

分子間ポテンシャルモデルによる爆轟特性の研究

II. 固体生成物を生じない爆薬の爆轟特性

田中克己*

改良された木原一疋田式を用いて、液体オゾンと液体酸素混合物、液体酸化窒素やテトラニトロメタンのような固体生成物を生じない爆薬の爆轟特性を計算し、その結果実測値とよい一致を得る事ができた。

1. 緒言

前報¹⁾で得られた状態式

$$PV/RT = (1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + ex^5)/(1 - ax) \\ = F(x)$$

$$x \equiv \left(\frac{\lambda}{PV}\right)^{3/n} V^{-1} \quad (1)$$

$$\lambda^{3/n} = \sum_{i=1}^N \lambda_i^{3/n} X_i$$

とこれより導かれるエントロピーと化学ポテンシャル式

$$\frac{S}{R} = \frac{S^0}{R} - \int_{x^0}^x \frac{F}{x} dx \quad (2)$$

$$S^0 = \sum_i^n X_i (S_i^0) - R \sum_i^n X_i \ln X_i$$

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{G_i^0}{RT} + \ln X_i + \frac{3}{n} (F - 1) + F + (F - 1) \left(\frac{\lambda_i^{3/n}}{\lambda^{3/n}} - 1 \right) + \int_{x^0}^x \frac{F}{x} dx \quad (3)$$

を用いて、Rankine-Hugoniot式

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2} (P_H + P_0) (V_0 - V) \quad (4)$$

とChapman-Jouget理論により爆薬の爆轟特性を求めることができる。多くの爆薬の炭素等の固体生成物を生じる可能性のある元素を含むのでここでは液体オゾンのような固体生成物が生じないものについて爆轟特性の計算を行い、前報で得られた状態とその定数の妥当性を検討する。

尚、変数等については前報で記載されたものと同じである。

2. 爆薬の爆轟特性

前報で求められた状態式を用いて実際の爆薬又は爆轟性物質に適用してみる。計算においてはChapman-Jouget理論、つまり「安定爆轟速度を理論的に可能な最小爆速として与える」という条件を用いる。この時爆轟速度Dは

$$D = V_0 \sqrt{(P - P_0)/(V_0 - V)} \quad (5)$$

で与えられる。又爆轟生成物の組成は(3)式で与えられた化学ポテンシャル式を用いて平衡条件

$$\sum_i \mu_i dX_i = 0 \quad (6)$$

昭和57年1月26日受理

*化学技術研究所保安環境化学部第二課
〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1
TEL 0298-54-4789

となるようにして求めた。また、標準状態は1気圧298.15Kとして前報で述べた Gordon らの熱力学定数を用いた。以上の(1)~(6)式を用いて固体生成物を生じない爆薬の爆轟特性を解析した。本報では爆轟生成物は前報の H_2O , H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , CO , H , NO , OH , CH_3 の11種類である。これらの λ_i は前報の Table 1 に示されているものである。

2.1 液体オゾン/酸素混合物 (Liq. O_3/O_2) (O-系)

液体オゾンは酸素原子のみからなる最も単純な爆轟性物質であり危険なため現在製造市販はされていない。液体オゾン又はそれと液体酸素の混合物の爆轟特性は Fickett²⁾ により測定されている。液体オゾンは融点 $-193^\circ C$, 沸点 $-112^\circ C$ で融点における密度は $1.57 g/cm^3$, 生成熱は気体で $34.14 kcal/mole$ である。液体酸素は融点 $-219^\circ C$, 沸点 $-183^\circ C$ で、沸点における密度は $1.14 g/cm^3$, 生成熱は液体において $-1.413 kcal/mole$ である。Fickett の実験方法は不明であるが O_3/O_2 の混合物の密度はオゾンの密度を $1.55 g/cm^3$, 酸素の密度を $1 g/cm^3$ 程度として体積混合率より求めた密度に近い。計算値は爆速については Fig. 1 に示すように実験値とよく合致する。爆圧は実測値が不明のため比較で

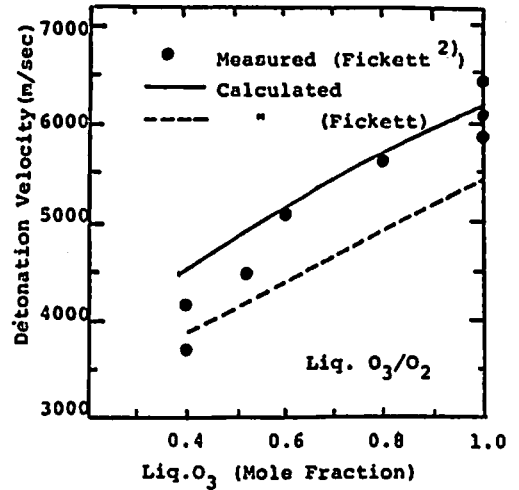


Fig. 1 Detonation velocity of liquid ozone-oxygen mixtures.

きないが $60 \sim 145 kbar$ で Fickett の結果より 50% 程度高くなる。一方、計算によって求められた爆轟温度は Table 1 に示すように $1500 \sim 2700 K$ で Fickett の $1,800$

Table 1 Calculated detonation properties of liquid O_3/O_2 .

ρ_0 ; initial density, E_0 ; initial energy, D ; detonation velocity, W ; mass velocity, P_{CJ} ; C-J detonation pressure, v_{CJ} ; specific volume, T_{CJ} ; C-J temperature, S_{CJ} ; C-J entropy, ΔE ; $E_{CJ} - E_0$, γ ; $P_{CJ} = \rho_0 D^2 / (\gamma + 1)$, ΔQ ; heat of detonation calculated from C-J composition, \bar{X} ; number of total moles,

a) experimental (Fickett²⁾)

b) calculated by Fickett²⁾

	Liq. O_3/O_2 (mole/mole)			Liq. O_3
	0.4/0.6	0.6/0.4	0.8/0.2	
ρ_0 (g/cm^3)	1.258 ^{a)}	1.344 ^{a)}	1.441 ^{a)}	1.554 ^{a)}
E_0 (Kcal/mole)	12.81	19.92	27.24	34.14
Mol. Wt (g)	38.399	41.598	44.798	47.998
O	2.4000	2.6000	2.8000	3.0000
C-J values				
D (m/sec)	4532.1 (4000) ^{a)}	5123.6 (5050) ^{a)}	5657.9 (5600) ^{a)}	6166.6 (6100) ^{a)}
W (m/sec)	1136.5	1319.4	1401.8	1528.8
P_{CJ} (kbar)	64.8 (44.6) ^{b)}	90.9 (64.4) ^{b)}	114.3 (85.9) ^{b)}	146.5 (111.3) ^{b)}
v_{CJ} (cm^3/g)	0.59559	0.55245	0.52202	0.48396
T_{CJ} ($^\circ K$)	1508.7 (1812) ^{b)}	2053.2 (2370) ^{b)}	2448.2 (2805) ^{b)}	2724.6 (3142) ^{b)}
S_{CJ} (cal/deg mole)	42.87	44.91	46.07	46.62
ΔE (cal/g)	154.32	208.07	234.84	279.31
γ	2.988	2.883	3.036	3.034
ΔQ (cal/g)	333.6	478.9	608.1	711.3
\bar{X} (mole)	1.2000	1.3000	1.4000	1.5000

Table 2 Calculated detonation properties of liquid methane/oxygen mixtures.

a) experimental (Grosse⁴⁾), b) assumed, c) calculated results of Hikita et al³⁾, d) values in parentheses are Hikita³⁾ and O atom is neglected in our calculations.

	Liq. CH ₄ /O ₂ (mole/mole)				
	0.5/0.5	0.4/0.6	stoichio	0.2/0.8	0.2/0.8
ρ_0	0.650 ^{a)}	0.710 ^{a)}	0.760 ^{a)}	0.980 ^{a)}	0.840 ^{b)}
E_0	-10.71	-8.85	-7.61	-5.13	-5.13
Mol. Wt.	24.021	25.616	26.680	28.803	28.808
C	0.5000	0.4000	0.3333	0.2000	0.2000
H	2.0000	1.6000	1.3333	0.8000	0.8000
O	1.0000	1.2000	1.3333	1.6000	0.6000
C-J Values					
D	5475.0 (4615) ^{a)}	5599.8 (5110) ^{a)}	5375.5 (5210) ^{a)}	5296.8 (3325) ^{a)}	4819.5
W	1705.2	1641.2	1591.6	1463.2	1250.2
P_{CJ}	60.7 (59.0) ^{c)}	65.3 (65.3) ^{c)}	65.0 (65.1)	76.0 (70.5) ^{c)}	50.6
v_{CJ}	1.05932	0.99566	0.92622	0.73853	0.88166
T_{CJ}	3569.2 (3253) ^{a)}	4634.5 (4638) ^{c)}	5229.7 (5146) ^{c)}	3973.2 (4037) ^{c)}	4007.0
S_{CJ}	50.08	54.35	59.92	56.15	56.70
ΔE	347.45	321.90	302.71	255.85	186.79
r	2.211	2.412	2.377	2.620	2.855
dQ	1569.8	1787.1	2017.0	1238.0	1226.4
X	1.4206	1.2073	1.0623	1.0076	1.0100
Detonation Products (mole %)^{d)}					
H ₂ O	43.5882 (34.6)	55.3233 (53.4)	58.6780 (55.4)	38.4569 (38.5)	38.0462
H ₂	21.0855 (32.1)	10.1836 (11.9)	1.4965 (2.45)	0.0393 (0.07)	0.0657
O ₂	0.0001 (0.)	0.0203 (0.03)	3.2757 (3.57)	39.2476 (39.2)	39.0920
CO ₂	3.3141 (3.42)	9.9654 (11.4)	23.9587 (22.3)	19.5874 (19.5)	19.4112
CO	20.1147 (25.2)	23.1230 (21.7)	7.4210 (8.51)	0.2626 (0.30)	0.3925
H	0.0854 (0.05)	0.3626 (0.41)	0.2156 (0.35)	0.0070 (0.01)	0.0126
OH	0.0504 (0.)	0.9784 (1.18)	4.9545 (7.08)	2.3991 (2.16)	2.9797
CH ₄	2.8198	0.0434	0.0001	0.0001	0.0001
C(s)	8.9421 (4.622)	0.0 (0.)	0.0 (0.)	0.0 (0.)	0.0

~3150Kと比べて低くなっている。

2.2 液体メタン/酸素混合物 (Liq. CH₄/O₂) (C-H-O系)

液体酸素を炭素等の可燃剤と混合した場合爆轟する事は事故等でも知られており液体酸素爆薬として炭鉱等で使用されてきた。液体メタンと液体酸素の混合物も爆轟を起こす事ができる。液体メタンは融点 -184℃、沸点-164℃で沸点における密度は0.415g/cm³、生成熱は気体(25℃)で-17.9kcal/moleである。疋田ら³⁾は熱化学平衡を考慮した Liq. CH₄/O₂の爆轟特性計算を行っているが彼らは液体メタンの生成熱を

-17.2kcal/moleとしている。Liq. CH₄/O₂の実験例としては Grosse⁴⁾と Fickett²⁾による Liq. CH₄/O₂のモル比を0.2から0.5まで変えた場合の爆速についての報告がある。爆速とモル比の関係を実測値及び疋田らの計算結果とともに Fig. 2に示した。実験では化学量論比の組成の混合物の爆速が高くなり化学量論比からはずれたところでは爆速は低下している。計算では化学量論比より Liq. O₂が少ないところに最大爆速があるような結果が得られた。*)一方疋田らの解離平衡を

*) 固体炭素の生成も考慮して計算した。使用した固体炭素の状態式については次報で報告する。

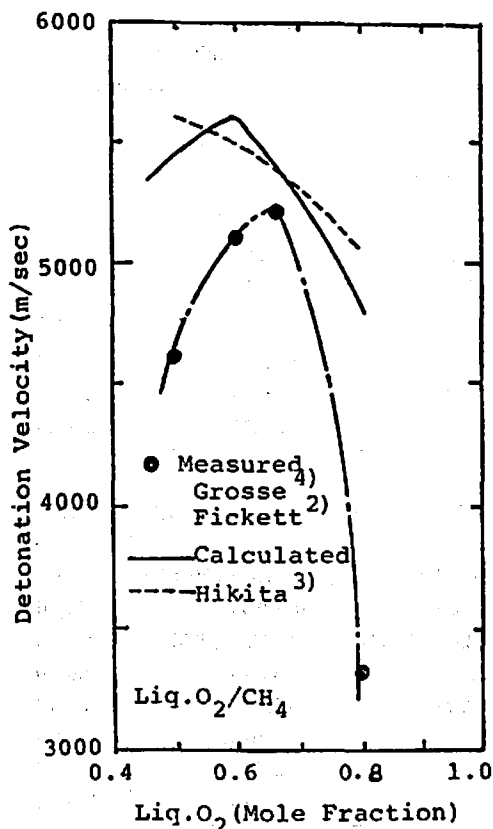


Fig. 2 Detonation velocity of liquid methane-oxygen mixtures. The stoichiometric ratio, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1/2$

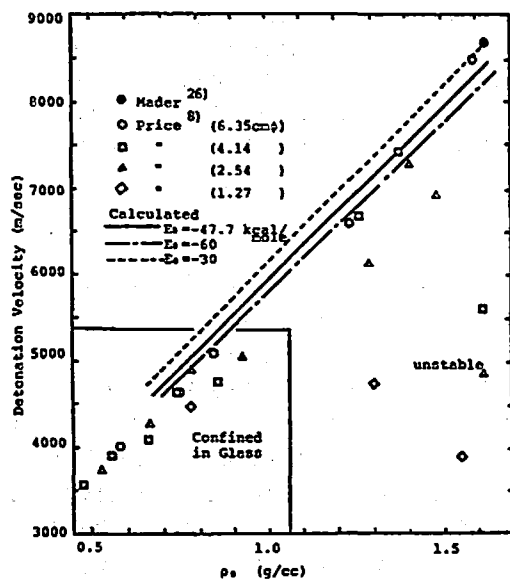


Fig. 3 Detonation velocity of hydrazine nitrate.

考慮した計算では Liq. O_2 が増すにつれて爆速が低下している。爆轟生成物の組成は足田らの計算と比べた場合、どちらも概略図である。又、足田らは爆轟生成物の組成について酸素バランスが正の場合には CO_2 と H_2O のみを考慮し、酸素バランスが負の場合には H_2O と CO (又は C) のみを考慮して計算を行っている。この場合は我々の計算した結果と同じように爆速と液体酸素濃度の関係に最大値が存在する。したがって足田らの熱化学平衡を考慮した計算と我々の計算が異なるのは状態式の定数と斥力係数の違いによるものと考えられる。Fickett らの熱化学平衡を考慮した計算でも我々の計算と同じように爆速に最大値が存在している。尚 Grosse の実験において液体メタンと液体酸素のモル比が 0.0/0.2 の場合の密度が 0.98g/cm^3 となっているがこれは他のモル比の場合から類推するとこの場合だけ密度がやや高くなっているように思われる。そのため $\text{Liq. CH}_4/\text{O}_2$ 0.8/0.2 に場合については初期密度を 0.84g/cm^3 と推定した場合も計算して Table 2 に示じた。しかしそれでもなお実験で得られた爆速よりかな

Table 3 Calculated detonation properties of liquid NO.
a) experimental (Ramsay¹¹)

Liq. NO	
Explosive	
ρ_0	1.300
E_0	17.00
Mol. Wt.	30.006
N	1.0000
O	1.0000
C-J Properties	
D	5639.4 (5620 ± 70) ¹⁰
W	1400.7
P_{CJ}	102.7 (100 ± 15) ¹⁰
v_{CJ}	0.57817
T_{CJ}	2151.0
S_{CJ}	44.73
ΔE	234.47
γ	3.026
ΔQ	552.2
X	1.0000
Detonation Products (mole %)	
N_2	49.0025
O_2	49.0027
NO	1.9949

Table 4 Calculated detonation properties of hydrazine nitrate/hydrazine hydrate. a) experimental (Kusakabe et al¹⁰⁾)

	Hydrazine Nitrate/Hydrazine Hydrate (wt.)					Ammonium Nitrate
	55/45	60/40	65/35	75/25	80/20	
Explosives						
ρ_0	1.267 ^{a)}	1.293 ^{a)}	1.325 ^{a)}	1.387 ^{a)}	1.421 ^{a)}	1.050
E_0	-50.00	-45.00	-40.00	-30.00	-25.00	-84.56
MMol. Wt.	100.030	100.022	100.014	99.997	99.989	80.043
H	8.2917	7.9546	7.6175	6.9432	6.6061	4.0000
N	3.5350	3.4927	3.4505	3.3659	3.3237	2.0000
O	2.6350	2.6927	2.7505	2.8659	2.9237	3.0000
C-J values						
D	7810.0 (7793) ^{a)}	7939.8 (7952) ^{a)}	8089.0 (8058) ^{a)}	8363.3 (8339) ^{a)}	8505.0 (8492) ^{a)}	4968.6 (4500) ^{b)}
W	1973.5	1987.6	2010.7	2100.3	2162.6	1227.3
P_{CJ}	195.2	204.1	215.5	243.6	261.4	64.0
v_{CJ}	0.58992	0.57979	0.56720	0.53992	0.52468	0.71713
T_{CJ}	2151.6	2292.2	2435.7	2766.1	2949.6	1221.8
S_{CJ}	45.41	45.77	46.09	46.72	47.00	40.65
ΔE	465.41	472.12	483.14	527.16	558.88	180.01
γ	2.958	2.995	3.023	2.982	2.933	3.048
ΔQ	1124.8	1191.4	1258.5	1394.0	1462.5	387.5
X	4.9818	4.9460	4.9048	4.8119	4.7582	3.5000
Detonation Products (mole %)						
H ₂ O	52.8932	54.4437	56.0774	59.5589	61.4420	57.1436
H ₂	2.2785	2.3849	2.3336	1.9023	1.4551	0.0000
O ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	14.2753
N ₂	26.1297	27.4469	28.7603	31.4136	32.7520	28.5617
NO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0010	0.0194
H	0.0000	0.0001	0.0002	0.0006	0.0010	0.0000
OH	0.0000	0.0001	0.0001	0.0009	0.0023	0.0000
NH ₃	8.6985	15.7244	12.8284	7.1234	4.3466	0.0000

り高い結果を与えている。

2.3 液体一酸化窒素 (Liq. NO) (N-O)

液体酸化窒素 (Liq. NO と略す) は "Magic liquid" と称され ^{14}N と ^{15}N を蒸留により分離するために利用されているが、その過程で爆発事故が起きたため注目されるようになった。Liq. NO の爆轟特性は Ramsay⁵⁾, Miller⁶⁾, Ribovich⁷⁾ らにより調べられておりステンレス管では 3mm 径でも伝爆する。液体 NO は融点 -161°C 、沸点 -151°C 、密度 $1.29 \sim 1.30\text{g/cm}^3$ のものである。

計算では爆轟生成物を N_2 , O_2 , NO としたがほとんどが N_2 と O_2 である。結果は Table 3 に示すように実験結果とよく一致する。

4.3 硝酸ヒドラジン及び抱水ヒドラジン混合液と硝酸アンモニウム (H-N-O 系)

硝酸ヒドラジン ($\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$; HN) は吸湿性の高い爆薬で Donna Price⁸⁾ によりよく研究されている。彼女らは HN を硝酸アンモニウム等と同じ II 型の爆薬として分類した。HN は椎野⁹⁾ によりスラリー爆薬の主成分として利用されているが、最近吉田¹⁰⁾, 加藤¹¹⁾ によりその特徴が解明されてきた。硝酸ヒドラジンは単斜形結晶で、密度の割には高い性能を有する。生成熱は -47.7kcal/mole (Mader¹⁰⁾), -55 (Mader¹²⁾), -60 (Shidlovskii¹³⁾, Elverum¹⁴⁾ らの値がある。これらの各値を用いて、生成物を H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , NO, H, OH, NH_3 と仮定した場合の計算結果を実験値とともに Fig. 3 に示した。D. Price によれば HN の爆速 D (km/sec) と初期密度 ρ_0 (g/cm³) の関係は

$$D = 5.388\rho_0 - 0.1$$

$$(\rho_0 > 1.24\text{g/cm}^3)$$

とされている。これは Mader¹⁰⁾, 加藤¹¹⁾ の実験値とも一致しているが、初期密度が 1.24g/cm^3 以上では 3cm 径以上の HN を強く起爆しなければ爆轟中断が起こる。初期密度が最大の 1.6g/cm^3 付近では爆速の計算値は実験値より何れも低く、実験値と一致させるためには生成熱を -30kcal/mole とする必要がある。しかし HN の初期密度が 1.4g/cm^3 以下では計算値は実験値と概略一致する。

次に HN と抱水ヒドラジン (Hydrazine-Hydrate, HN) の混合溶液は 80/20wt% で 8.5km/sec 程度の高爆速を有する爆轟組成物であるため液体爆薬レンズに使用されている。村田¹⁵⁾, 日下部¹⁶⁾ の実測値を計算値と比較すると 20m/sec ぐらいの誤差で一致して、日下部¹⁶⁾ の古い KH 式にくらべて更により一致を得た (Table 4)。又 HN の無水ヒドラジンの混合溶液については Mader¹⁰⁾, Urtiew¹⁷⁾ らにより爆速と同時に爆轟温度も測定されている。爆速については計算値は実験値とよく合致するが爆轟温度の計算値は実験値よりかなり低い。爆轟温度の測定は黒体放射を仮定して行われている。硝酸ヒドラジンのヒドラジン溶液の爆轟波の自発光は流しカメラ等による写真観測がむずかしい "暗い" ものであり¹⁸⁾ 又爆轟ガスが透明である事が知られており恐らく発光領域が紫外に偏っていると思われる。爆轟温度の測定は状態式の研究において特に重要であるが、実際の測定において爆轟波のどの部分を観測しているか不明瞭である等の問題点を有して

Table 5 Calculated results of C-N-O explosives.

TNM; Tetranitromethane (CN_4O_8), HNB; Hexanitrobenzene ($\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_{12}$), BTF; Benzotris (1,2,5-oxadiazole-1-oxide) ($\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$), $(\text{CN})_2$; Cyanogen
a) CO_2 , $\lambda^{1/3} = 14.0$, b) CO_2 , $\lambda^{1/3} = 15.5$ (CO_2 Hugoniot fit), c) Experiment (Mader¹⁰⁾), d) Calculated by Mader¹⁰⁾

	TNM ^{a)}	TNM ^{b)}	TNM ^{c)} Exp.	HNB ^{a)}	HNB ^{b)}	HNB Exp.	BTF/TNM ^{b)} 1/1 mole/mole	$(\text{CN})_2$ /TNM ^{b)} 3/1 mole/mole
ρ_0	1.64			1.973			1.673	1.128
E_0	8.8			-2.58			152.8	210.6
D	6223	6341	6360	8589	9090	9300 ^{c)} (8466) ^{d)} (355) ^{d)}	8313	6688
P_{C1}	146	152	159	363	384		288	145
T_{C1}	1620	1565	2800	4496	4120	(3269) ^{d)}	4935	6945
$4Q$	522	523	—	1561	1545	—	1607	1874
CO_2	16.7	16.7	—	62.4	62.4	—	46.7	38.6
CO	0.	0.	—	2.4	3.2	—	9.0	11.7
N_2	33.1	33.2	—	32.0	31.8	—	37.1	40.9
O_2	49.8	49.8	—	0.3	0.6	—	1.8	2.8
NO	0.4	0.3	—	1.8	2.1	—	5.4	6.0

Table 6 Calculated detonation properties of liquid hydrogen/solid oxygen. a) experimental (Cook¹⁸) A composition of a mixture and initial density are unknown.

	Liq. H ₂ /O ₂ (mole/mole)			
	0.5/0.5	0.6/0.4	Stoichio.	0.8/0.2
ρ_0	0.621	0.508	0.434	0.287
E_0	-0.75	-0.61	-0.52	-0.34
Mol. Wt.	17.007	14.009	12.010	8.013
H	1.0000	1.2000	1.3333	1.6000
O	1.0000	0.8000	0.6667	0.4000
C-J values				
D	4651.2	4841.1	5041.0 (2300) ^{a)}	5600.4
W	1437.0	1596.2	1669.8	1887.7
P_{CJ}	41.5	39.3	36.5 (7.8) ^{a)}	30.4
v_{CJ}	1.11364	1.31905	1.54116	2.30870
T_{CJ}	4296.2	4969.1	5400.3	4031.4
S_{CJ}	54.45	55.75	55.99	43.90
ΔE	246.68	304.37	333.08	425.65
r	2.237	2.033	2.019	1.967
ΔQ	1552.4	2195.4	2820.6	2801.4
X	0.7617	0.7233	0.6992	0.8029
Detonation Products (mole %)				
H ₂ O	62.6125	76.7846	86.6090	49.5961
H	0.2529	1.4538	5.4853	49.6862
O	31.5812	12.3313	1.3995	0.0003
H	0.0456	0.2725	0.5667	0.4941
OH	5.5078	9.1577	5.9396	0.2233

いる。

次に硝酸ヒドラジンと同じHNOからなる爆薬で産業用爆薬の主成分として広く用いられている硝安について計算した。硝安の爆轟特性の測定は巨大な薬径を要するため、爆速や爆圧は定かでない。Mader¹⁹⁾は初期密度が1.05g/cm³の場合、実験による爆速値は4,500m/secであるとしている。計算ではTable 4に示すように爆速は実験値に比べて高いが、Persson²⁰⁾が測定した岩盤中のANFOの爆速が5400m/secとなっている事から考えると計算値としては妥当なものであると思われる。爆轟温度の計算値も約1,200kと他の爆薬に比べて低い。爆轟温度の計算値が低い固体爆薬は薬径や容器による効果の大きいものが多い。

2.4 C-N-O系爆薬

CNO系爆薬には毒性の強いものが多く、産業用爆薬として用いる事はあまりないが、爆轟生成物にH₂Oを含まないため固体炭素を生じないような組成の爆薬

はCO₂/N₂レーザーとしてLos Alamos研究所等で利用されている。爆轟温度の高いものはガスダイナミックレーザーとして特に利用価値が高い。ここで計算したCNO爆薬はLos Alamos研究所のRovinson²¹⁾により研究、開発されたCO₂/N₂レーザーに用いられたもの(もしくは用いられようとしたもの)である。

テトラニトロメタン(TNM)は有毒な液体爆薬である。酸素を多く含む密度は1.64g/cm³で生成熱は8.8kcal/mole(Meyer¹²⁾)である。Malloryら²¹⁾によればTNM(又はTNMとニトロメタン混合物)は爆轟生成ガス中に固体炭素を生じないため爆轟ガスが透明であり、爆轟波面背後のガスの状態の光学的観測に用いる事ができる。爆轟特性の計算値とMader¹⁹⁾の実測値をTable 5に示す。Table 5には前報¹⁾で述べたCO₂の斥力係数 $\lambda^{1/3}$ をRDX, PETN等の爆轟特性値に合致する14とした場合と(O₂のHugoniot測定値より得られる15.5とした場合を示している。 $\lambda^{1/3}=15.5$

の場合の計算値の方が爆速、爆圧の実測値とよく合っている。この事はヘキサニトロベンゼン (HNB) にもあてはまる。HNB は酸素バランスが 0 のものであるが合成法が困難なためか明確な実測値は得られていない。しかし、Table 5 に示すように HNB の爆速はかなり高いが、計算では CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 14.0 とした場合 10% 程度低い爆速を与える。Mader¹⁰⁾ の計算では TNM の爆轟温度は 1341K で実測値より低い爆速 6421m/sec、爆圧 162kbar で実測値とよく合致している。しかし HNB は我々の計算の $\lambda^{1/3} = 14.0$ の場合と同じように 10% 程度低い爆速を与えている。Table 5 にはまだ実験したという報告はないようであるが BTF (Benzotrifuroxane, $\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$) と TNM の混合物及びシアノーゲンと TNM の混合物についての計算結果も示した。BTF は爆轟生成物に固体炭素を生じるので単独では爆薬レーザーに用いる事ができないが TNT と混ぜれば高い爆轟温度を有するので高出力のレーザーとなる事が期待される。またシアノーゲンは常温では気体の猛毒の物質であるがオゾンで燃焼させた場合 5000k ぐらいの高温火炎となる。又、TNM と混合して爆轟させると Table 5 に示すように計算では 7000K という爆薬としては最大級の爆轟温度をもつものとなる事が期待される。但し、以上の例は CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とした場合である。

CNO 系爆薬に対してのみ CO_2 の斥力係数 $\lambda^{1/3}$ を変えている事については考察のところで検討した。

2.5 液体水素 (LH_2) / 固体酸素 (SOX) (H-O 系)

LH_2 / SOX は温度が 20K と低くスラリー状のものとなる。爆轟伝播についての研究は LOX が凝固するため混合がむずかしく、Cook¹⁰⁾ が LH_2 / SOX について実験を行い爆速を測定している程度である。我々の計算は LH_2 のモル比を 0.5 から 0.8 まで変化させた場合について行った。その結果、Table 6 に示すように LH_2 のモル比の増加に伴ない爆速は 4650 m/sec まで増加するが逆に爆圧は 41.5 kbar から 30.4 kbar まで減少した。水素と酸素の気体爆轟でも水素の増加とともに爆速は増加し爆圧は減少する。即ち、水素の音速が高いため LH_2 が増すと爆速は増大するが一方液体水素の密度は低いため (0.07g/cm³) 爆圧は LH_2 の増加に伴ない減少する。爆轟温度についての計算値は発熱量が最も大きい化学量論比のところでも最大となる。Table 6 に計算結果を示したが Cook の実測値に比べて爆速値は高くなった。Cook の実験では LH_2 / SOX の組成や初期密度が測定されていないし定常な爆轟が得られたかどうか不明なため計算値と実測値の比較は無理かもしれない。しかし LH_2 は今後ロケット推進薬等に大量に使用されると考えられ、村田ら²⁰⁾ により LH_2 の貯

蔵時の保安上の問題が指摘されているため今後更に実験を行う必要がある。

3. 考察

ここでとり扱った爆薬は固体生成物を生じないものに限ったため液化ガスのような特殊なものが多いが計算値は以前の KH 式に比べてさらに実験とよく合う事がわかった。しかし高密度の HN や HNB については実測値との一致はよくない。この理由については状態式は一応正しいという仮定にたつて考えてみる。HN については Fig. 3 に示したように高密度のところでは爆轟が不安定で爆速についての計算値と実測値の比較を精度よく行えないのではっきりとした事はわからないが生成熱に問題があるかもしれない。硝安のような硝酸塩は加温、加圧による結晶構造の転移が存在する事が知られている。結晶密度付近まで圧縮された HN はかなり高い圧力をかけて作られるため、相転移を起し生成熱が増加して、その結果爆速が高くなったとも考えられる。今後、高密度の HN についての正確な生成熱の測定が必要であると考えられる。次に HNB ($\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_{12}$) の場合の実験値と計算値の違いについて考察する。前報¹⁾ で述べた様に CO_2 の $\lambda^{1/3}$ は固体の CO_2 の Hugoniot に合致する値 ($\lambda = 15.5$) と RDX, PETN 等の多くの爆薬の爆速や爆圧の実験値と計算値が一致するように決められた値 ($\lambda^{1/3} = 14.0$) がある CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 14.0 とした場合 HNB の爆速の計算値が実測値より低くなり、 CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とすれば実験値に近くなる。既に述べたように HNB についてはまだよくわかっていない点が多いので明確な結論は下せないが同じ CNO 系である (CN_4O_8) の計算でも、 $\lambda^{1/3}$ の値による爆速の差は小さいが、 $\lambda^{1/3} = 14$ より $\lambda^{1/3} = 15.5$ の方が実験値に近い。また本報告では固体炭素を生ずる系であるため述べなかつたが BTF (Benzotris 1, 2, 5-oxidiazole-1-oxide, $\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$) でも同じように CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とすると実測の爆速値 8485m/sec に対し、計算値は 8505m/sec とよく一致するが、一方 CO_2 の $\lambda^{1/3}$ が 14 の場合では計算値は 8192m/sec と低くなる。又 TNTAB (Triazidotrinetrobenzene) についても爆速の実測値¹⁰⁾ 8576m/sec に対して CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 14.0 とすると計算値は 8365m/sec と低い $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とすると 8579m/sec となり実験と一致する。これらは CNO 系爆薬に共通したものである。Mader¹⁰⁾ の計算でも RDX に合うように決めた状態式の定数を用いると爆速の計算値は HNB で 8466m/sec、BTF で 8156m/sec、TNTAB で 8094m/sec となりやはり実験値より低い。Mader¹⁰⁾ の計算では CNO 系爆薬のみが実測爆速より 10% 近く高くなっているようである。我々の計算のうちで CO_2 の $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とした方が良いという

例は今までのところ CNO 系爆薬に限られているが、他の全ての CNO 系爆薬にもこの事があてはまるかどうかはわからない。Table 5 に示した爆轟生成物以外のものが生じているのかもしれないので、今後爆速や爆圧の測定と同時に爆轟生成物の組成についても詳しく調べる必要がある。

4. 結 論

H₂O, H₂, O₂, CO₂, CO, N₂, NO, H, OH, NH₃, CH₄ の11種類の爆轟生成物に対して KH 式及び斥力系数 $\lambda^{1/3}$ を衝撃圧縮実験値と合致するように補正することにより実験で得られた爆轟特性値とよく一致する計算値が得られる事がわかった。既知の CNO 系爆薬に対しては CO₂ の $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とし、他の爆薬には CO₂ の $\lambda^{1/3}$ を 14 とした方がよい。

文 献

- 1) 田中克己, 工業火薬協会誌, 43, 239 (1982)
- 2) W. Fickett, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA 2712 (1962); LA 2665 (1962)
- 3) 疋田強, 久保謙, 工業火薬協会誌, 19, 109 (1958)
- 4) A. V. Grosse, private communication to Hikita
- 5) J. B. Ramsay, W. C. Chiles, 6'th Symp. (international) on Detonation, 723, ACR-221, ACR (1976)
- 6) R. O. Miller, I & EC process design & Development, 7, 590 (1968)
- 7) J. Ribovich, J. Hazardous Materials, 1, 275 (1977)
- 8) D. Price, T. P. Liddiard, Jr., R. D. Drosd, "The Detonation Behavior of Hydrazine Mononitrate", NOL Report, NOLTR 66—31 (1966)
- 9) 椎野和夫, 藤原修三, 日下部正夫, 奥野靖正, 工業火薬協会誌, 40, 74 (1979)
- 10) M. Yoshida, T. Yoshida, K. Tanaka, S. Fujiwara, M. Kusakabe, "Gas Dynamics of Detonation and Explosions", ed. by J. R. Brown et al., Progress in Astro. & Aeron., 75, 303 (1979)
- 11) 加藤一成, 東京大学工学部反応化学科卒業論文 (1981)
- 12) R. Meyer, "Explosives", Verlag Chemie, (1977)
- 13) A. K. Shidlovskii, V. I. Semishin, V. I. Simutin, J. Appl. Chem (USSR), 1411 (1960)
- 14) G. W. Elverum Jr., L. G. Cole, "Some Physical-Chemical Studies of the System Hydrazine-Hydrazine Nitrate-Water", Jet Prop. Lab., Calif., Inst. Tech., Pasadena, Calif. Memo., 20—79, Dec. 30, (1952)
- 15) 村田重夫, 藤原修三, 日下部正夫, 椎野和夫, 工業火薬協会誌, 41, 23 (1980)
- 16) 日下部正夫, 藤原修三, 椎野和夫, 田中克己, 工業火薬協会誌, 41, 23 (1980)
- 17) P. A. Urtiew, Acta Astro., 3, 555 (1976)
- 18) M. Cook, "The Science of Industrial Explosives", IRECO Chem., pp. 169~177 (1974)
- 19) C. L. Mader, "Numerical Modeling of Detonation", Univ. of Calif. Press pp. 46~74 (1979)
- 20) 村田重夫, 水島容二郎, 高圧ガス, 16, 391 (1979)
- 21) H. D. Mallory, R. A. Plauson, Nature, 199, 58 (1963)
- 22) P—A, Persson, "Swedish Methods for Mechanized Blast Hole Charging", AIME Preprint No. 75—AO—74 (1975)
- 23) P. Robinson, R. J. Jensen, W. C. Davis, J. A. Sullivan, United States Patent, 3904985, "Explosive Laser", Sept. 9, (1975)

The Study of Detonation Properties of High Explosives Using the Intermolecular Potential Model

II. Detonation Properties of High Explosives Yielding only Gaseous Products

by Katsumi TANAKA*

Detonation properties of high explosives yielding only gaseous products such as liquid O₃/O₂, liquid NO, hydrazine nitrate, ammonium nitrate, tetranitromethane etc. have been calculated using improved Kihara-Hikita equation of state. Calculated results have agreed well with those of experiments.

(*National Chemical Laboratory for Industry,

Div. of Safety and Environmental Chemistry, Tsukuba, Ibaraki, Japan)