

## 爆轟の分子理論

(昭和27年5月1日受理)

木原太郎・疋田 強

(東大理学部物理学教室) (東大工学部火薬学教室)

分子間ポテンシャル模型として逆べき型  $U(r) = \lambda r^{-n}$  ( $\lambda > 0$ ,  $n > 3$ ) を採用し、高温気体の全圧力範囲に適合する新状態方程式を得た。

この状態方程式及びこれに対応する内部エネルギーの表現を用い、固体爆薬の爆轟特数計算法を与え、PETN, TNT 及び Tetryl に就て計算例を示し、爆轟ガスの分子定数に関する知見を得た。

分解方程式を固定した時の爆薬密度の変化に伴う爆速変化の実測値を理論曲線に合せると  $n=9$  が適当であることが分つた。

## §1 緒言

水力学的爆轟理論の基礎は既に古く Hugoniot, Jouguet, 及び Chapman により衝撃波の理論を基として形成された。

気体爆轟に対してはこの理論は充分正確に適用しうる事が分つているのでこの基礎式は既に確立されたものと見做して良いであろう。

併し固体火薬の爆轟の場合はその分解ガスが高温超高压であり、その状態方程式の知識の不完全さの為に従来 Becker, Schmidt 等により試みられた特数計算は理論的に甚だ不備なものであつた。

それ故爆轟の分子理論を展開するには、先ず次の3条件を満足する爆轟ガスの状態方程式を得ることが先決問題である。

- 1) 状態方程式はすべて分子定数によつて組立てられるべきである。
- 2) 状態方程式は爆轟ガスに適用しうる程充分正確でなければならぬ。
- 3) 状態方程式の形は爆轟特数の計算が困難なしに遂行される程度の簡単なものであるべきである。

爆発によつて生ずるガスは実際は複雑な混合物であるが、我々はこれを平均し単一ガスの状態方程式として取扱う、即ち平均の分子定数を持つ等しい分子群から成る単一ガスを仮定するわけである。

## §2 高温気体の状態方程式

$N$  箇の等しい分子からなる質量  $1g$  の気体を考える。  $p$  と  $V$  を夫々その圧力及び容積とせよ。

一般状態方程式

$$p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \sum_{t=1}^{\infty} B_t \left( \frac{N}{V} \right)^t \right]$$

( $k$ =Boltzman 定数,  $T$ =絶対温度,  $t$ =正の整数)

に於て  $B_1, B_2, \dots$  は第2, 第3, ... ヴィリアル係数と呼ばれ  $T$  の函数である。

熱力学の一般関係式によれば

$$d \left( -\frac{F}{T} \right) = \frac{E}{T^2} dT + \frac{p}{T} dV$$

( $F$ =Helmholtz の自由エネルギー)

又は

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{E}{T^2} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)$$

これを用い内部エネルギーの表現をヴィリアル係数の各項で表現すると

$$E = NkT \left[ \frac{3}{2} - T \sum_{t=1}^{\infty} \frac{1}{t} \frac{\partial B_t}{\partial T} \left( \frac{N}{V} \right)^t \right] + N\epsilon_t$$

ここで  $N\epsilon_t$  は分子の振動と回転の内部自由度に依るエネルギーを示す。

ヴィリアル係数は分子間ポテンシャル,  $U$ , に依存する。

ここで我々は分子は球対称である即ちポテンシャル  $U$  は分子の中心間距離  $r$  のみの函数であると仮定しよう。

ポテンシャルの引力項は充分な高温では無視して良いであろう、そこで次の逆べきポテンシャル模型を採用することは合理的である:

$$U(r) = \lambda r^{-n}, \quad \lambda > 0, \quad n > 3 \dots \dots \dots (2.1)$$

$n$  は分子の硬さ即ち圧縮され難さを示す定数であり普通 6~12 の範囲にある、 $n=\infty$  ならば剛体で非圧縮の場合である、又  $\lambda$  は  $(\lambda/kT)^{1/n}$  が有効な分子直径に当る分子定数である。

(2.1) 式を仮定するとヴィリアル係数は

$$B_t = b_t (\lambda/kT)^{3t/n}, \quad t=1, 2, \dots$$

ここに  $b_t$  は  $n$  のみによる定数である。従つて

$$p = kT \left[ 1 + \sum_{t=1}^{\infty} b_t \left( \frac{\lambda}{kT} \right)^{3t/n} \cdot \frac{1}{V^t} \right], \quad r \equiv \frac{V}{N} \dots \dots \dots (2.2)$$

$$E = NkT \left[ \frac{3}{2} + \frac{3}{n} \sum_{t=1}^{\infty} b_t \left( \frac{\lambda}{kT} \right)^{3t/n} \cdot \frac{1}{V^t} \right] + N\epsilon_t \\ = N \left[ \frac{3}{2} kT + \frac{3}{n} (pV - kT) \right] + N\epsilon_t \dots \dots (2.3)$$

ここで  $b_i$  即ち  $b_1, b_2, \dots$  のうち  $b_1$  及び  $b_2$  は夫々

$$b_1 = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right), \quad b_2 = 10\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \gamma(n)$$

ここに  $\Gamma$  はガンマ函数を示し,  $\gamma(n)$  はある二重積分を数値計算することにより得られる, 数値は表1に与える。

表 1

n	$\gamma(n)$	n	$\gamma(n)$
6	2.032	15	1.291
9	1.561	18	1.233
12	1.383	$\infty$	1.000

$b_3, b_4, \dots$  等はまだ計算されていないが, これは全部正の値をもつものであると推定される。

関係式 (2.2) を

$$x \equiv (\lambda/pv)^{1/3} v^{-1} \dots \dots \dots (2.4)$$

のべき級数に展開した形に整理して

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{pv} \left[ 1 + b_1 x + \left( b_2 + \frac{3}{n} b_1^2 \right) x^2 + \dots \right] \dots \dots \dots (2.5)$$

この式は (2.2) 式より次の2点で便利である。

第1に, 爆轟理論の取扱いは  $T$  を  $p$  と  $v$  の“あらわ”な函数として表わす方が,  $p$  を  $T$  と  $v$  の“あらわ”な函数として表わすよりも便利であること,

第2に, (2.5) 式は次に述べる“内挿による近似”を可能とする。

極端な高圧下では, 爆轟ガスの圧力範囲をも含めて, (2.5) 式は收れんが悪くなり,  $b_3, b_4, \dots$  等の知られていない現在では役に立たぬし, もし知られたとしても計算が非常に厄介になる。

そこで極限の高密度 ( $pv \gg kT$ ) に於ける高温気体の内部エネルギーを考えると; それは最密充填に相応する静的エネルギー

$$N \cdot \frac{C_n}{2} \frac{\lambda}{(\sqrt{2}v)^{n/3}} + N\epsilon_t$$

と平衡位置の回りの小振動の熱エネルギー,  $3NkT$  の和に次第に近づいていく。

即ち

$$E \rightarrow N \left[ \frac{C_n}{2} \frac{\lambda}{(\sqrt{2}v)^{n/3}} + 3kT \right] + N\epsilon_t \dots (2.6)$$

ここに  $(\sqrt{2}v)^{1/3}$  は最近接分子間の距離に等しく, 又  $C_n$  は略々隣接分子の数, 12, に等しい; 正確な値は立方型最密充填に対しては Lennard-Jones, Ingham により, 六方型最密充填に対しては木原・木庭により計算された。 $C_n$  の値は両方の場合で殆んど完全に一致することは表2の如くである。

表 2

n	$C_n$ (正 方)	$C_n$ (六 方)
6	14.45392	14.45489

9	12.49255	12.49332
12	12.13188	12.13229
15	12.04002	12.04020
18	12.01300	12.01306
$\infty$	12	12

(2.6) 式を (2.3) 式と結び, (2.4) 式を用うると

$$\frac{kT}{pv} \rightarrow \frac{2}{n+2} \left[ 1 - \frac{nC_n}{6} \left( \frac{x}{\sqrt{2}} \right)^{3/n} \right]$$

又は

$$\frac{kT}{pv} \rightarrow \frac{2n}{3n+6} \left[ 1 - \left( \frac{nC_n}{6} \right)^{3/n} \frac{x}{\sqrt{2}} \right] \dots \dots (2.7)$$

従つて

$$\frac{kT}{pv} = f(x), \quad \frac{1}{x_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{nC_n}{6} \right)^{3/n} \dots \dots (2.8)$$

とおくと

$$f(x_0) = 0, \quad -x_0 f'(x_0) = 2n/(3n+6) \dots \dots (2.9)$$

ここに  $f'$  は  $f$  の微係数である。

(2.7) 式は極限の高密度に於ける高温気体の状態を表現するものであるから, これと低密度領域の状態方程式 (2.5) とを, 最も滑かに結び合わせるため, (2.5) 式を次の形にまとめる;

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{pv} \left[ 1 + b_1 x + \left( b_2 + \frac{3}{n} b_1^2 \right) x^2 \cdot \frac{1-\beta x}{1-\alpha x} \right] \dots \dots (2.10)$$

ここで,  $\alpha$  及び  $\beta$  を,  $x=0$  の附近では (2.5) 式に一致し,  $x=x_0$  の附近では (2.7) の漸近形に一致するように選ぶ; それには (2.9) 式により次の条件に合う  $\alpha, \beta$  を採れば良い。

$$1 - \alpha x_0 = 0$$

$$1 - \beta x_0 = \frac{1}{x_0^2} \cdot \frac{3n+6}{2n} \cdot \frac{1}{b_2 + (3/n)b_1^2}$$

(2.5) 式で示される級数の各項はすべて正と見られ, 又 (2.10) 式で,  $\alpha > \beta$ , であるからこれも正の級数に展開し得る。

従つて (2.10) 式は  $0 \leq x \leq x_0$  の全領域で充分の精度を持つことが期待される。

(2.10) 式は次の形に表現することが出来る。

$$\frac{kT}{pv} = f(x) = \frac{1-\alpha x}{1+\alpha x + bx^2 + cx^3} \dots \dots (2.11)$$

$a, b, c, \alpha$  の値は各  $n$  値に対し表3の如く計算された。

表 3

n	a	b	c	$\alpha$
6	1.024	2.482	5.364	2.688
9	0.958	1.635	-0.928	1.878
12	0.998	1.411	-1.773	1.569
15	1.041	1.322	-1.970	1.397
18	1.079	1.273	-2.004	1.285
$\infty$	1.387	1.260	-1.407	0.707

(2.11) 式を表わす曲線を図1に示す。

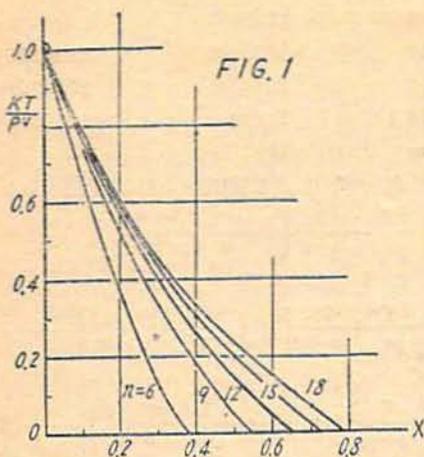


図 1

$n=\infty$  即ち剛体球分子 (その直径は  $(\lambda/pv)^{1/n}$  の場合には、二、三の近似計算が行われている。

Kirkwood 等により複雑な積分方程式の解として計算された  $kT/pv$  の値は図2の点線で示したもので

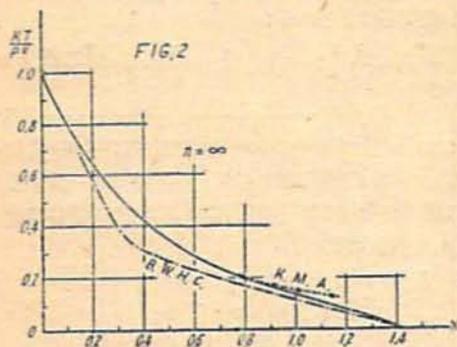


図 2

あり、又 Buehler 等が自由体積 (free volume) の概念に基づいて計算した値を鎖線で示した。これらの計算値と比較し、 $n=\infty$  の場合 (2.11) 式による我々の値は実線で示してあるが、かなり良く一致していることが分る。 $n=9$ , 等に就いてはまだ他には計算値はない。

### § 3 高温気体の内部エネルギー

我々の分子模型によれば、気体の内部エネルギーは (2.3) 式で表現される；この式中の  $\epsilon_i$  は分子の振動回転のエネルギーを示し極めて高温度ではエネルギー均分の法則が成立し、次式で与えられる。

$$2\epsilon_i/kT=i$$

ここに  $i=(\text{回転の自由度})+2(\text{振動の自由度})$

で、例えば 2 原子気体では  $i=4$ ,

非直線形 3 原子気体では  $i=9$ ,

直線形 3 原子気体では  $i=10$

併し一般に  $2\epsilon_i/kT$  は一定ではなく、温度の降下と共に単調に減少する。

温度範囲、 $1500 < T < 5500^\circ\text{K}$ 、に於ては  $\epsilon_i$  は略近似的に次式で示される。

$$2\epsilon_i/kT = \varphi - \theta/T \dots\dots\dots (3.1)$$

ここに  $\varphi$  は  $i$  に近い数であり、 $\theta$  は一種の特性温度である。

例えば

$$\text{N}_2: \varphi - \theta/T = 3.9 - 2300/T$$

$$\text{CO}: \quad = 3.9 - 2100/T$$

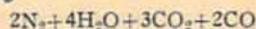
$$\text{H}_2\text{O}: \quad = 8.0 - 6300/T$$

$$\text{CO}_2: \quad = 9.8 - 5500/T$$

$$(1500 < T < 5500^\circ\text{K})$$

この近似の誤差は  $\text{H}_2\text{O}$  に対し 3% 以下、 $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  では 1% 以下である。

気体混合物の場合には、単に平均値をとればよい；例えば、PETN (ペントリット) の爆発生成ガスに相応する



の場合には

$$\varphi - \theta/T = 7.0 - 4600/T$$

となる。

TNT 又は Tetryl の爆発に於ては固体として存在すると思われる遊離炭素が生ずる。従つて我々は気体生成物中に固体が分散した最も一般的な場合を考察する。

全生成物 1g 当りで固体分子が  $N^*$  個、気体原子が  $N$  個生成するものとし、気体 1 分子当りの容積を  $v$ 、固体 1 原子当りの容積を  $v^*(1-\kappa p)$  とする；ここに  $\kappa$  は分散した固体の圧縮率である；又  $v^*$  及び  $\kappa$  は圧力及び温度に依存しないものと仮定する。

そのとき、生成物 1g の容積  $V$  は

$$V = Nv + N^*v^*(1-\kappa p) \dots\dots\dots (3.2)$$

内部エネルギーは気体及び固体中のエネルギーの和、即ち

$$E = E_g + E_s$$

$E_g$  は既に述べた通りであり、(2.3) に (3.1) 式を入れると

$$E_g = N \left[ \frac{3}{2} kT + \frac{3}{n} (pv - kT) + \frac{kT}{2} \left( \varphi - \frac{\theta}{T} \right) \right]$$

固相のエネルギー  $E_s$  については、静的な圧縮のエネルギーと内部振動のエネルギーの和として次の如く表現しうる；

$$E_s = N^* \left[ \frac{1}{2} \kappa p^2 + \frac{kT}{2} \left( 6 - \frac{\theta^*}{T} \right) \right]$$

$\theta^*$  は固体に対する一種の特性温度である。

かくして最後に

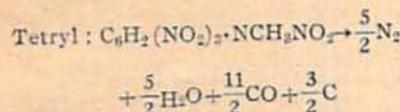
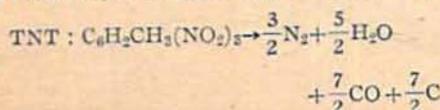
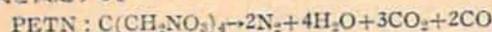
$$E = N \left[ \frac{3}{n} pv + \left( 3 - \frac{6}{n} + \varphi + \frac{6N^*}{N} \right) \frac{kT}{2} \right] + \frac{1}{2} N^* \kappa p^2 - \theta^* \dots\dots\dots (3.3)$$

ここに

$$q = \frac{k}{2}(N\theta + N\theta^*)$$

TNT 又は Tetryl から生ずる炭素 (固体) に対しては  $\beta$ -graphite に対する Wagman 等の値から  $v = 9.1 \text{ \AA}^2$ ,  $\theta = 3000^\circ \text{K}$  に採る。

次節に於いて PETN, TNT, 及び Tetryl についての計算例を示すが, その場合, 我々は次の分解方程式を仮定する。



この時の  $N$ ,  $Nv$ ,  $\rho + 6N/N$ ,  $Q$  及び  $q$  の値は表 4 に示した数値となる,  $Q$  は反応熱である。

表 4

	PETN	TNT	Tetryl
分子量	316	227	287
$N \times 10^{-23}$	2.09	1.98	2.20
$Nv$	0	0.084	0.028
$\rho + 6N/N$	7.0	8.1	5.7
$q$ (cal/g)	160	160	130
$Q$ (cal/g)	1450	960	1010

分解方程式は元来ここに提出した状態方程式を用いて各種の気体反応平衡を考慮すべきであるが, その計算は極めて複雑であり実験的検証も困難なので, ここでは最も簡単な生成物組成になる様な分解様式を選んだ; PETN はこれで問題は少ないが, TNT 等の固体炭素が出る場合にはこの分解式をすべての密度範囲に適用するには少し無理がある。分解方程式が変ると表 4 の各数値に若干の異動が生ずる。異なる分解方程式を用いたい時は表 4 の値を計算し直せば良い。

さて (2.4) と (2.8) 即ち

$$kT/pv = f(x), \quad x = (\lambda/pv)^{2/n} v^{-1} \dots \dots \dots (3.4)$$

を用い, 又

$$F(x) \equiv \frac{1}{2} \left( 3 - \frac{5}{n} + \rho + \frac{6N}{N} \right) f(x) \dots \dots \dots (3.5)$$

とおくと, 内部エネルギーを  $p$  と  $v$  を用いて表現しうる:

$$E = Npv \left[ \frac{3}{n} + F(x) \right] + \frac{1}{2} Nv k p^2 - q \dots \dots \dots (3.6)$$

この式を次の計算に用いる。

#### § 4 平面爆轟波の特徴数

上述した方程式と内部エネルギーの表現を用い, 平面定

常爆轟波を取扱う。

$V_0$  を分解前の火薬 1g の容積,  $Q$  を 1g の火薬が爆発した時に遊離される反応熱,  $p_0$  を反応前の圧力としよう。

すると, 反応完結後の圧力  $p$  及び比容積  $V$  は次の Rankine-Hugoniot 条件を満足せねばならぬ。

$$\frac{1}{2}(p+p_0)(V_0-V) = E - Q \dots \dots \dots (4.1)$$

ここに  $E$  は生成物 1g 当りの内部エネルギーを示し, 固体火薬の反応前の内部エネルギーは生成物の夫に比し無視しうるものとする。  $E$  が  $p$  と  $V$  の函数として知られておれば, (4.1) 式は  $V-p$  面に於いて Rankine-Hugoniot 曲線と呼ばれる曲線を与える。

$p$  及び  $V$  は (4.1) 式と今一つの補足条件

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p-p_0}{V_0-V} \dots \dots \dots (4.2)$$

とよつて決められる; (4.2) は Chapman-Jouguet 条件と呼ばれるもので安定爆速を“理論的に可能な最小爆速”として与えるものである。

かくして決定された  $p$  と  $V$  を用いて, 爆速  $D$ , 爆轟波面直後の気体流速  $W$  は次の関係から得られる。

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{(p-p_0)V_0}{D^2} = \frac{W}{D} \dots \dots \dots (4.3)$$

(4.1) 及び (4.3) 式は衝撃波伝播に対して質量, 運動量及びエネルギーの保存則から導かれるものであることを附記しておこう。

以下大気圧  $p_0$  を  $p$  に対し無視することにする。

我々の分子理論の一つの特徴は分解方程式を固定することにすれば, すべてのこれらの計算がすらすら選ぶということである。

(3.2) と (3.6) を (4.1) 式に代入して

$$\frac{1}{2} p (V_0 - Nv) = Npv \left[ \frac{1}{2} + \frac{3}{n} + F(x) \right] - (Q + q) \dots \dots \dots (4.4)$$

一方 Chapman-Jouguet 条件 (4.2) は次の形になる。

$$\frac{1}{2} (V_0 - Nv) = Nv \left[ \frac{1}{2} + \frac{3}{n} + F(x) - \frac{3}{n} x F'(x) \right] - (V_0 - V) \frac{\partial}{\partial V} \left[ Nv \left[ \frac{1}{2} + \frac{3}{n} + F(x) \right] \right]$$

(3.2) 式から

$$(V_0 - V) \frac{\partial}{\partial V} = (V_0 - Nv - Nv) \frac{1}{Nv} \frac{\partial}{\partial v}$$

が得られるから, これと (4.2) から  $C-J$  条件式は

$$\frac{1}{2} (V_0 - Nv) \left[ F(x) + \left( 1 + \frac{3}{n} \right) G(x) \right] = Nv \left[ F(x) + \left( \frac{1}{2} + \frac{3}{n} \right) G(x) \right] \dots \dots \dots (4.5)$$

ここに

$$G(x) = 1 - x F'(x)$$

これで特徴数計算の基礎は出来た。我々は状態方程式 (2.11) で与えられる  $f(x)$  を用い、(4.4) 及び (4.5) から  $(V_0 - Nv)/Nv$ ,  $Npv/(Q+g)$  及び  $NkT/(Q+g)$  の値を  $x$  の函数として知ることが出来る。

さて  $x$  は火薬の初の密度  $1/V_0$  と次の関係で結ばれている。

$$\begin{aligned} x &\equiv \frac{N}{V_0 - Nv} \left( \frac{N\lambda}{Q+g} \right)^{3/n} \\ &= \frac{Nv}{V_0 - Nv} \left( \frac{Npv}{Q+g} \right)^{3/n} \cdot x \end{aligned}$$

従つて、 $(V_0 - Nv)/Nv$ ,  $Npv/(Q+g)$  及び  $NkT/(Q+g)$  の値は  $x$  の代りに、火薬の密度に関係した  $x$  の函数として与えることが出来る。

又  $D$  は (4.3) より、

$$D = V_0 (V_0 - Nv - Nv + Nv \kappa p)^{-1/2} \cdot p^{1/2}$$

従つて

$$\begin{aligned} \left( \frac{V_0 - Nv}{V_0} \right) \frac{D}{\sqrt{Q+g}} &= \frac{V_0 - Nv}{Nv} \left( \frac{Npv}{Q} \right)^{1/2} \cdot \\ &\left( \frac{V_0 - Nv}{Nv} - 1 + \frac{Nv}{Nv} \kappa p \right)^{-1/2} \dots \dots \dots (4.6) \end{aligned}$$

の関係が成立つ、固体生成物のない時は  $N=0$  で上式により  $D/\sqrt{Q+g}$  も又  $x$  の函数として容易に導き得ることは明かである。

固体の出る時は

$$\frac{Nv}{Nv} \kappa p = K \cdot \frac{Npv}{Q+g} \left( \frac{V_0 - Nv}{Nv} \cdot \xi \right)^2$$

ここで

$$K \equiv \frac{Nv}{N} \left( \frac{Q}{N\lambda} \right)^{6/n} \cdot \frac{Q}{N} \dots \dots \dots (4.7)$$

とおくと、 $K$  の各値に対し  $\left( \frac{V_0 - Nv}{V_0} \right) \frac{D}{\sqrt{Q+g}}$  を  $x$  の函数として描くことが出来る。

( $n=9$ ,  $i=8$  の場合に就いてのこれらの計算の一例を附表1に示しておく)。

即ちもし、 $N$ ,  $Nv$ ,  $\rho + 6 \frac{Nv}{N}$ ,  $q$ ,  $Q$ ,  $n$ ,  $\lambda$  及び固体の生成する時の  $\kappa$  の各値が既知であれば、我々は先ず  $p$ ,  $v$  及び  $T$  を、それから  $V$ ,  $D$  及び  $W$  の各値を火薬の密度の函数として見出すことが出来る。かくして爆轟特徴数の絶対計算が可能であるが、不幸にして現在はまだ  $n$ ,  $\lambda$ ,  $\kappa$ , 等の値を予め与えうる段階には至っていない。従つてここでは爆轟実測値に基いて逆にこれらの分子定数に関する知識を探ることになる。多数の正確な測定が行われ、この分子定数に関する知識が確定すれば、その時に絶対計算は可能となる。

図3は  $N=0$ ,  $\rho=7$  の場合に就いて(これは PETN の場合に当る)  $x$  に対する  $NkT/(Q+g)$  及び  $D/(Q+g)^{1/2}$  の値を示している。

火薬の最初の密度が増すにつれて、即ち  $x$  が増すにつれて、爆速  $D$  は増加するが爆発温度  $T$  は逆に低下

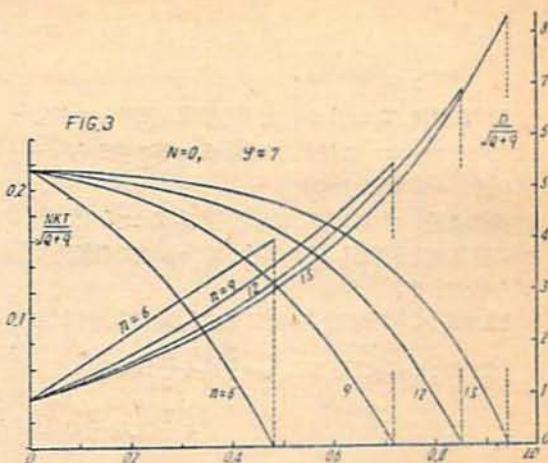


図 3

して行くことは注目すべきである。即ち、爆発ガスの密度が次になる程、より大のエネルギーが分子間斥力ポテンシャルとして蓄積される為である。

但しこの蓄積された斥力ポテンシャルは、膨脹に際して遊離され、その際膨脹による外部仕事が少ない時には気体の温度を上げる役目をするであろう。

次に図3で注目すべきことは一定の  $n$  に対し爆速  $D$  の高極限が存在することである。そしてこの極限で  $T=0$  になる。勿論この水力学的理論では反応は波面通過後完結するものと仮定しているが、理論的にはこの極限で絶対零度になることを意味する。実際にはここに至る迄に波面温度の低下の為爆轟波が不安定になるであろう。

## §5 計算例

表4に与えた数値を用いると、もし  $n$ ,  $\lambda$ , 及び  $\kappa$  が分れば  $p$ ,  $V$ ,  $T$  及び  $D$  を計算出来る; 又逆に  $D$  の実測値を利用すると  $n$ ,  $\lambda$ , 及び  $\kappa$  を決めることが出来る。表5に  $D$  の実測値を掲げる。

表5  $D$  の測定値 (m/sec) (Kistiakowsky)

$1/V_0$	PETN	TNT	Tetryl
0.8	4760	4170	4710
1.0	5550	4850	5400
1.2	6500	5550	6100
1.4	7100	6260	6800
1.6	7900	6960	7500

i) PETN:

$n$  の種々の値に対する  $x: D/\sqrt{Q+g}$  の理論曲線と  $1/V_0: D$  の実測曲線(表5)を比較し最も良く合う様に固定すると  $(Q+g)$  が得られ又  $\lambda$  が分る; その結果は次の如くである。

$$n=15 \text{ の時 } Q=1750 \text{ cal/g, } \lambda^{1/15}=2.52 \text{ \AA} (eV)^{1/15};$$

$$n=12 \quad Q=1700 \text{ cal/g, } \lambda^{1/12}=2.51 \text{ \AA} (eV)^{1/12};$$

$n=9$   $Q=1400\text{cal/g}$ ,  $\lambda^{1/9}=2.50\text{\AA}(eV)^{1/9}$ ;

$n=6$   $Q$  及び  $\lambda$  決定不能

( $n=6$  の場合には  $Q$  と  $\lambda$  をいかにえらんでも理論値と実測値は合わない)。

一方、先に記した PETN の分解方程式から知られる  $Q$  の値は  $1450\text{cal/g}$  であるから、 $n=9$  の場合が最も良いことになる、従つて  $\lambda^{1/9}=2.50\text{\AA}(eV)^{1/9}$  となる。以下  $n=9$  を採り計算した  $D, W, T$  及び  $p$  値を図 4, 5 及び 6 に示した。

ii) TNT: PETN に対し  $n=9$  が適当であつたから、TNT に対しても  $n=9$  を採用しよう。 $n$  という定数は本来すべての単一分子にほぼ共通であるべきものだからである。さてこの場合には実測爆速曲線を  $\kappa$

の適当に仮定された値に基いた  $(1 - \frac{N_p}{V_0}) \frac{D}{\sqrt{Q+q}}$  曲

表 6 TNT の特徴数

	最初の密度 $1/V_0(\text{g/cc})$	$1/V(\text{g/cc})$	$T(^{\circ}\text{K})$	$p(\text{kg/cm}^2)$	$D(\text{m/s})$ calcd	$D(\text{m/s})$ obsvd	$W(\text{m/s})$
Blinkley-Wilson	1.46	1.86	3200	140,000	6640	6470	1430
木原—疋田	1.46	1.90	2210	156,000	6450	6470	1550

iii) Tetryl: この場合  $n=9$ ,  $\kappa=2.1 \times 10^{-6}\text{bar}^{-1}$  として同様に実測値を理論値と合せ、 $\lambda^{1/9}=2.43\text{\AA}(eV)^{1/9}$  を得た。

Tetryl の  $D, W, T$  及び  $p$  も同じく図 4, 5 及び 6 に示した。

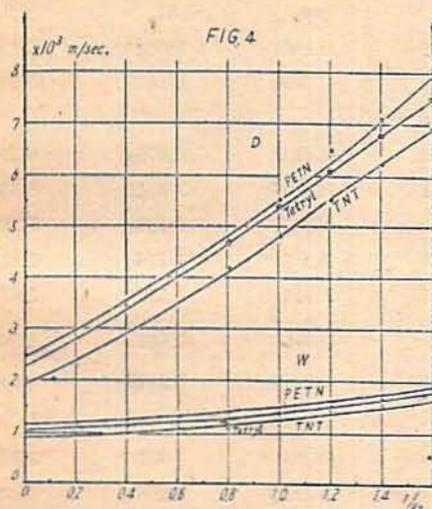


図 4

iv) NG: ニトログリセリンの場合は密度を变化させることの困難な為爆速と密度の曲線がないので PETN の様な計算は出来ぬ。

そこで  $1/V_0=1.6$  で  $D=7700\text{m/sec}$ ,  
分解式

線と一致させることにより、 $\lambda$  の値をうる。

曲線あてはめの結果、 $\kappa=2.1 \times 10^{-6}\text{bar}^{-1}$  が良く実測と合い、その時  $\lambda^{1/9}=2.38\text{\AA}(eV)^{1/9}$  を得た。

因に、室温で  $100 \leq p \leq 500$  bar における  $\beta$ -graphite に対する体積圧縮率は  $3.0 \times 10^{-6}\text{bar}^{-1}$  (Int. Nat. Crit. Tables) であり、ここに得た  $\kappa$  の値はかなり合理的であろう。この  $\kappa$  の値によれば爆轟生成物中の炭素は 25 万気圧の時約半分に圧縮されることになる。

TNT の  $D, W, T$  及び  $p$  の値は図 4, 5 及び 6 に示してある。

尚 Blinkley-Wilson の状態式に基く TNT の計算結果の例を我々の値と比較したものを表 6 に示す。

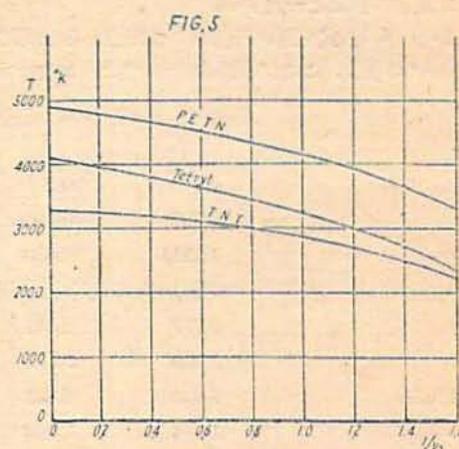
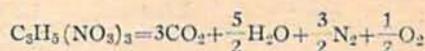


図 5



$$Q=1570\text{cal/g}, \quad \varphi - \theta/T = 7.64 - 4780/T$$

$$q=156, \quad N=1.98 \times 10^{22},$$

$$n=9$$

として  $\lambda$  を求めると  $\lambda^{1/9}=2.52\text{\AA}(eV)^{1/9}$

及び  $T=4120^{\circ}\text{K}$  を得る。

## § 6 考 察

NG や PETN の生成ガスの  $\lambda$  が TNT, Tetryl の夫よりも大きいということは、 $\text{CO}_2$  分子の有効直径が  $\text{N}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$  等に比し大きい所から見て合理的で

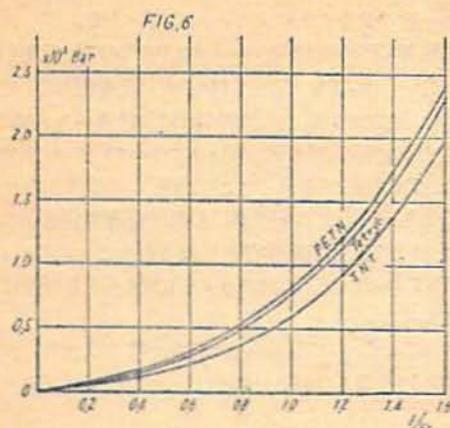


図 6

ある。

余り高くない温度下での気体の圧縮率測定値から導かれる第2, 第3ヴィリアル係数は Lennard-Jones 型の分子間ポテンシャル模型

$$U(r) = \lambda r^{-9} - \mu r^{-6} \dots \dots \dots (6.1)$$

で良く説明される。これは高温では  $U(r) \approx \lambda r^{-9}$  になり、本報告の仮定と一致する。

しかし (6.1) 式を用い圧縮率の測定値から決定された  $\lambda^{1/3}$  の値は、ここに得られた  $\lambda^{1/3}$  よりかなり大

きい。

即ち A,  $N_2$  及び  $CH_4$  に対し  $\lambda^{1/3} = 2.56, 2.72, 2.93 \text{ \AA} (eV)^{1/3}$  である。

この不一致がどこから来るか、今の説明かでないがそれに対して次の諸項の内何れかか原因あるものと考えられる。

- (イ) a) 複雑な混合気体である爆発ガスを平均的な単一気体として扱ったこと。
- b) 引力項を無視した我々の逆べきポテンシャル模型に若干の誤差があること。
- c) Lennard-Jones の模型 (6.1) が適当でないこと。

ロ) 分解方程式及び反応熱  $Q$  を密度によらず一定としたこと。

PETN の場合は実際より密度によらぬものと思われるのでこの仮定の為の影響は少い。

ハ) 爆速の実測値が実際の安定爆速を与えていないかも知れぬこと。

ニ) 平面爆轟波の理論と実際の火薬類の爆轟との間に差異が存在すること。

これらは何れも将来に課された課題である。

本研究の一部は文部省科学研究費によるものであることを記し謝意を表する。

附表1  $n=9, i=8$  の場合の特徴数基本パラメータの計算例

$n=9$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45	0.5
$f(x)$	0.7309	0.4996	0.3097	0.1569	0.0923	0.0344
$-xf'(x)$	0.2515	0.4206	0.5110	0.5459	0.5499	0.5484
$i=8$	$F(x) = 5.1667f(x), G(x) = 1 + 5.1667(-xf'(x))$					
$F(x)$	3.777	2.581	1.6001	0.8107	0.4769	0.1777
$G(x)$	2.300	3.173	3.6401	3.8205	3.8412	3.833
$F + 1.333G$	6.843	6.811	6.452	5.905	5.598	5.288
$(V_0 - N^*)/N^*$	1.664	1.534	1.436	1.353	1.314	1.275
$N^*v/(Q+q)$	0.2647	0.3778	0.5831	1.034	1.531	2.677
$\frac{V_0 - N^*}{V_0} \frac{D}{\sqrt{Q+q}}$	1.051	1.290	1.661	2.316	2.901	3.978
$\xi$	0.0386	0.0942	0.1745	0.2989	0.3948	0.5445
$\frac{1}{r} \left( \frac{N}{Q} \right)^{6/n}$	-	0.0079	0.0328	0.1691	0.4120	1.290
$K=0.1$	-	-	-	2.253	2.727	3.282
$K=0.12$	-	-	1.653	2.252	2.696	3.182
$K=0.15$	-	-	-	-	2.652	3.048
$N^*T/(Q+q)$	0.1935	0.1887	0.1806	0.1622	0.1413	0.0921

## 文 献

1) 例えば Courant, Friedrichs "Supersonic Flow and Shock Waves" (1948) に詳しい。

2) R. Becker, Z. Elektrochemie 23 40, 304 (1917)

3) A. Schmidt, Z. Schiess und Spreng. (1935), (1936)

- 4) T. Kihara, J. Phys. Soc. Japan 6 184 (1951)  
 5) J. E. Lennard-Jones and A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. A 107, 636 (1925)  
 6) T. Kihara and S. Koba, J. Phys. Soc. Japan 7 (1952)  
 7) J. G. Kirkwood, E. K. Mann, B. J. Alder, J. Chem. Phys. 18 1040 (1950)  
 8) R. J. Buehler, R. H. Wentorf, Jr., J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss J. Chem. Phys. 19 61 (1951)  
 9) G. B. Kistiakowky, Explosions (Encyclopedia of Chemical Technology vol. 5 p. 948 (1950)  
 10) 本論文の内容は第4回国際燃焼シンポジウム(ボストン 1952)に提出した。

## Molecular Theory of Detonation

By Taro Kihara and Tsutomu Hikita

By means of the intermolecular potential  $U(r) = \lambda r^{-n}$  ( $\lambda > 0, n > 3$ ), a theoretical equation of state of high temperature gases under the whole region of pressures has been introduced.

$$\frac{kT}{pv} = \frac{1 - \alpha x}{1 + \alpha x + bx^2 + cx^3}$$

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

The application of this equation of state to detonation phenomena has also been treated. Under the assumption of fixed decomposition equation, the density variation of detonation velocity for PETN, TNT and Tetryl has well been explained in the case of  $n=9$ , and information about the value of  $\lambda$  has been obtained.

(Department of Physics and Department of Applied Chemistry, University of Tokyo)

## 資源技術試験所保土ヶ谷実験所 新設爆発試験坑道設計概要

(昭和27年5月6日受理)

爆発試験坑道設計委員会

山 家 信 次

## 目 次

第1章 経過, 第2章 設計方針及構造説明, 第3章 計画に必要な基礎計算, 第4章 強度計算, 第5章 仕様書, 附図1 瓦新爆発試験坑道組立図, 附図2 同安全弁詳細図

## 第1章 経 過

通商産業省工業技術庁資源技術試験所(旧鉱業技術試験所)に於ては横浜市保土ヶ谷区仏向町保土ヶ谷実験所に爆発試験坑道を設置するに当りこれが設計を炭鉱火薬懇談会に諮問されたので同会では別に爆発試験坑道設計委員会〔委員名: 山本祐徳(東大) 下村彌太

郎(東大) 伊木正二(東大) 中野実(早大) 多田四郎(鉱技試験所) 佐野初雄(石炭協会) 津村信二(三井) 関亨(三菱) 増田三郎(北海道炭鉄) 千藤三千造(日化協) 南坊平造(日化) 山家信次(カーレット)〕を作つて審議した, 審議は25年7月4日及19日の二回に亘つて行はれた, その経過は次の通りである。

外国(主として米, 英, 仏, 日, 独)に於ける爆発試験坑道に関しては佐野秀之助先生, 長谷川次郎氏及筆者の見学報告がある。表1は直方支所の試験坑道と山本祐徳氏の炭鉄爆薬研究会での報告とを比較したものである。

本表で見ると直方試験坑道は爆発室の直径を最初米