °C	限界量 mg.	
		常 壓 (360c.c.)	20~30mm減壓下
トリニトロトルエン	280°	60	>150
	330°	30	>100
	340°	15	40 (弱く) 50 (強く)
	350°	10	10 (弱く)
ペントリット		(300c.c.)	
	200	50	>150
	250	20	30
	300	15	20

表の如く減壓下に於ては低温では限界量は著しく増加するが高温になるに従て常壓下との差が縮まり最後には差がなくなる。

常壓下で強く発火する物は減壓下でも又強い。図 3 の減壓下の限界曲線は急傾斜で薬量

には餘り依らずに或る温度で發火する、この温度では充分強い分解が生ずるので排氣による拡散に打克つて發火中心が形成される。管口にパラヂウムアスベストを置くとこの限界曲線より低温でもパラヂウム上に發火中心が

形成されて焰が発生する。

(6) 紫外線照射の影響

図1の窓を通して100V, 10~11Ampの白熱炭素弧光を試料に照射したときの限界量に對する効果を調べた。(表4と図4)

表4. 光線照射の影響 (容積360c.c.)

物質	温度	限界量 mg	
		暗黒下	光線下
ピクリン酸	350°	140	90
	400°	90	70
トリニトロトルエン	280°	60	30
	310°	40	19
ペントリット	180°	80	60
	250°	40	30

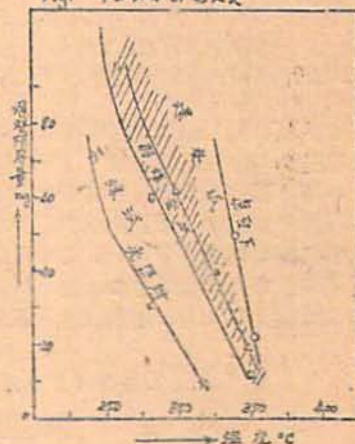
ピクリン酸, トリニトロトルエン, ペントリットの発火限界は紫外線により可成り擴大される。併し一般にこの擴大された區域の發火は弱く時には微かな發光を見るに止ることも多い。又高温になるにつれてその影響は不明瞭になつてゆく。著者は紫外線の効果は火薬分解ガスの一成分である過酸化窒素ガスの解離促進に在るものと考へる。

$\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$ (Norrish⁽¹⁾) の反應により生じたOが分解ガス間の連鎖反應を助動し氣相中に發火中心が形成されるものと思ふ。勿論 NO_2 の解離は暗黒下に於ても生じ酸化作用を営むが光線下ではそれがより低温

で生ずるのである。紫外線が火薬自体の分解を促進することもあらう、併し紫外線照射により擴大せられた區域の發火が弱いことは矢張りその影響が主に氣相に存すると考へた方が理解し易い。

図 4

Fig. トロケールの発火



(7) 金属表面の影響

トリニトロトルエン又は、ペントリットを42c.c. 試験管に入れ、これに表面積 2cm² の金属薄片又は線を差し込み發火に對する影響を調べた。表5には限界量の變化を、又表6にはペントリット 100mg を用いた時の發火温度の變化を示す。

表5. 金属表面の影響 I (容積42c.c.)

物質	金属	限界量 mg	摘要	發火迄の時間
ペントリット 180°C	ナシ	40	弱く發火	3' 30"
	Ag	40	〃	〃
	Pt	30	〃	2' 30"
	Ni	30	〃 (Ni酸化)	2' 50"
	Al	30 20	〃	3' 6"
	Cu	20	強く發火	2' 58"
トリニトロトルエン 305°C	ナシ	40	強く發火	1' 28"
	Pt	40	〃	
	Al	40	〃	
	Ni	30	〃	
	Ag	30	〃	
	Cu	10	〃	

表6. 金属表面の影響 II

ベントリット 100mg		容 器 42c.c.	
金属	温度	状 況	
ナシ	160	3'40" 后沸騰, 8' 后発火	
	150	15' 后沸騰終り不爆	
Al	150	全 上	
Ni	150	14'28" 后強く発火	
Cu	150	11' 后強く発火	
Al, Ni, Cu,	140	何れも発火せず	

両方の火薬に対し金属の影響も異なり又これだけの実験からは明確な結論を下せぬが銅、ニッケル等は発火の限界量を低下せしめ発火に至る時間を短縮する効果を持つことは明である。特に銅の効果は著しい。この觸媒機構は全く不明であるが紫外線の場合と同様活性分子の生成例えば NO_2 の解離促進の觸媒とし

て作用することが考へられる。著者は先に⁽²⁾ニトログリセンの熱分解に対して銅が著しい觸媒作用を持つことを確かめたがその場合は発火点遙か以下の温度における作用であつた。今回は高温で分解反応自体が激しいのでその影響は左程著しく現はれぬが而も尙硝酸エステル、ニトロ化合物の発火に対する促進効果は明かに看取される。

特に管の上部に銅線を置く時も同様の効果を示すことは氣相反應の觸媒として作用していることを示し NO_2 ガスに対する銅表面の特殊の作用を推定させる。

(8) 混合系の發火

セントラリット (ジエチルチフェニルウレア) とナフタレンをトリニトロトルエン又はベントリットに混合したときの影響を調べた結果を表 7 に示す。

表 7. セントラリット及びナフタレンの發火限界に及ぼす影響

容 器 42c.c.				ナ フ タ レ ン				
セ ン ト ラ リ ッ ト				ナ フ タ レ ン				
	温度	混合%	限界量 mg.	状 況	温度	混合%	限界量 mg.	發火迄の時間と發生の強さ
トリニトロ	260°	0	> 50	發火せず	290°	0	50	9'40" 強く
	"	1	40	弱く発火	"	1	50	4'21" 弱く
	"	5	30	"	"	5	50	2'54" 強く
トルエン	"	10	30	"	"	10	30	2'58" 弱く (50mgでは強く)
	160°	0	> 50	發火せず	160°	1	50	8'40" 弱く
ベントリット	"	5	50	3'16" 后弱く発火	"	5	50	8'50" "
	"	10	50	4'35" 后弱く発火	"	10	50	8'30" "

セントラリットは低温では良く NO_2 を吸収して安定剤の役割を果すが、高温ではその NO_2 に対する親和性が却て分解を促し又 NO_2 を吸収したセントラリットは分解して可燃性ガスを發するため發火限界量を減少させ、發火の時間を短縮して發火を促進する。

ナフタレンも同様の効果を持つがベントリットに対しては殆ど影響はない。併し混合割合が増すと發火が次第に弱くなるのは當然である。

次に両成分とも爆發物である場合としてトリニトロトルエン—ピクリン酸系をとり、一方が非爆發性物との場合としてトリニトロトルエン—ナフタレン系をとつて薬量 50mg

に対する限界發火温度の變化を見た所図5.を得た。

ナフタレンをトリニトロトルエンに混合すると 10%迄は發火点に變化なく 30~70%は約 10°C 低下し以後急に上昇し 90%では發火しなくなる、ピクリン酸を混じて行くときは 10% では變化なく以後次第に發火点は上昇し 90%ではピクリン酸の發火点と同一となる。

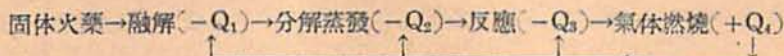
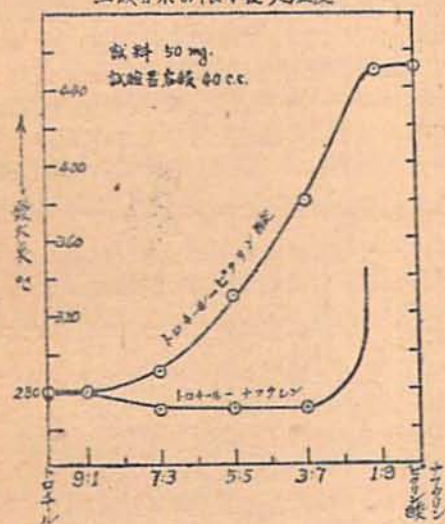
この兩曲線を見て一見奇異に感ぜられるのは兩方共爆發物である系の發火点の方が一方非爆發性物質である系の發火点より高いと云う事實である。

上の曲線はトリニトロトルエンのみの發火点—限界量曲線に略平行していることを示し

ている、例えば50%混合の時トリニトロトルエンの絶対量は25mgでありこの量に対する限界発火温度は330°Cである、従ってこの場合ピクリン酸はこの系の発火には殆ど関係なく低い発火点を持つトリニトロトルエンが支配的な役割を演じている。若しナフレンも反応に無関係なれば下の曲線は上の曲線に近接する筈である。所が実際は発火点は低下している、これはナフレンが発火を促進するからである。但し発火した後の強さは両者共爆発物である時の方が激しいのは当然である。

図5

二成分系の限界発火温度



固体の火薬は始め外部より熱量 Q_1 を吸収して融解し、次で Q_2 を吸収して分解又は蒸発する、分解又は蒸発した分子は気相で熱量 Q_3 を吸収して反応を生じ発火中心を形成して気相燃焼を生ずると大なる熱量 Q_4 を発生する。次にこの熱量 Q_4 は Q_1 , Q_2 , Q_3 に供與されるがこの際外部に散逸する熱 q をも考えに入れて $Q_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + q$ なるときは、次第に熱の蓄積が生じて断熱的となり上記過程は激しく繰返されて燃焼又は爆発となる。

以上が著者の実験より推定した発火過程の模型である。

(2) 発火の誘導時間

IV. 化合火薬類の発火について

(1) 発火過程の分析

従来可燃性気体の発火を説明する理論として熱爆説と連鎖爆説とがある、前者は系の発生熱が散逸熱に勝るとき断熱爆発に至ることを述べ、後者は連鎖分枝が連鎖破壊に勝るとき爆発に至るを説く。併しこの兩者の區別は本質的なものではない、即ちエネルギーの傳播を熱の流れとして考へるか活性分子の流れとするか何れを重視するかで異なるが実際にはこの兩者が多少重複しているからである。固体化合火薬の発火も気体の発火と類似しているが、重要な相違点は可燃性気体は既に可燃剤と助燃剤の混合が行はれ発火に即應する條件が出来ているのに対し、化合火薬の場合はその分子内の原子再配置(発火)が生ずる爲には先づ熱分解が先行せねばならぬことでもこの分解反応は多くは吸熱反応であることである(爆轟の場合は別である)。

上述の実験結果より考えると火薬の発火は先づそれが熱分解をうけて可燃性混合気体を形成しこの気体反応 (NO_2 を酸化剤とする連鎖反応)の進行により熱の蓄積が生じ、断熱條件が満足されれば発火中心を形成して焰を発生し、この際遊離される大きい燃焼熱を分解しつつある火薬分子に傳達して火薬の発火燃焼が生ずるものと推定される。

即ちこの過程は次の如く分析しうる、

前報にて著者は発火の生ずる相のことは考えずに発火時間の理論式を導き実験に合致する修正式を提出した。上に述べた如く発火が先づ気相に生ずると考へると発火の誘導時間は気相において発火中心が形成される迄の期間を意味する筈である、今分解、蒸発が生ずる迄の時間は別として気相系での反応が進行する過程を考へるとこれは Norrish 等⁽¹⁾ が NO_2 増感酸水素爆発反応に對して導いたのと同型の理論式がこの場合にもあてはまると考へて良いであらう。即ち

$$\tau = \frac{1}{\phi} \log \left(1 + \frac{\phi}{\theta} n_0 \right) \dots \dots (1)$$

こゝに τ は誘導時間、 ϕ は連鎖分枝の確率、 θ は一次的に発生する活性中心の数(こゝでは NO_2 の解離により生ずるO原子)、 n_0 は発火の生ずる限界における活性中心の数を表はす。(1)式は別の形にかくと

$$\left(\frac{dn}{d\tau}\right)_c = \theta \phi \tau \dots\dots\dots(2)$$

式中の θ, ϕ は温度の函数であり、その函数形は実際の總ての反應が分らねば出し得ないが假に簡単に一個の Arrhenius 式にて表しうるとすれば限界条件としての $\phi\tau = \text{const}$ より、

$$\tau k e^{-E/RT} = \text{const}; \text{又は } \tau = \text{Be}^{E/RT} \dots\dots(3)$$

(3)は前報で得た式と同じであり、これに分解、蒸發が生ずる時間 τ' の補正を入れて火薬類の發火時間を τ_{ig} とすると

$$(\tau_{ig} - \tau') = \text{Be}^{E/RT} \dots\dots\dots(4)$$

実験の結果(前報)は $\tau' = c + \frac{T}{d}$ と置くとよく(4)式にて表はしうることを知つた。

(3) 發火の限界量、

氣體の發火の際には限界壓が存在することは周知であり、限界條件式の誘導も行はれている。その最も一般的な形は

$$\log P_c = A + \frac{B}{T} \quad (A, B \text{は常數}) \dots\dots(5)$$

である。火薬の發火の場合もその初期過程が氣相發火にありとする上述の推論からすれば氣體爆發の時と稍意味は異なるが類似の限界條件が存在する筈である。即ち(III)の実験で知つた様な限界量の存在は(5)式の限界壓に對應するものと考えられる。薬量が多ければ分解、蒸發ガスも多く従て低い温度でも限界壓に達し易く發火し易いし容器の容積が小さい時も同様である。薬量と壓力が比例するとすれば限界量 W と發火点 T の関係は

$$\log W = A + \frac{B}{T} \dots\dots\dots(6)$$

で表される。火薬の場合限界壓を測定することは可成り困難であつて、図3の限界量曲線が(6)式に適合するか否かは、生じうる幾多の誤差のため不明瞭ではあるが傾向とては大體一致する様である。

(4) 火薬類の發火を支配する諸因子

化合火薬類が發火するには一般に先づ分解が生ずることが必要である。そしてこれは主として單分子分解機構に基く分解であらうと思はれる。Roginsky⁽²⁾はAuger効果を考へ

單分子分解の量子理論を展開し、速度恒數として、

$$k = e \frac{Q+E}{\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{RT}} \dots\dots\dots(7)$$

を得た。こゝに Q は反應熱、 E は活性化エネルギーである。

この式は反應速度に始めて反應熱を導入したものであつて活性化エネルギー E が小で反應熱 Q が大なる程反應速度は早いことを示している。Auger効果は E が大であつても Q も又大であれば $(E+Q)$ の總量が E なるエネルギーを補償する結果分解速度が大なることを述べこれが(7)式に現はれている。従て火薬の分解に於てもこの様な効果が現はれるとすればその分解速度を支配するものは活性化エネルギーのみではなくて $(Q+E)/\sqrt{E}$ なる數値も又重要な意味を持つことになる。

又氣相反應に於て發火が生ずる限界條件式としては後藤教授⁽⁴⁾は $\frac{\delta(Q+E)}{E} = 1$ (δ はエネルギー傳播係數)を得た。*(註)

火薬の發火では従て分解に對しての $\frac{Q+E}{\sqrt{E}}$ と氣相反應に對しての $\frac{Q+E}{E}$ なる量が一義的な重要性を持つ因子である。所が残念なことに我々が実験で求めうるのは反應熱 Q のみであつて E の値は反應が複雑な繼起複合反應であるため到底確認し難いのでこゝでは觀念的にこれらの量の重要性を指摘するに止めたい。

次に火薬類の諸特性値と發火点との關係性について一言しよう。元來發火点は分子常數ではなく複雑な現象であり又實驗條件に左右されるので一般には融点、沸点、燃焼熱、生成熱、窒素量等との平行性は殆ど見られない。

沸点は Belyaev⁽⁵⁾ により重視され發火点

* [註] 尙火薬の爆發に對し Andreev⁽⁶⁾は $(Q+E)$ が分解分子 n 個に均分されるとし $f = \frac{Q+E}{n}$ を持つた分子が未分解分子に衝突するとその反應確率は $e^{-(E-f)/RT}$ で表はしうるとした。(Trans, Farad. Soc. 31 (1935) 797) 彼はこの場合 f の完全な効用を考えているがこれは勿論正しくない。又新美博士(火兵 39 (1939) 431)は起爆感度の尺度として $\frac{Q+E}{nE}$ を挙げた。 $\frac{Q+E}{n}$ は Andreev の云う f である。

との平行性が指摘されたが彼の沸点は低圧の蒸気圧より外挿したもので常圧では蒸発と同時に分解も生じており沸点に餘り重点をおくのは無理と思はれる、勿論沸点の低いものは蒸発し易く氣相發火が生じ易いけれども全く分解を伴はぬ場合は發火は生じ難い。

窒素量、酸素過不足量、燃焼熱、生成熱、及び爆發熱は何れも分子構造に基く互ひに関連した數値であり、これらの値が發火点に何等かの影響を與へることは考えられる。然し何れも簡單な比例関係は見出せぬのであつて、以上の諸數値には化學反應を表す量が全くないことよりも関係の見出せぬ方が寧ろ當然であらう。

前述した如く發火を支配する一つの重要な因子は氣相反應の $(Q+E)/E$ であるがこの場合の反應熱 Q は爆發熱の値に近いと考えう

るのでその意味では爆發熱が最も関係が深い。又今一つの因子は分解反應に対するものであるがこれは分子の構造特に原子間結合エネルギーの大小とその分布による所が大であらうからそれに対して第二義的に窒素量、生成熱等の値が關與するものと思はれる。(生成熱と結合エネルギーに対しては別報参照)

(5) 發火点の數値について

上記の實驗の示す如く發火点は極めて實驗條件に左右され易い相對的な値であつて物質固有の恒數ではない。従つて一つの火薬に對し特定の發火点を規定することは不可能であつてその數値には常に實驗條件を記載すべきである。従來測定者により甚だ異つた値が與へられているのもこのためであるが、今比較のためその代表的なものを表8に示す。

表8. 化合火薬類の發火点

測定者 方 法	正 田 第二法 限界量 より	Duin ⁽⁶⁾	Datta ⁽⁷⁾	正 田		West.-A. Sp.- Ak. G. ⁽⁸⁾
		油浴法100° 以上20°/min	投入法 瞬間發火点	第 一 法 投 入 法	瞬間發火点 待時間4秒	油浴法 (詳細不明)
D. N. B.	500		580	600	590	—
D. N. T.	490		470	550	435	>300
D. N. N.	380		445	550	435	—
Pic. A.	320	316	418	450	380	300~310
Hexyl.	260	258		450	350	240~250
Hexogen	260	321	418	400	310	230
T. N. T.	250	198		500	420	295~300
Tetryl	180			350	250	185~195
Penthril	170			240	205	200~205
NH ₄ -Pic.	380			—	—	
Pb-Pic.	230			—	—	
N. C.	170			250	210	195~205
N. G.	—		200	260	200	200~205
D. D. N. P.	150			190	160	

前報で著者が表2に示した第一法による限界發火点の値と本表8の第二法による發火点及び W. A. S. A. G. の値とは概ね良く一致し

ているし、又Dattaの瞬間發火点と著者第一法の待時間4秒の値も略一致している。測定方法の異なる發火点の値を比較すると夫々の物

質の発火特性を理解することが出来る。

むすび

以上著者はこの二つの装置により化合火薬類の発火を種々の角度から検討して二三の知見を得、それに基づいて発火の機構を推定しそれが分解ガス相の反応を起点とし且つ主反応とすると云う気相発火説を述べた。最近の海

外情報によると Andrew 其他⁹⁾が著者と類似した研究を行つている様であるが詳細が不明でそれについて検討し得なかつたのは残念であつた。

本研究に當り御懇篤な御指導を賜つた山本祐徳教授並びに熱心に実験を援助せられた米田園昭君に深謝の意を表する。

文 献

- (1) Norrish: Proc. Roy. Soc. London 139 (1933) 147, 152 (1935) 196.
- (2) 疋田: 火兵 36 (1942) 249
- (3) Roginsky, Rosenkowitch: Z. phys. Chem. [B] 10 (1930) 47.
- (4) 後藤康平: 物理化学の進歩 16 (1942) 155.
- (5) Belyaev: Compt. rend. U. R. S. S. 27 (1940) 135, 30 (1941) 632, J. phys. Chem.: (U. S. S. R.) 20 (1946) 613, 等.
- (6) Duin: Z. Schiess. und Spreng. (1922).
- (7) Datta, Chatterjee: J. chem. Soc. 160. (1919) 1006.
- (8) Westfalisch-Anhaltische Sprengstoff-Actien-Gesellschaft. 編 "Explosivstoffe" 記載; 火薬協 6 (1943) 32.
- (9) K. K. Andrew: Khim. Referat Zhur. 10-11 (1940) 122, C. A. 37 (1943) 1271, J. Phys. Chem (U. S. S. R.) 20 (1946) 365, C. A. 40 7632, 最適発火温度の存在を認め振動燃焼の現象を観察している。Z. I. Aristova, O. I. Leipunskii: Z. phys. Chem. (U. S. S. R.) 20 (1946) 1391. Compt. rend. U. R. S. S. 54 (1946) 503, C. A. 41 4311, 気相発火説, 表面温度の測定 H. A. Ahrens: Z. S. S. 36 (1941) 163, C. A. 37 2577, 気相発火説への反対; 実験条件の詳細不明。

固体混合物の燃焼傳播現象に関する研究

(昭和23年6月22日受理)

若 木 重 敏*

I) 緒 言

固体混合物の燃焼傳播速度に関する研究は実験的にも理論的にも従来余り其の例を見ないが筆者の実験結果によれば巨視的には、固体混合物の燃焼傳播現象にも一定の傾向が見られ理論的取扱ひも必ずしも不可能ではなく中には固体混合物の燃焼傳播現象に特有と考へられる極めて興味深い現象も見られ、今後の理論的發展の可能性を示すもの様に思は

*森永薬品工業株式会社

れる。

本研究の詳細なデータは戦災により失つたのでこゝでは一般理論についてより述べ得ない事は遺憾であるが、しかし次に總括的にのべる事実はいづれも幾多の実験的事実に基づいて居るものであり、後に本問題を取り扱はれる諸氏の追試を希望したい。

II) 試料及び実験方法