

# 固体爆発の特性値計算の一便法

(昭和31年7月15日受理)

疋田 強・木原 太郎

(東大工火薬学教室・東大理物理学教室)

## 1. 緒 言

固体爆発の Chapman-Jouguet 特性値を水力学熱力学的爆発理論で計算しようとする際、2つの困難な問題が障害となつて中々満足な結果が得られない。第1はC-J面での気体組成が分からないこと、第2はそれらの状態を規定する状態方程式がはつきりしないことである。第1の方は大略の分解式を仮定するか、又は熱平衡が存在するとして解離度を求めるかすれば大体の見当がつく、しかしその熱的、およびエネルギー的な状態を記述する状態方程式は、現在の所では純理論的には求め難く、ある種の実験数値を借用して来る必要がある。実測爆速値を用いてそれに適合するように状態方程式に含まれる未知定数を決める方法は従来多くの研究者により採用されて来たが、これはあくまで一つの便法にすぎないのであつて、この方法で求めた特性値、圧力とか温度の値は信頼性が少ない。実測爆速値の助けをかりない絶対計算法もいくつか提案されたが、何れも実測爆速と余り一致しないか、一致しても、単に偶然的なものとしか受取れぬことも多い。

元来、水力学的爆発理論は一次元の理想爆発波(即ち瞬間的に反応が完結する爆発波)に対して樹てられたもので、気体爆発ではかなり実際に近い仮定であり実測とも良く合うが、固体又は液体の場合は状況が大分異り、実際には反応帯はかなりの巾がありC-J面に達する迄に側面膨脹を伴うので、一次元の仮定は成立せず、さらにC-J面も反応完結面と考えるか否か疑問となつて来る。むしろ Kistiakowky<sup>1)</sup>の指摘したようにC-J面を熱の発生速度と散逸する速度とが釣り合う面と解釈の方が妥当と思える。しかし現在ではこの解釈に従う理論形成は出来ていないので、固体爆発の爆速その他の特性値を理論計算することは出来ない。従つて新爆薬の特性値を略率的に知りたいような実目的の目的に対しては、従来の便法に頼るより他はない。

本報では、この種の便法の一つとして、従来のものよりも一層便利で簡単な、しかも全く新しい方法を提出したいと思う。

## 2. 状態方程式とそれに含まれる分子定数

我々は前に<sup>2)</sup>分子間ポテンシャルとして Lennard-Jones の

$$U(r) = \lambda r^{-n} - \mu r^{-12} \quad (1)$$

を考え、高温では分子間引力に基づく上式右辺第2項は無視できるものとし、斥力項のみを保存した式

$$U(r) = \lambda r^{-n} \quad (2)$$

を足場として、高温気体の全圧力範囲に適用しうる状態方程式を提出した、即ち

$$\frac{kT}{pv} = f(x) = \frac{1 - ax}{1 + ax + bx^2 + cx^3} \quad (3)$$

$$x = \left(\frac{\lambda}{pv}\right)^{3/n} \cdot \frac{1}{v} \quad (4)$$

ここに、定数  $a, b, c, d$  は  $n=9$  及び12に対し

	$a$	$b$	$c$	$d$
$n=9$	0.958	1.635	-0.928	1.878
$n=12$	0.998	1.411	-1.773	1.569

$k$  はボルツマン定数で

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/deg.}$$

$$1/k = 1.161 \times 10^4 \text{ deg/e.V.,}$$

$v$  は1分子当りの体積、 $p$  は圧力、 $T$  は絶対温度。

前報<sup>2)</sup>で示したようにペントリット(PETN)の実測爆速と理論曲線を適合させるためには、 $n=9$ を採用するのが良い。

$n=9$ と仮定すると、上式で未知量は $\lambda$ のみとなる。

$\lambda^{3/n}$  はほぼ分子体積に比例する量で、常温における気体の圧縮率測定値から(1)式を用いて算された値は表1.の如くである。

表1 圧縮率データよりの $\lambda^{3/n}$  [ $\text{\AA}^3(\text{eV})^{3/n}$ ]

	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2, \text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$(\text{H}_2\text{O})$
$n=9$	7	17	20	25	28	(15)
$n=12$	6	18	21.5	27	30	(17)

( $\text{H}_2\text{O}$ の値は推定)

上の $\lambda$ 値をそのまま使うと絶対計算が出来るし、そ

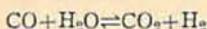
の計算例については別に報告<sup>2)</sup>したが、要するに実測爆速より遙かに高い爆速を与える。そこで今かりに固体爆発の際生ずるガスは表1の $\lambda$ とは異なる $\lambda$ を採用することを容認し、PETNに対する実測爆速との照合からそれに合うように $\lambda$ を定めると、

PETNの分解ガス組成を $2N_2+4H_2O+3CO_2+2CO$ と仮定した時の平均 $\lambda^{3/m}$ は $15.6 \text{ \AA}^3(\text{eV})^{3/m}$ となる<sup>2)</sup>。これを各成分ガスに割当てると、我々は次式を仮定する、

$$\lambda^{3/m} = \sum x_i \cdot \lambda_i^{3/m}; \sum x_i = 1 \quad (5)$$

ここに $x_i$ ,  $\lambda_i$ はそれぞれ $i$ 成分のモル分率、および $\lambda$ 値で、上式は平均 $\lambda^{3/m}$ はほぼ個々の分子体積の和として表しうることを意味する。この仮定は分子の大きさの差が著しくない場合は成立する。<sup>\*</sup>

$H_2O$ については、それが極性分子で(1)式の模型に従わぬ為、 $\lambda$ の推定もむづかしいが、差当り水性ガス



の平衡において、両辺の分子体積が等しいと仮定し、 $\lambda^{3/m}$ の和も両辺で等しいと考えることにしたい。

上の2仮定からPETNガスの平均 $\lambda^{3/m} = 15.6$ を各成分ガスに割当てると表2のようになる。

表2 PETNガスより求めた各ガスの $\lambda^{3/m}$  [ $\text{\AA}^3(\text{eV})^{3/m}$ ]

ガス	$H_2$	$O_2$	$N_2, CO$	$H_2O$	$CO_2$	$CH_4$
$\lambda^{3/m}$	5.3	13.7	15.6	11.2	21.5	19.5

表2の値を表1の $n=9$ の値と比べると表1の値の0.75~0.79倍位になつており平均して約0.77倍である。この差が何故生ずるかは、今の所分らない。ここでは一応表2の値を高圧爆発ガスに適用する $\lambda$ 値と定めよう。表2にあつた以外のガスについては適当な推定値をとればよい。例えばH原子ならば $H_2$ の半分、NOは $N_2$ と $O_2$ の和の半分という様にする。

### 3. 固体を生じない爆薬の爆発特性値の計算

ポテンシャル模型(2)式に従う分子の内部エネルギーは簡単に次式で与えられる。<sup>2)</sup>

$$E = N \left[ \frac{3}{2} kT + \frac{3}{n} (pv - kT) \right] + N \epsilon_i \quad (6)$$

<sup>\*</sup>  $i, j$  両成分間のポテンシャル $\lambda^{1/m}$ を $\frac{1}{2}(\lambda_i^{1/m} + \lambda_j^{1/m})$ と仮定すれば第2ヴィリアル係数に関する有効 $\lambda$ は正確に

$$\lambda^{3/m} = \sum_{i,j} \left( \frac{\lambda_i^{1/m} + \lambda_j^{1/m}}{2} \right)^3 \cdot x_i \cdot x_j$$

で表され、 $\left( \frac{\lambda_i^{1/m} - \lambda_j^{1/m}}{\lambda_i^{1/m} + \lambda_j^{1/m}} \right)^2$ を無視すれば、 $\lambda^{3/m} = \sum x_i \lambda_i^{3/m}$ となるからである、又第3ヴィリアル係数についても同様のことが言える。

ここに、 $N$ は単位質量の分子数、 $\epsilon_i$ は分子内の振動および回転の内部自由度に基くエネルギーで、温度範囲 $1500 \leq T \leq 5500^\circ K$ に於て $\epsilon_i$ は充分正確に次式で与えられる。

$$2\epsilon_i/kT = \varphi - \theta/T \quad (7)$$

この $\varphi$ と $\theta$ は各ガスに対し表3の値をとる。

表3 各ガスの $\varphi, \theta$ 値

	$H_2$	$CO$	$N_2$	$CO_2$	$H_2O$	$CH_4$	$O_2$
$\varphi$	3.4	3.9	3.9	9.8	8.0	19.6	4.6
$\theta$	2000	2100	2300	5500	6300	16900	3000

混合ガスの $\varphi$ と $\theta$ は平均値をとればよい。

生成物に同相を含まない爆薬に対して、状態方程式(3)と(6)を水力学的爆発理論に應用すると前報<sup>2)</sup>に述べた様に次の基礎式が導かれる。

$$\frac{Nv}{V_0} = \frac{1}{2} \left[ F(x) + \frac{4}{3} G(x) \right] / \left[ F(x) + \frac{5}{6} G(x) \right] \quad (8)$$

$$\frac{Q+q}{Npv} = \left[ \frac{5}{6} + F(x) \right] - \frac{1}{2} \frac{V_0}{Nv} \quad (9)$$

$$\frac{NkT}{Q+q} = f(x) \cdot \frac{Npv}{Q+q} \quad (10)$$

$$\frac{D}{\sqrt{Q+q}} = \left( \frac{Npv}{Q+q} \right)^{1/2} \cdot \frac{V_0}{Nv} \left( \frac{V_0}{Nv} - 1 \right)^{-1/2} \quad (11)$$

$$\xi = \frac{N}{V_0} \left( \frac{N\lambda}{Q+q} \right)^{1/3} = \frac{Nv}{V_0} \left( \frac{Npv}{Q+q} \right)^{1/3} \cdot x \quad (12)$$

$$\text{ここに、} \quad g = \frac{k}{2} N\theta \quad (13)$$

$$F(x) = \frac{1}{2} \left( \frac{7}{3} + \varphi \right) - f(x) \quad (14)$$

$$G(x) = 1 - x \cdot \frac{dF(x)}{dx} \quad (15)$$

これらのパラメーターともおよび $\varphi$ の関係をFig.1とFig.2に示す。

この図を利用すれば、極めて容易に各パラメーターの値を見出し、それから $D, p, v, T$ 等の特性値を計算することが出来る。

#### 計算法

1) ある爆薬の最初の密度 $1/V_0$ (g/cc)を定め、分解方程式を推定する；これによりガス1gの分子数 $N$ (1モルの分子数は $6 \times 10^{23}$ )と反応熱 $Q$ (cal/g)が分る。

2) このガス組成について平均の $\lambda^{3/m}$ を表2、式(5)から、又平均の $\theta$ と $\varphi$ を表3、より定めると、式(13)で $g$ が出る。

3) 式(5)から $\xi$ を求める。

4) Fig.1からこの $\xi$ に対する $\frac{Q+q}{Npv}$ と $\frac{Nv}{V_0}$ 、Fig.2

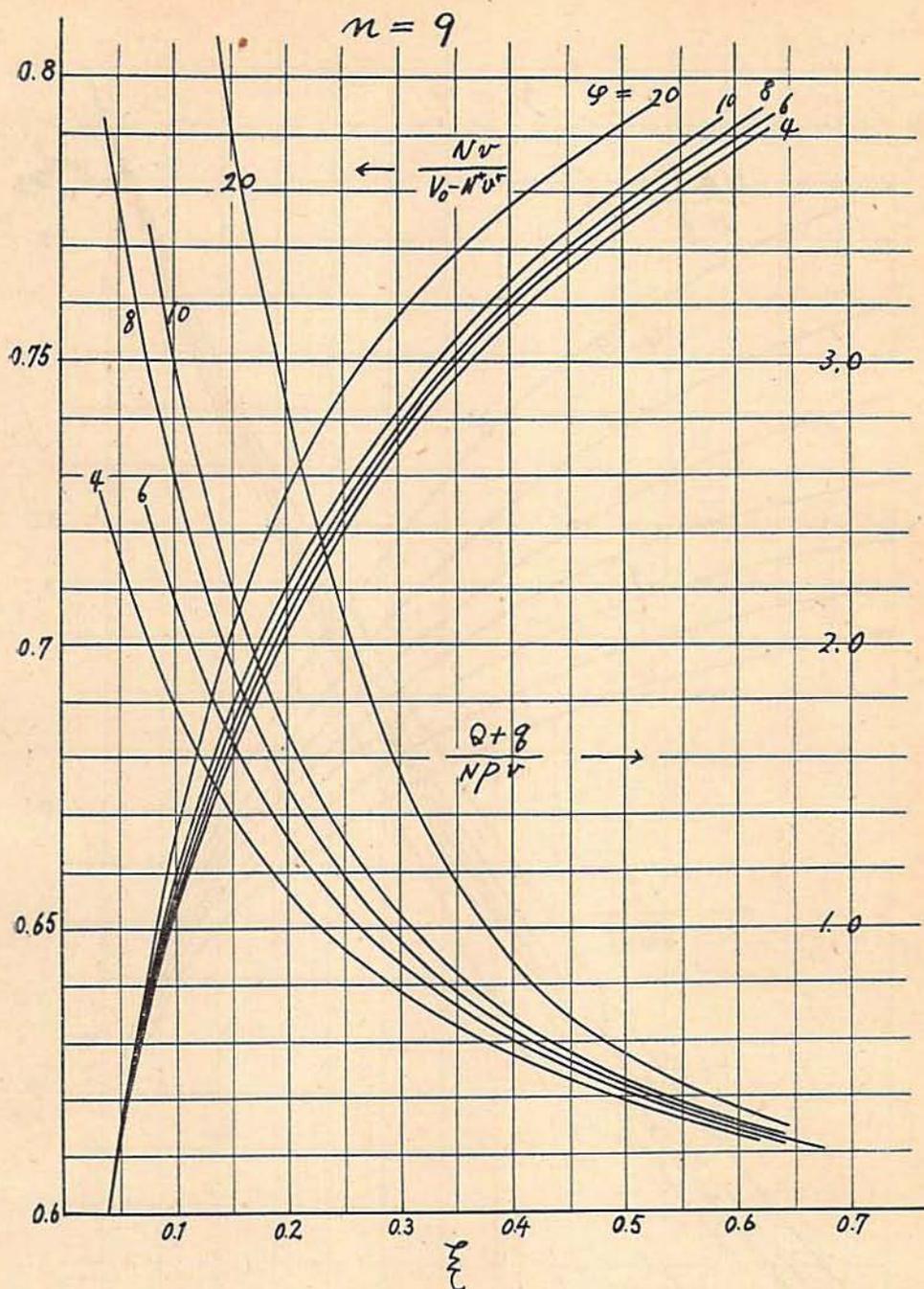


Fig. 1  $\xi \sim \frac{Q+g}{NPv}$  and  $\xi \sim \frac{Nv}{V_0 - N^*v^*}$  relations for  $n=9$ . Here  $N^*v^*=0$ ,  $N^*v^*$  denoting the volume of solid products.

から  $\frac{D}{\sqrt{Q+g}}$  と  $\frac{NKT}{Q+g}$  を与えられた  $\phi$  について求める

- 5) かくして、 $D$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $Nv$ , が容易に定まる。
- 6) 爆発ガスの流速  $W$  は  $(V_0 - Nv)/V_0 = W/D$  の関

係から求まる。

【注意】 Fig. 1, 2 の縦軸のパラメーターは何れも無次元数であるがこれから各特性値を求める時には分母と分子の単位を一定とせねばならぬ。例えば  $(Q+g)$

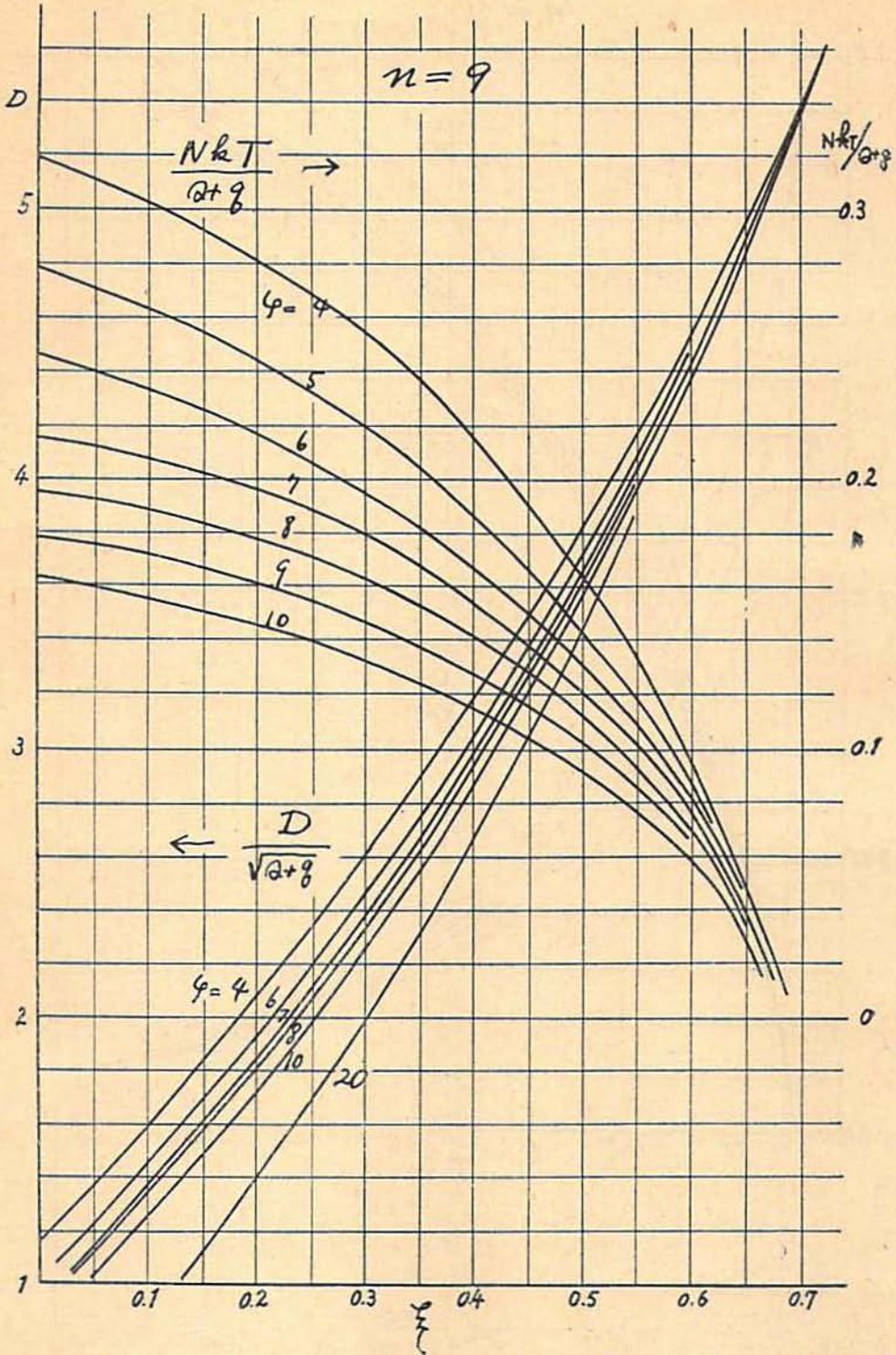


Fig. 2  $\xi \sim \frac{D}{\sqrt{Q+g}}$ , and  $\xi \sim \frac{NkT}{Q+g}$  relations for  $n=9$

$\rho N v$  では  $(Q+q)/Nv$  を  $\text{erg/cm}^3$  で出せば圧力  $p$  は  $\text{dyne/cm}^2$  で求まる。便宜の爲下に換算値を示しておく。

$1\text{bar} = 10^6 \text{dyne/cm}^2 = 0.987 \text{atm.}$

$1\text{cal.} = 4.184 \text{joule} = 4.184 \times 10^7 \text{erg.} = 2.6 \times 10^{10} \text{eV.}$

$\lambda$  を求めるときの入値も  $(Q+q)$  値と同じ単位で求めねばならぬ。

上記方法による計算例を表4に示す。

考察：ニトログアニジンに就て実測爆速と理論爆速をくらべて見ると Fig. 3 のように良く一致する。ニ

トログリセリンについての値も実測値は  $7500 \pm 500 \text{m/sec}$  が、最も確からしいとされているから良く合う。ヘキソゲンも大体合うが比重 1.6 の実測は  $8200 \text{m/sec}$  であり理論より5%低い。

ニトログアニジンの比重 1.6 の時は実測値がないが硝安の場合と同様爆発温度が極めて低く算出されていることから、水力学的爆発理論の根本仮定である瞬間的な反応完結という前提が満たされず、実測値は理論値より遙かに低くなるのではないかと考える。従つて本方法は少くとも  $T \geq 1500^\circ \text{K}$  の場合にのみ有効に適用で

表4 Sample computations for explosives yielding only gaseous products.

Explosives	ニトログリセリン (N/G)	ヘキソゲン (RDX)	ニトログアニジン (Nitroguanidine)	硝安 (Ammonium nitrate)
Gas Composition	$3\text{CO}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{N}_2 + 0.25\text{O}_2$	$3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{CO} + \text{H}_2$	$2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 0.5\text{O}_2$
$N \times 10^{-22}$	1.91	2.43	2.88	2.69
$\rho$	7.8	5.4	4.1	6.2
$Q+q$ cal/g	1667	1418	710	576
$\lambda^{1/2} \text{ \AA}^3(\text{eV})^{1/2}$	16.5	14.1	12.65	12.85
$1/V_0$ g/cc	1.6	1.6 1.0	1.6 1.0 0.5	1.0
$Nv=V$ cc/g	0.474	0.481 0.735	0.496 0.753 1.412	0.76
$p \times 10^{-3}$ bar	216	274 94	239 75.8 18.7	5.3
$T \times 10^{-3}$ °K	3.9	3.1 3.8	0.5* 1.5 2.1	1.1*
$D$ m/sec	7460	8650 5930	8470* 5540 3560	4650*

(\* 低温度のため実際はこの爆速の実現は不可能か?)

きると言える。

上の計算法のうち、分解ガス組成の推定には問題があるが、実際に色々の分解を仮定して計算してもそう大きい変化はなく、ことに水性ガス平衡の移動は爆速に余り影響しない。然しニトログアニジン、ヘキソゲンは元来酸素価が少ないので、固体炭素の生成を考える方が普通であろうが、次に述べる様に固相が含まれると計算が著しく厄介となり、精度も落ちるので一応気体のみとして計算したわけである。

#### 4. 固体を遊離する爆薬の特性値計算法

高温高圧下の固体の状態に関しては今の所充分の知識がない、従来もこの点にふれた人は少く、Taylor<sup>2)</sup>も高温による膨脹と高圧による圧縮とが互いに補つて、固相の圧縮を考える必要がないとのべているが、数千度の温度効果より数十万気圧の圧力効果の方が遙かに大きい筈であるから、これを無視するわけには行かぬと考える。

そこで我々は次の形の状態式を提案する

$$v_2 = v^*(1 + \kappa c p)^{-1/\kappa} \quad (16)$$

$v^*$  は  $p=0$  のときの固体の体積、 $\kappa$  は等温圧縮率で

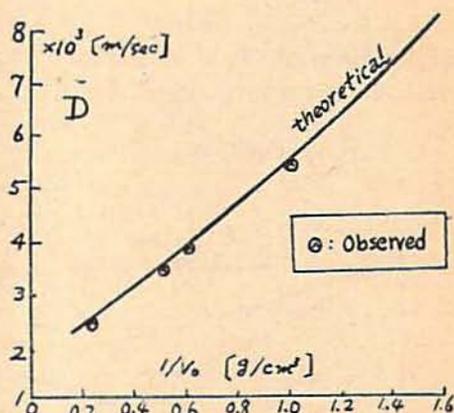


Fig. 3 Calculated and observed detonation velocities of nitroguanidine

炭素に対してはグラハイトの値  $\kappa=3 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$  を採る。Bridgman の圧縮率データによると  $m$  は種々の物質に対して 2~6 の値をとるが、我々の状態方程式 (3), (4) 式では超高压  $p \rightarrow \infty$  で

$$pv^4 = \text{const.}$$

となるので (16) 式もこの形になる様  $m=4$  を選ぶことにする。

$$v_2 = v^*(1+4\kappa p)^{-1/4} \quad (17)$$

さて固相の内部エネルギーはこの場合

$$E_s = N^* \left[ \int_{v^*}^{v_2} p dv_2 + \frac{kT}{2} \left( 6 - \frac{\theta^*}{T} \right) \right] \quad (18)$$

と書ける。第1項は圧縮エネルギー、第2項は内部エネルギーで  $\theta^*$  は気体の時と同じ意味の特性温度でグラハイトでは  $\theta^*=3000^\circ\text{K}$  である。

固相のエネルギー  $E_s$  を、前節の気相のエネルギー  $E(g)$  式に加えて全エネルギーが得られるから、これを Hugoniot の式に代入すれば、前節 (8), (9) 式は次の如く改められる。

$$\frac{Nv}{V_0 - \mu_1 N^* v^*} = \frac{1}{2} \left[ F(x) + \frac{4}{3} G(x) \right] / \left[ F(x) + \frac{5}{6} G(x) \right] \quad (19)$$

$$\frac{Q+g}{Npe} = \left[ \frac{5}{6} + F(x) \right] - \frac{1}{2} \left[ \frac{V_0 - \mu_2 N^* v^*}{Nv} \right] \quad (20)$$

ここに  $\mu_1, \mu_2$  は (17) 式を用いて次のようになる。

$$\mu_1 = \frac{v_2}{v^*} - \frac{p}{v^*} \frac{dv_2}{dp} = (1+5\kappa p)(1+4\kappa p)^{-5/4} \quad (21)$$

$$\mu_2 = \frac{2}{pv^*} \int_0^p v_2 dp - \frac{v_2}{v^*} = \frac{2}{3\kappa p} \cdot \left[ (1+4\kappa p)^{3/4} - 1 \right] - (1-4\kappa p)^{-1/4} \quad (22)$$

$\kappa=3 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$  とし、 $\mu_1, \mu_2$  の  $p$  による変化を図示すると Fig. 4 となる。 $\mu_1$  と  $\mu_2$  は何れも 1 に近く、互いに似た値であるから、前節 (12) 式の代りに、

$$\xi = \frac{N}{V_0 - \mu_1 N^* v^*} \left( \frac{N\lambda}{Q+g} \right)^{1/3} \quad (23)$$

とおく。

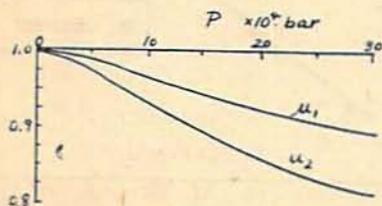


Fig. 4  $\mu_1$  and  $\mu_2$  values

計算法:

ある  $V_0$  に対する  $p$  の大体の値を推定して  $\mu_1$  と  $\mu_2$  を Fig. 4 より求め、(23) 式により  $\xi$  を出し、次に Fig. 1 を用いて、 $Nv/(V_0 - \mu_1 N^* v^*)$  と  $(Q+g)/Npe$  を求め、 $p$  と  $Nv$  を出す、この  $p$  が前に仮定した  $p$  と余り違いが大きくなければ再計算の要はない。†

次に全体積を

$$V = Nv + N^* v^* (1+4\kappa p)^{-1/4} \quad (24)$$

より求め、爆速  $D$  を

$$D = V_0 \sqrt{\frac{p}{V_0 - V}} \quad (25)$$

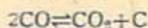
より出す。

温度  $T$  は Fig. 2 より  $NkT/(Q+g)$  を求め直ちに求める。但し以上の計算では

$$g = \frac{k}{2} (N\theta + N^* \theta^*) \quad (26)$$

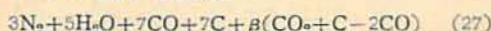
を用い、又 Fig. 1, 2 の曲線は  $\phi$  の代りに  $\left( \phi + 6 \frac{N^*}{N} \right)$  の値を採り、その関数として読みとるべきである。

さて、TNT、テトリール等炭素を多量に遊離する爆薬では分解方程式の推定は、気体のみを生ずる爆薬の場合より遙かに困難である。それは水性ガス平衡は計算に大した影響を与えないから考える必要がないけれども、CO の解離平衡

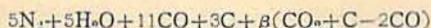


は高密度の場合大きい影響を持ち無視出来ないからである。熱平衡を仮定して平衡組成を計算するのが良いかも知れぬが、その計算は厄介なので別に報告することとし、ここでは種々の組成について計算を試みる。

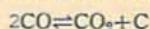
TNT の場合、分解式を



とし、 $\beta=0, 1, 2, 3$  の各場合を計算し、又同じくテトリールでは



とし、 $\beta=0, 1, 2$  の各場合について計算して結果を Fig. 5 に示す。従来多くの研究者により測られた爆速値を図上に示したが、各理論曲線と実測値を見れば分る様に、実測値は高密度になる程  $\beta$  の大きい理論曲線に合うということ言ひかえれば高压になる程



の平衡は右に進むという従来の考え方に合う傾向を見ることが出来る。

† 厳密には (20) 式右辺には  $\mu_2$  が入り、(19) 式左辺には  $\mu_2$  が入っているので  $\mu_1 = \mu_2$  でなければ Fig. 1 は使えないが、実際には  $\mu_1 \approx \mu_2$  なのでこれで差支えない。

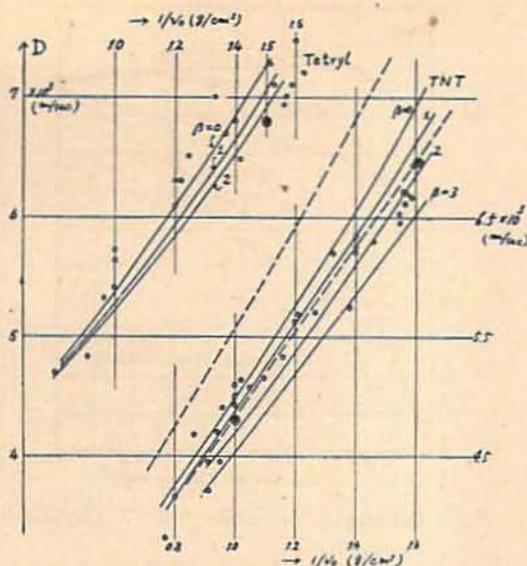


Fig. 5 Calculated detonation velocities of TNT and tetryl with various values of  $\beta$  and observed ones due to many authors.

### 5. 不活性固体を含む爆薬の特性値

不活性固体例えば食塩を含む爆薬の場合は実際上重要であるが、未だその中を伝わる爆発波の構造はつきりしていないので、計算は益々便宜的なものとなるのは止むを得ない。厳密にいうと、この場合はまだ理論に乗せる段階に至っていないのである。

以下の計算例も、従つて、一つの試みにすぎないことをお断りする。

不活性固体の爆発波中の挙動については次の3点が問題となる：

- 1) 爆発ガスと不活性固体が熱平衡の状態になっているか否か？
- 2) 爆発ガスと同じ流速で流れうるか否か？
- 3) 固体の圧縮がいかなる法則に従うか？

J. Taylor<sup>4)</sup>はその著書でこの問題を扱っており、固体粒子は爆発ガスの流れに乗って同じ速度で進むとし、粗い粒子では熱吸収は起らずに冷いままのままでいるとした方が、実測爆速に近い理論値を与えることを示した。彼は3)の固体圧縮は無視しており、後で圧縮エネルギーの爆速への影響をしらべているが、彼の取扱いのこの部分は疑問がある。最初から圧縮を考慮すべきであろう。

我々は上記3点のうち、3)は前述の炭素に対する状態式(17)式を用い、2)はガスの流れに完全に乗ると

考え1)は固体の粒度によるから、熱吸収の割合を任意に仮定して0%, 50%, 100%等の各場合について計算することにする。

かく仮定すれば計算は極めて簡単であつて、

- 1) 不活性固体は

$$v_0 = v^*(1 + 4\kappa p)^{-1/4}$$

の状態式に従つて圧縮される。 $\kappa$ は常温の圧縮率。

2) 熱吸収は100, 50, 0%等と仮定する、即ち100%ならば熱平衡にあることを意味するから、前節TNTから生ずる炭素と同じに投入する、又0%ならば全熱を吸収しないで冷いままのままでいるから、(18)式の内部エネルギーのうち

$$\frac{N^*kT}{2} \left( 6 - \frac{\theta^*}{T} \right) \quad (28)$$

の項が消滅して、圧縮のエネルギーのみを考えれば良いことになる。又もし熱吸収50%ならば(28)の半分を考慮すれば良い。

Fig. 1, 2を読む時は100%熱吸収ならば $\left(\phi + 6 \frac{N^*}{N}\right)$  0%ならば $\phi$ 、50%ならば $\left(\phi + 3 \frac{N^*}{N}\right)$ の関数として読みとれば良い。

不活性固体でなくとも硝安のように反応性の少ない固体の時は、硝安を食塩と同様に扱い、50%熱吸収の時は硝安の半分が反応に参与し残り半分は冷いままのままで残ると考えて計算が出来る。

Fig. 6, 7, 8, に PETN-NaCl, PETN-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, TNT-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>系についての計算結果と、我々の測定結果とを図示した。

硝安も食塩も少量が混合されたときは100%熱吸収の理論値に近い爆速を示すが、混合量が多くなるにつれて熱吸収の割合がへつて行くことを定性的に示している。

応用例：

以上の方法を用いれば、現用工業爆薬の多くのものは、略近的な爆発特性値を計算により見出すことが出来る。固体生成物を多く含む時は段々信頼度が落ちるが、圧縮率と特性温度 $\theta^*$ を適当にえらぶことが大切と思われる。

応用例の2~3を示そう。

- 1) 気体のみの場合

- a) 新綱ダイナマイト

組成—NG30, NC2, 木粉5, ナフタレン2, 硝安6E  
 分解式— $0.79\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 0.97\text{N}_2 + 0.06\text{O}_2$

$$Q + q = 1252 \text{ cal/g}, \phi = 7.3, \theta = 5060, \lambda^{1/3} = 2.40$$

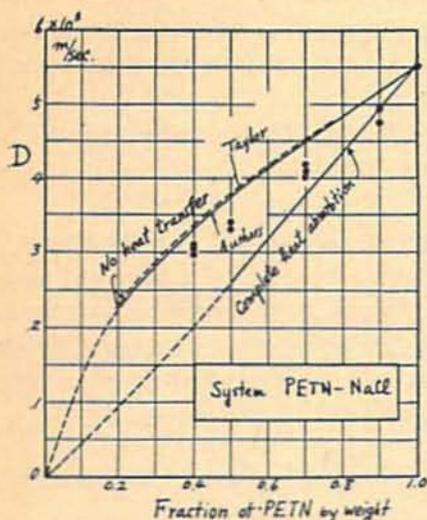


Fig. 6 Detonation velocities of PETN-NaCl System. Fineness of NaCl < 200 mesh

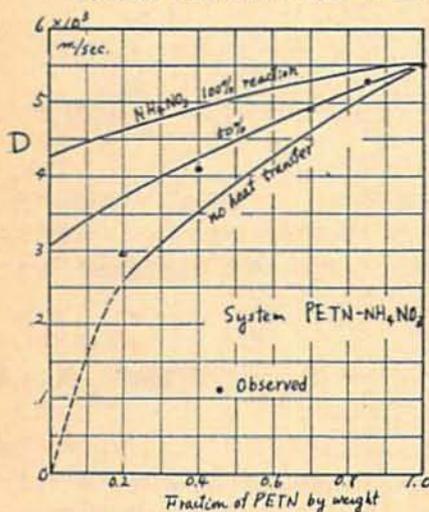


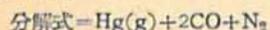
Fig. 7 Detonation velocities of PETN-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> system

密度  $1/V_0 = 1.4$  として

爆速  $D = 6630 \text{ m/sec.}$

爆圧  $p = 148,000 \text{ atm.}$

b) 雷汞



$$Q + q = 385 \text{ cal/g, } \rho = 3, \theta = 2170, \lambda^{1.0} = 2.50$$

Hg(g)の $\lambda^{1.0}$ は $2.38 \text{ \AA}(\text{eV})^{1.0}$ と仮定(第2グイリアル係数よりの $\lambda$ から推定)理論爆速と実測値との関係はFig.9に示したようによく合う。(Hgを液体とした時も図中に示してある)比重2.0での圧力は54,000atm. 3.0では119,000

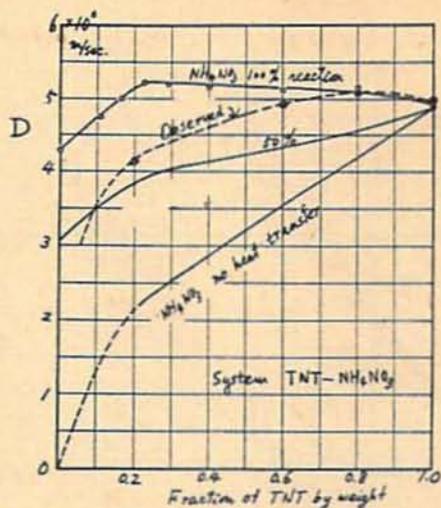


Fig. 8 Detonation velocities of TNT-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> System

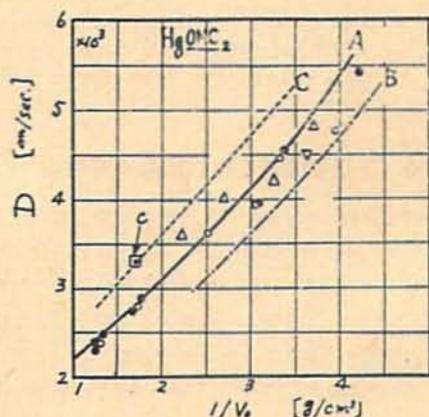
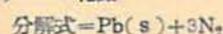


Fig. 9 Calculated detonation velocities of Hg(ONC)<sub>2</sub> (A; assuming Hg be in vapor phase; B, assuming Hg be in liquid phase) and the mixture of 3Hg(ONC)<sub>2</sub> + 2KClO<sub>4</sub> (C, assuming Hg be in vapor and KCl in solid phase) together with observed ones by many authors.

atm. 温度はそれぞれ4650°Kと4200°K。

2) 固体生成物を伴う場合

c) フジ化鉛



Pbの $\kappa$ を $2 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ とした時と、 $1 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ とした時の2つの場合について計算する。

$$Q + q = 378 \text{ cal/g, } \rho = 3.9$$

爆速は Fig. 10 に示した通り。

圧力は比重2.5と3.5で、62,600atmと156,000atm;

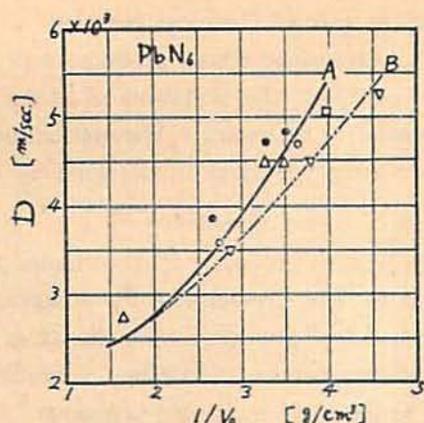
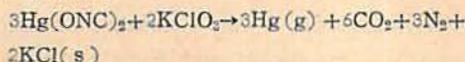


Fig. 10 Calculated and observed detonation velocities of lead azide: Curve A; assuming  $\kappa=2 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$  for Pb(Solid) Curve B; assuming  $\kappa$  for Pb(Solid) be  $1 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$

それに対応する温度は  $3700^\circ$  と  $3180^\circ \text{K}$

d) 雷汞爆粉



KCl の  $\kappa$  は  $2 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$  と仮定

$$Q+q=736 \text{cal/g}, \varphi=6.5, \lambda^{1.9}=2.75$$

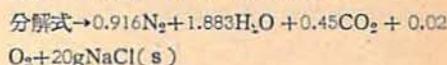
爆速は Fig. 9 (c) に示した通り。

比重2.5の圧力は  $124,500 \text{atm}$ , 温度は  $5250^\circ \text{K}$ 。

3) 不活性固体を含む場合

e) 一号硝安爆薬

硝安 70, 木粉 1, DNN 9, NaCl 20



NaCl の  $\kappa$  は  $4 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$  と仮定, NaCl は熱吸収 0% と仮定

$$Q+q=879 \text{cal/g}, \varphi=7.1, \lambda^{1.9}=2.32,$$

比重 1.0 とすれば  $D=4210 \text{m/sec}$ ,  $P=49,000 \text{atm}$ ,  $T=2970^\circ \text{K}$

文 献

- 1) Kistiakowsky 他: J. Amer. chem. Soc. 72, 1080 (1950).
- 2) Kihara, Hikita: 4th Symp. on Combustion (1953) p. 458.
- 3) Hikita, Kihara: 6th Symp. on Combustion at Yale University 1956.
- 4) Taylor "Detonation in Condensed Explosives" (1952).

A Conventional Method of Calculating Detonation Characteristics

By Tsutomu Hikita\* and Taro Kihara\*\*

In a gas at high temperature the attractive energy between molecules is negligible and the intermolecular potential may be approximated by the simple model  $U(r)=\lambda r^{-n}$ . Here  $r$  is the intermolecular distance,  $\lambda$  and  $n$  are molecular constants,  $n$  being dimensionless.

By use of the model the equation of state of pure gas is given in so simple a form that it can easily be applied to the hydrothermodynamical theory of detonation (T. Kihara and T. Hikita; Equation of State for Hot, Dense Gases and Molecular Theory of Detonation, Fourth Symposium on Combustion p. 458 (1953)).

In this application, however, we have to approximate the gas mixture in a de-

tonation wave by a pure gas with effective values of  $\lambda$  and  $n$ .

For the calculation of the detonation characteristics, therefore, we have to know the effective values of  $\lambda$  and  $n$ .

For the purpose of finding the effective values of  $\lambda$  and  $n$  we make the following assumptions.

- 1) The index  $n$  be common to all molecular species (Law of corresponding state).
- 2) The mean value of  $\lambda$  for a gas mixture be given by

$$\lambda^{3/n} = \sum \lambda_i^{3/n} \cdot x_i; \sum x_i = 1$$

where  $\lambda_i$  is for  $i$ -th species and  $x_i$  is its molar fraction. This assumption is justified when the molecules in the mixture

do not greatly differ in size from each other.

3) The constant  $\lambda$  for species  $i$  be proportional to the value of  $\lambda$  obtained from the second virial coefficient at moderate temperatures by means of the intermolecular potential  $U_{(r)} = \lambda r^{-n} - \mu r^{-6}$ .

(For water vapor for which the virial coefficient data are not available, we determine  $\lambda$  by

$$[\lambda(\text{H}_2\text{O})]^{2/3} + [\lambda(\text{CO})]^{2/3} = [\lambda(\text{CO}_2)]^{2/3} + [\lambda(\text{H}_2)]^{2/3}$$

which indicates an invariance of the sum of molecular volume in both sides of the water-gas equilibrium.)

Under these assumptions we can find the index  $n$  and the proportional constant in the third assumption by making use of detonation velocities of a standard explosive. As the standard, we use PETN whose product is  $2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + 2\text{CO}$  (water-gas equilibrium plays no role) and obtain  $n=9$  and  $\lambda$  shown in the following

Table.  $\lambda^{1/9}$  in  $\text{\AA}(\text{eV})^{1/9}$

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$\lambda^{1/9}$ from 2nd Virial	1.90	2.60	2.72	—	3.03	2.93
$\lambda^{1/9}$ for a detonation gas	1.74	2.39	2.50	2.24	2.78	2.69

table.

Thus we can make a straightforward calculation of detonation characteristics for explosives yielding only gaseous products, by use of Fig. 1 and 2. Calculated velocities of detonation are in good agreement with those observed. For explosives with low detonation temperatures, however, the calculated values are much larger than the observed values. Ammonium nitrate is an example for the case. The discrepancy may be due to the ins-

ufficient rate of chemical reaction.

For explosives whose products contain a solid phase, the equation of state of the solid is necessary. We approximate the volume per atom in the solid by

$$V_s = v^*(1 + 4kp)^{-1/4}$$

Here  $p$  is the pressure,  $v^*$  the volume per atom at low pressures,  $k$  the compressibility at low pressures. In the case of carbon we use  $k = 3 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , which is for graphite at moderate pressures.

For a carbon-producing explosive, the equilibrium  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  plays an important role as the decomposition equation varies with the initial density of the explosive.

Computation for TNT and tetryl have been carried out for a number of decomposition equations, and from the comparison between calculated and observed velocities the following results have been

explosive	decomposition	initial density	detonation	
			Temperature	Pressure
TNT	$3\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO} + \text{CO}_2 + 8\text{C}$	g/cc 1.0	3100	bar 62,500
	$3\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + 3\text{CO}_2 + 10\text{C}$	1.6	3040	172,000
Tetryl	$5\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 11\text{CO} + 3\text{C}$	1.0	3220	74,000
	$5\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 7\text{CO} + 2\text{CO}_2 + 5\text{C}$	1.5	3140	179,000

obtained. (cf. Fig. 5)

Treatments for explosives containing an inert or less-reactive solid have also been considered.

The results of sample computations for PETN-NaCl (Fig. 6), PETN-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Fig. 7), TNT-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Fig. 8), Hg(ONC)<sub>2</sub>, Hg(ONC)<sub>2</sub>+KClO<sub>3</sub>, (Fig. 9) and PbN<sub>6</sub> (Fig. 10) have been given.

(\*Faculty of Engineering, University of Tokyo, \*\* Faculty of Science, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)