## 分子間ポテンシャルモデルによる爆轟特性の研究(第5報)

## CHNO 系爆薬の爆轟特性

## 田中克己\*

木原一疋田一田中(KHT)式により、PETN 等の化合爆薬, Composition B 等の混合爆 薬,ニトロノタン等の液体爆薬の爆速,爆圧及び爆姦温度を計算し、実験値と比較した。爆姦 温度については実験値の信頼性が低く、バラツキも大きいが、実験値と合致するポテンシャル 指数 n は 9~18の広い範囲にあることがわかった。その他爆發生成気体の圧力一粒子速度曲線 及び平衡組成についても計算し、KHT 式の妥当性について検討した。

1. 緒 貫

前報<sup>10300</sup>で CHNO 系爆薬の爆動特性計算に必 要な高退, 高圧下での気体の状態式(木原一疋田一田 中式; KHT)を提案し,生成気体の斥力係数及び固 体炭素の状態式について報告した。前報で計算した高 密度の RDX 等の爆薬の爆轟特性は実験値とよく一致 した。本報告では代表的な CHNO 系爆薬の爆轟特性 の計算値と実験値を比較し,KHT 式の妥当性を検討 した。木原ら<sup>90</sup>は PETN の爆速の実測値との比較よ 9分子間ボテンシャル指数 nは9が良いという結論を 導いた。本報告では爆速と爆圧の他にいくつかの爆轟. 温度の計算値を実砌値と比較する事によりポテンシャ ル指数 n についての検討も行った。

2. 爆轟特性計算

場森特性の計算において仮定した生成物は H₂O, C O₂, CO, N₂, H₂, O₂ H, OH, NH₃, CH₄,NO,固体炭 素である。他に HCN, O の生成を仮定する必要があ るという考えもあり, 又爆薬の種類によっては他の特 殊な生成物(例えば N₂H₄)の生成を考慮しなければ ならない場合もあるが, ここで取り扱った爆薬の爆轟 特徴数の計算位に与える効果は極めて小さいので無視 した。又, ポテンシャル指数 n は PETN と液体爆薬 以外は9として計算した。

2.1 粉状爆薬の爆轟特性

多くの固体爆薬は粉状で用いられる事が多く,結晶 密度より低い見掛け比重の状態で使用されている。爆 薬の初期密度 ρωと 爆速 D. 爆姦圧力 Pcr等の爆姦特

昭和57年6月1日受理 \*化学技術研究所保安環境化学部2課 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1 TEL 0298-54-4789 性の関係については、Hornig<sup>6)</sup> やDremin<sup>7)</sup> 等が測 定したものがある。特に PETN については多くの実 酸値が報告されており、以前に疋田<sup>6)</sup> や田中ら<sup>30)</sup>は実 酸で測定された PETN の爆速と爆轟圧力が最もよく一 致するように KH 式中の爆轟生成物の斥力係数を決め た。その結果を実験値と比べると計算による爆速が高 く、爆轟圧力は低いという傾向があった。

前報で得られた KHT 式による PETN の爆速及び爆 直圧力の計算結果と実験値の比較をFig.1及びFig.2 に示す。実験値は主として Hornig6<sup>6)</sup> によるもので ある。 場直圧力は PETN の結晶密度 1.77g/cm<sup>3</sup> 付近 で計算値の方が5%程度低くなっているが全体と しては実験値と計算値はよく一致している。初期密 度が 1.3g/cm<sup>3</sup>以下の計算では C-J 点において固体炭 **梁が生じなくなり,爆速の初期密度の変化に対する傾** きが大きくなっている。実験より得られた PETNのD -ρ 曲線の 1.2~1.3g/cm<sup>3</sup>の初期密度のところで変化 する原因は本計算においては C-J点で固体炭素が生成 しなくなるためであるが、Lee ら<sup>9)</sup> はHayes らが測定 した PETN の爆轟波面の電気伝導度が低い事から否 定的な見解を表明している。但し、本計算では C— J 点において生成する固体炭素は前報の表にあるように 最大8mole%である。爆速の計算値は初期密度が1.2 g/cm<sup>3</sup>以下では実験値より 100~200m/sec高くなって いる。Fig.1及びFig.2には分子間ポテンシャル指数 nを18とした場合の爆速及び爆圧と初期密度の関係 についても示した。n=18の場合の斥力係数はTable 5に示した。n=18ですると PETN の初期密度 が1.2 g/cm<sup>3</sup>以上においては爆速が高すぎるという結果にな った。この原因については液体爆薬の爆轟温度につい ての実験値と計算値の比較、検討とあわせて後述する。





RDX, Tetryl, TNT の初期密度と爆速及び爆轟圧 力の関係を Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。これらはPETN の場合のような極端に低密度の爆薬の爆轟特性値の実 酸値はほとんどないが、0.7g/cm<sup>3</sup>以上の初期密度で は計算値と実験値はよく合致している。結晶密度に近 いTNT の爆速は計算値の方が 100m/sec 程度ではあ るが実験値より高くなっている。TNT の爆速はUrizar 等が初期密度と薬径を変える事により±10m/sec 程度 の誤差内で御定した無限大薬径への外挿値である。高 密度の TNT の爆速は, 圧塡したものと溶融固化した ものとで若干爆速が異っているが<sup>10</sup>, Urizar 等の実験 では TNT の初期密度が 1.55 g/cm<sup>3</sup>以下での D-ρ<sub>0</sub> 曲 線の傾きは 3163m/sec/(g/cm<sup>3</sup>) にあるが、1.55g/cm<sup>3</sup> 以上では 1700m/sec/(g/cm<sup>3</sup>) に急激に減少する。(Fig. 3)

PETN RDX, Tetryl, TNT の爆姦沮度と初期密度 の関係を Fig. 5 に示す。初期密度が結晶密度より低く なるにつれて爆姦温度は増加するがある初期密度のと ころで最大となる。PETN の場合は爆速と同じように 初期密度が 1.3g/cm<sup>3</sup>以下の所で T<sub>GU</sub>- ρ<sub>0</sub> 曲線に折れ まがりが生じるが、これは前述の D- ρ<sub>0</sub> 曲線の折れ 曲りの理由と同じで、これ以下の初期密度のところで は固体炭素が生成しなくなるからである。爆姦温度の 実測値と計算値との比較については後述するが、測定 値のパラツキが極めて大きく、又、Gibson 等<sup>20)</sup>の PETN、Tetryl、RDX の実測値は 4500~6000K で計算 値よりはるかに高い。ポテンシャル指数 n が大きいほ ど爆姦温度は高くなるが、n = 18 とした場合のPETN の計算値も Fig.5 に示した。n = 18 の場合でもGibson 等の実数値より計算値の方が低い。

他の HMX 等の化合爆薬についての計算値及び実験 値を Table 1 に示した。Table 1 には CNO 系爆薬で ある BTF (benzotrifuroxane) 及び TNTAB (Triazidotrinitrobenzene) の結果についても示してある。





これらは固体炭楽を生ずる CNO 系爆薬であるが、第 2 報で述べたように CO<sub>2</sub> の斥力係数  $\lambda$ は固体 CO<sub>2</sub> の Hugoniot 曲線に一致する位、 $\lambda_i^{3/9} = 15.5 \text{ cm}^3$  (10<sup>13</sup> lrg)とした。これは他の爆薬に対して用いているCO<sub>2</sub> の $\lambda_i^{3/9}$  (=14.0)を CNO 系に適用すると爆速の計算 位が 100~250m/sec 低い結果を与えるからである。 Mader の BKW 式による CNO 系系爆薬の爆轟特性計 算においても CO<sub>2</sub> の Co-Volume を高くすると実験 位とよく一致する<sup>14)</sup>。

## 2.2 混合爆薬

RDX, PETN, HMX 等の高性能爆薬をTNT と混 合して溶塩し, 固めた爆薬は爆速や爆圧が高く, 鈍感 で, 加工性にすぐれているため衝撃波を利用した超高 圧力実験等によく用いられている。これらの爆薬は米 国では Composition B, (又は Cyclotol, RDX/TNT), Octol (HMX/TNT), Pentolite (PETN/TNT) と呼 ばれている。又, HMX や RDX をプラスチック等の バインダーで固めた PBX と称するものもよく利用され ている。これらの爆薬の爆査特性の計算値と実験値を Table 2 に示す。これらも全て n=9として計算した。

又, Deal<sup>10)</sup> が実験により求めた Composition B(R DX 64/TNT 36) の爆姦ガスの圧力  $P \ge$ 粒子速度  $U_P$ の関係と計算値の比較を Fig.6 に示す。Deal<sup>13</sup>の預定 した RDX と TNT の C-J 値は Table 1 に計算値ととも に示してあるが, これらの  $P - U_P$  曲線は C-J 点のエン トロピー  $S_{CJ}$  と内部エネルギ  $E_{CJ}$  より次のように求め た。C-J 圧力以下では爆轟生成ガスは等エントロピー 膨張となるので,第1報<sup>1)</sup>の四式

$$\frac{S}{R} = \frac{S^{\circ}}{R} - \int_{x^{\circ}}^{x} \frac{S(x)}{x} dx$$

$$S^{\circ} = \sum_{i} X_{i} (S^{\circ})_{i} - R \sum_{i} X_{i} \ln X_{i}$$

を用いてエントロピーSがScsの一定位となる圧力P, 体積 V 温度T を平衡計算により求める。粒子速度 U<sub>P</sub>





- 137 -

はこのようにして求められた P-V関係 とC-J 点にお ける処義ガスの粒子速度 Wを用いて Riemann 積分式

$$U_{P} = W + \int_{V_{CI}}^{V} \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)^{1/2} dV$$

より求められる。C-J圧力以上の圧力に対しては P-U<sub>P</sub> 関係は反射衝撃波となるので Rankine-Hugoniot 式

 $E - E_{c_J} = (P + P_{c_J})(V_{c_J} - V)/2$ と状態式より P. V. Tを求め

$$U_P = W + \sqrt{(P - P_{CJ})(V_{CJ} - V)}$$

より粒子速度 Up を求める。このようにして求められ た等エントロピー膨張曲線又は反射波の衝撃Hugoniot 曲線は爆轟波が固体等の物質中に入射した時の衝 撃波の特性や爆薬による飛翔体の加速を評価するのに 有効である。Fig.6に示した顔や水等の P-Up Hugoniot 曲線と爆轟生成気体の P-Up 曲線の交点が各物 質中へ入射する衝撃圧力と粒子速度になる。

Kögyö Kayaku, Vol. 44, No. 3, 1983

2.3 液体爆薬

液体爆薬は植類は少ないが,ニトログリセリン (N G)のようにダイナマイトの重要な成分として産業用 爆薬に用いられているものや,ニトロメタン(NM)の ような爆砕研究でよく用いられているものもある。

Table 3 及び Table 4 に NM の爆蟲特性の実験値と 計算値を示した。NM の爆蟲特性は起爆特性とともに 爆薬の中では最もよく研究されている。KHT 式 を流 体力学式と爆薬の反応式と組み合わせる事により爆轟 波の構造や起爆過程の解析を行う事ができる。ここで 得られた結果はそれらの解析を行うためのものである。 なお、爆轟特性の計算に必要な標準生成熟 *4 H*f<sup>398,15</sup> は化学便覧<sup>30</sup>による値 27.02 kcal/mole を採用し、初退 又は初圧の変化による初期密度や内部エネルギーの値 は、Davis 等<sup>37)</sup> やBrochet<sup>380</sup> 等の 測定値又は推定値 を使用した。Table 3 又は4において実験に用いられ た NM の初期密度や比熱等が異るのは主として NM



Fig. 4 Detonation pressure vs initial density for RDX, tetryl and TNT calculated by KHT equation of state (n=9)

中のニトロエタン等の不純物によるものである。計算 ではこれらの不純物による影響は無視し,25℃におけ る標準生成熱は何れも同じにした。又,25℃,大気圧 下での NM の *P*- *U*<sub>P</sub> 曲線を Fig.6 に示した。

他のNG 等の液体爆薬の爆轟特性についても, n が 9 の他に, 12, 15, 18 の場合について Table 5 に示し た斥力係数を用いて計算した。nが12~18 の場合につ いての KHT式の定数 a, b, c, a (d及び c t 0) は木 原ら<sup>5)</sup>のものを用いた。nを変えた理由は主として爆 轟温度の実験値と計算値の比較,検討のためである。 そのため Table 5 に示した斥力係数は一応,第1報<sup>10</sup> と同じように, H<sub>2</sub>O 等の実砌 Hugoniot 曲線に合うよ うな値にしてあるが, nが大きくなると全圧力範囲で合 致するような値が存在しない。これはnが大きくなる と計算による P-V Hugoniot 曲線がある体積以下の ところで急激に立ち上がるようなものになり,実砌の Hugoniot 曲線と比べた場合, 200kbar 以下の低圧下 で合う斥力係数 Ai とそれ以上の圧力下で合う斥力係 数の違いが大きすぎるためである。多くの液体爆薬は 爆轟圧力は 200kbar 以下であるので、Table 5 に示し た斥力係数は爆轟圧力が 120kbar 前後であるNM の爆 速に合致し、かつ H<sub>2</sub>O 等の実剤 Hugoniot 曲線に近 い値を選んだものである。NG 等の液体爆薬の爆轟特 性を Table 6 に示した。

#### 3. 考察

爆轟特性についての計算結果を実験結果と比較する と n が 9 の場合、実験により測定された爆速、爆圧と よく合う。爆圧についてはかならずしも計算値との一 致はよくないが、爆圧は爆速に比べて誤差が10%前後 あると考えられ、 n が 9 の場合計算値はほとんど実験 誤差内にある。しかし爆轟温度の実測値 について は Table 6 又は Table 7 に示 すように実験を行った研究 者によりかなり測定値が異っている。爆轟温度は黒体 幅射を仮定した輝度温度の測定により求められている





- 139 -

が、Dremin<sup>9)</sup>も指摘しているように爆轟波のどの部 分を測定しているのか、又爆轟波中の hot spotや、爆 薬の空隙に存在する空気等の発光による影響がないか といった種々の問題がある。今まで提案された状態式 の多くは爆速、爆圧は実験値とよく一致するが爆毒沮 度や爆轟生成物の組成の計算値は状態式により大きな 違いがある。したがって状態式の妥当性を検討するに は爆轟沮度及び、C-J点における爆轟生成物の組成の 実測値と計算値の比較が必要である。そのため、KHT 式により求められた爆轟沮度と実測値を比較してみた。

KHT 式では爆姦温度の計算値に最も大きい影響を 与えるパラメータはポテンシャル指数 nである。KHT 式は第1報で述べたように

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1+ax+bx^2+cx^3+dx^4+ex^5}{1-ax}$$
(1)  
$$x = \left(\frac{\lambda}{PV}\right)^{3/n} \frac{1}{V}$$
(2)

で変わされている。又, 既報のように内部エネルギー Eは(1)式より

$$E = E^{\circ}(T) + \frac{3}{n}(PV - RT)$$
(3)

となる。したがって C-J 点における圧力,体積及び 爆轟温度及び爆轟生成物の組成がわかれば(2)式と Rankine-Hugoniot 式

 $E_{CJ} - E_0 = 1/2 (P_{CJ} + P_0) (V_0 - V_{CJ})$ 

より(1)式中の定数 a~e, α, λ に無関係にポテンシ ャル指数 nが決定される。もし爆轟生成物の組成が n が変化しても変わらなければ PV/RT = 15程度である から nが大きくなるにつれて(2)式の右辺の第二項の内 部エネルギーへの寄与が低くなる。一方, Ecg は固定 値であるので, その結果 Table 6 に示すように爆轟 温度の計算値は高くなる。第1 報でも述べたように分 子間ポテンシャルモデルによる状態式において nが大 きくなるという事は剛体球モデルに近づく事を意味す



Fig. 6 Pressure-Particle velocity curve through C-J point calculated using KHT equation of state (n=9)

る。Table 5 に示したように約 200kbar 以下の低圧力 領域では n が大きくなるにつれて斥力係数 λi<sup>3/n</sup> は増 加していく傾向にあるが、 高圧力下では λi<sup>3/n</sup> はほと んど一定である。

 $\lim_{x \to \infty} \lambda^{3/n} = B$  とすると川氏において x = B/V

となるから11氏は

$$\frac{P(V-\alpha B)}{RT} = 1 + a \frac{B}{V} + b \left(\frac{B}{V}\right)^2 + c \left(\frac{B}{V}\right)^3 + \cdots$$

となるこの式は a を0,つまり分子自身の体積が無 視できると仮定した場合には Virial 展開の式と同一の 形になり,又右辺の a, b, c,… を0 とした場合には Abel の Co-Volume 式と同一の形になる。Virial 式 やAbel 式を用いると BKW 式や KH式に比べて爆轟 温度の計算値は高くなり,又,初期密度の増加ととも に爆轟温度の計算値が増加するという事はよく知られ ている<sup>20)</sup>。

Table 7 は NM 及び NG についての現在までに報告 されている爆姦温度の実測値である。 NM では n が 9 から 18においては爆姦温度の計算値は 3296K から 3682 K であるのに対し実験値は 3280 K から 3800Kとなって いる。又 NGに対しては爆圧が 200 K bar 以上で計算の 適用範囲以上の圧力であるため爆速の計算値と実験値 が異るが、計算による場高温度は nが 9 から18の範囲 で3864Kから4668Kとなり、実測された爆姦温度は34 70Kから4259Kとなっている。又, Table6に示した TNMとHN/Hydrazine/H2O除けば nを変える事 により爆査温度の実測値と計算値を合わせる事ができ る。実測場直退度は最最低 100K ぐらいの 測定誤差が あると考えられるし、測定値のパラツキも大きい。加 藤らの Poitier 大学一派<sup>30),31)</sup>が加定した一連のNM及 びNM とTNM の混合物の爆査温度はnが18の場合T NMの場合を除いて計算による場路退度は±30Kの 範囲でよく合う。しかし Burtor 等33)の測定した NM, NGの爆姦温度はnが12の場合に最もよく合い、硝酸 エチル及び二硝酸ジエチレングリコール(DEGDN)に ついてはπが9の場合が最もよく合う。結局,現状で はnをいくらにしたらよいか,又は,KHT式 は妥当 なものであるかどうかという事の結論は下せない。し かし、今まで多くの人が引用している Mader <sup>10</sup>BKW 式による爆姦温度の計算値は Table 6 に示したように 多くの場合、実測爆姦温度より低く、Mader自身も述 べているように過少評価であると考えられる。

爆速及び爆圧の実験値の信頼性はかなり高く, nを9

| Explosive                          | C-J<br>Parameter | Experiment                            | кнт  | BKW  | Ref.              |
|------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------|------|-------------------|
| НМХ                                | D (m/sec)        | 9100                                  | 9075 | 9159 | (18)              |
| $\rho_0$ 1.90 (g/cm <sup>3</sup> ) | P (kbar)         | 393                                   | 387  | 395  | (14)              |
| E <sub>0</sub> 17.89 (kcal/mole)   | Т (К)            |                                       | 3343 | 2364 | ,                 |
| RDX                                | D                | 8639                                  | 8630 |      | (18)              |
| ρ <sub>0</sub> 1. 761              | Р                | 338                                   | 337  |      | (13)              |
| E <sub>0</sub> 16. 90              | Т                |                                       | 3672 |      |                   |
| TNT                                | D                | 6942                                  | 6960 |      | (18)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.637               | Р                | 189 <sup>a)</sup> , 207 <sup>b)</sup> | 202  |      | (13) <sup>a</sup> |
| E <sub>0</sub> -14.19              | Т                |                                       | 3417 |      | (34) <sup>ы</sup> |
| ТАТВ                               | D                | 7860                                  | 8042 | 8411 | (17)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.895               | Р                | 315                                   | 297  | 326  | (14)              |
| E <sub>0</sub> - 33. 4             | Т                |                                       | 2669 | 1887 |                   |
| DATB                               | D                | 7520                                  | 7638 | 7959 | (17)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.788               | Р                | 259                                   | 259  | 282  | (14)              |
| E <sub>c</sub> -23.4               | Т                |                                       | 3043 | 2477 |                   |
| NQ                                 | D                | 7980                                  | 7840 | 8069 | (18)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.629               | Р                | }                                     | 237  | 256  | (14)              |
| E <sub>0</sub> –22.2               | Т                |                                       | 2044 | 1581 |                   |
| HNS                                | D                | 7130                                  | 7183 | 7410 | (18)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.74                | Р                |                                       | 232  | 241  | (20)              |
| E <sub>0</sub> 13.77               | Т                |                                       | 3710 | 3059 |                   |
| Ammonium picrate                   | D                | 6850                                  | 6769 | 6986 | (18)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.55                | Р                |                                       | 180  | 189  | (14)              |
| E <sub>0</sub> -92.98              | Т                |                                       | 2933 | 2374 |                   |
| BTF                                | D                | 8485                                  | 8503 | 8156 | (19)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.859               | Р                |                                       | 360  | 325  | (14)              |
| E <sub>0</sub> 144.0               | Т                |                                       | 4727 | 4059 |                   |
| BTF                                | D                | 8262                                  | 8242 | 7890 | (19)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.76                | Р                |                                       | 317  | 291  | (14)              |
| E <sub>0</sub> 144.0               | Т                |                                       | 4935 | 4214 |                   |
| TNTAB                              | D                | 8576                                  | 8579 | 8094 | (14)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.74                | Р                |                                       | 339  | 300  | (14)              |
| E <sub>0</sub> 290.6               | Т                |                                       | 4863 | 4046 | -                 |
| Picric acid                        | D                | 7350                                  | 7354 |      | (18)              |
| ρ <sub>0</sub> 1.76                | Р                |                                       | 239  |      | (18)              |
| E <sub>0</sub> -51.71              | Т                |                                       | 3486 |      |                   |

 
 Table 1 Detonation properties of single compounds. Two references in sixth column are measured standard heat of formation and experimental results of detonation prop erties respectively.

| Explosive                           | C-J<br>Parm. | Experiment                                | КНТ    | BKW   | Ref.                                  |
|-------------------------------------|--------------|---|--------|-------|---------------------------------------|
| Composition B                       | D (m/sec)    | 8018 <sup>a</sup> , 7991 <sup>b)</sup>    | 7992   | 8084  | (13) <sup>a)</sup>                    |
| (RDX 64/TNT 36                      | P (kbar)     | 292 <sup>a)</sup> , 290 <sup>b)</sup>     | 285    | 284   | (16) <sup>6)</sup>                    |
| $\rho_0$ 1.713 (g/cm <sup>3</sup> ) | T (K)        |   | 3580   | 2763  |                                       |
| $E_0$ 2.62 (kcal/100g)              | r            | 2. 77 <sup>a)</sup> , 2. 77 <sup>b)</sup> | 2. 84  | 2. 94 |                                       |
| Composition B                       | D            | 7886                                      | 7987   |       | (21)                                  |
| (RDX 60/TNT 40)                     | Р            | 268~312                                   | 285    |       |                                       |
| ρ <sub>0</sub> 1.73                 | Т            |   | 3527   |       |                                       |
| $E_0$ 1.82                          | r            | 3. 01~2. 45                               | 2. 87  |       |                                       |
| Octol                               | D            | 8476                                      | 8451   | 8555  | (14)                                  |
| (HMX 76/TNT 24)                     | Р            | 343                                       | 333    | 333   |                                       |
| $\rho_0$ 1.809                      | Т            |   | 3482   | 2578  |                                       |
| $E_0$ 3.13                          | r            | 2. 79                                     | 2. 88  |       |                                       |
| Octol                               | D            | 8440                                      | 8456 8 |       | (22)                                  |
| (HMX 80/TNT 20)                     | Р            |   | 324    |       |                                       |
| ρ <sub>0</sub> 1.80                 | Т            |   | 3445   |       |                                       |
| E <sub>0</sub> 1.33                 | r            |   | 2.97   |       |                                       |
| Cyclotol                            | D            | 8250                                      | 8241   | 8311  | (14)                                  |
| (RDX 77/TNT 23)                     | Р            | 313                                       | 300    | 305   |                                       |
| ρ <sub>0</sub> 1.743                | Т            |   | 3529   | 2711  |                                       |
| E <sub>0</sub> 4.17                 | r            | 2. 79                                     | 2. 94  | 2. 95 |                                       |
| Pentolite                           | D            | 7448                                      | 7465   | 7740  | (23)                                  |
| (PETN 77/TNT 23)                    | Р            | 248                                       | 239    | 257   |                                       |
| ρ <sub>0</sub> 1.65                 | Т            |   | 3623   | 3239  |                                       |
| $E_0 - 23.24$                       | r            | 2. 69                                     | 2. 85  | 2. 84 |                                       |
| ANFO                                | D            | 4900                                      | 4894   |       | (37)                                  |
| (AN 94/Oil 6)                       | Р            | 60  | 52     |       |                                       |
| ρ <sub>0</sub> 0.8                  | Т            |   | 2584   |       |                                       |
| $E_0 - 103.5$                       | r            |   | 2. 67  |       | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |

Table 2 Detonation properties of solid mixtures.

とすれば計算値と実験値はよく合う。しかしFig.1及 びFig.2に示したように低密度のPETN爆速や爆圧は nが18の方がnが9の場合より更に実測値に近い結果 を与える。低密度爆薬の爆轟特性の実験値が少ないの で,はっきりとした事は言えないが,Abelの式が初 期密度が約0.1g/cm<sup>3</sup>以下の爆薬に適用可能といわれ ているように低密度の爆薬ではnは9より大きいかも しれない。しかし、Fig.1及びFig.2に示したHornig ら<sup>9</sup>のPETNの実験値は薬径1~1.75inch、薬長 0.5 ~1.5inchの比較的小薬量であるため、はたして定常 かつ無限大薬径の場合という C-J条件を満足したも のであるかどうかわからない。又,nが9とした場合、 実験により観測された PETN の D-po曲線の折れ曲り が固体炭素の生成に基くものとして説明できる。

Fig.6に示した爆薬の爆蟲生成気体の*P-U<sub>P</sub>*曲線は nが9の場合であるが Dealの実験値とよく合ってい る。

又 Table 3, Table 4 に示した NM の爆轟特性値も n が 9 で実験値と一致している。 n が 9 の場合の NM の爆 爆生成物の組成は Table 3 (b)に示すように Mader<sup>14)</sup>が BKW 式を用いて計算した値に近い。爆轟生成気体の 組成は Ornellas<sup>33</sup> が NM, TNT, HMX 等について測 定している。Table 3(b) に示した Ornellas<sup>33)</sup> の NMに ついての爆轟生成物の測定値は市販の NM (純度 96.7

| Nitromethane<br>(T <sub>0</sub> )   | C-J<br>Param.                  | Experiment   | КНТ                 | BKW                 |
|---|--------------------------------|--|---------------------|---------------------|
| NM 4°C<br>Davis et al <sup>27)</sup><br>$\rho_0$ 1.159<br>$E_0$ -27.56                                | D (m/sec)<br>P (kbar)<br>T (K) | 6374<br>126.5±5.4°'<br>148°'   | 6355<br>125<br>3255 |                     |
| Brochet et al <sup>28)</sup><br>ρ <sub>0</sub> 1.156<br>E <sub>0</sub> 27.53                          | D<br>P<br>T                    | 6330<br>123~127.5 °'   | 6346<br>124<br>3257 |                     |
| NM 25°C<br>Davis et al <sup>27)</sup><br>ρ <sub>0</sub> 1.131<br>E <sub>0</sub> 27.03                 | D<br>P<br>T                    | 6290<br>120 <sup>n,</sup><br>141 <sup>b,</sup><br>3380 <sup>e,</sup> | 6272<br>122<br>3296 |                     |
| Brochet et al <sup>36)</sup><br>Kusakabe et al <sup>+39)</sup><br>$\rho_0 \ 1.127_8$<br>$E_0 - 27.03$ | D<br>P<br>T                    | 6250<br>6260*<br>121° <sup>3</sup><br>3700 <sup>7</sup>              | 6260<br>120<br>3284 | 6463<br>130<br>3120 |

Table 3 (a) Detonation properties of nitromethane

a); by inverse method of wood et al<sup>35)</sup>

b); by Craig<sup>34)</sup>

c) ; by inverse method of Manson<sup>28)</sup>

d); by author from KHT p-up curve (Fig. 6) using Craig<sup>34)</sup> data

e) ; Mader 14)

f); Kato of Poitiers<sup>31)</sup>

 $\rho_0$  (g/cm<sup>3</sup>)  $E_0$  (kcal/mole)

Table 3 (b)Calculated compositions of detonation<br/>products of nitromethane.

| NM (CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ) | KHT<br>(C-J) | BKW<br>(C-J) | KHT <sup>a)</sup><br>(10 Kbar) | Experiment <sup>b)</sup><br>(Ornellas) |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------------|--|
| H <sub>2</sub> O                      | 1.4025       | 1. 4780      | 0. 878                         | 0. 88                                  |
| CO2                                   | 0. 2147      | 0. 1662      | 0. 303                         | 0. 26                                  |
| СО                                    | 0. 1671      | 0. 1895      | 0. 517                         | 0. 55                                  |
| $N_2$                                 | 0. 4908      | 0. 4981      | 0. 488                         | 0. 39                                  |
| H <sub>2</sub>                        | 0.0669       | 0.0120       | 0. 302                         | 0. 29                                  |
| O <sub>2</sub>                        | 0.0000       | 0.0000       | 0.                             | —                                      |
| NH <sub>3</sub>                       | 0. 0183      | 0. 0038      | 0. 024                         | 0. 12                                  |
| Н                                     | 0.0002       | 0.0000       | 0.                             | -                                      |
| ОН                                    | 0.0008       | 0.0000       | 0.                             | _                                      |
| CH.                                   | 0. 0014      | 0.0002       | 0. 143                         | 0.03                                   |
| NO                                    | 0.0003       | 0.0000       | 0.                             | _                                      |
| C (S)                                 | 0. 6168      | 0. 6421      | 0. 037                         | 0.05                                   |

a); at isentropic pressure of 10 kbar through C-J point

b); composition measured using a gold confinement by Ornllas<sup>33)</sup>

|                                       | C         | C <sub>P</sub> | ي                     | α                                     | $(\partial D/\partial T_0)_{P0}$ | $(\partial D/\partial P_0)_{T^0}$ |
|---------------------------------------|-----------|----------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                                       | (m/sec)   | (cal/g)        | (Mbar <sup>-1</sup> ) | (×10 <sup>3</sup> deg <sup>-1</sup> ) | (m/sec/deg)                      | (m/sec/kbar)                      |
| Davis et al <sup>20</sup>             | 1335      | 0. 414         | 66. 9                 | 1. 158                                | -3.962                           | 238                               |
| (KHT)                                 | —         | —              | —                     |                                       | (-3.964)                         | (273)                             |
| Brochet et al <sup>28)</sup><br>(KHT) | 1423<br>— | 0. 418<br>—    | 62. 1                 | 1. 19                                 | -3.95<br>(-4.081)                | 197<br>(247)                      |

**Table 4** Variation of detonation velocity of nitromethane with initial temperature  $T_0$  and initial pressure  $P_0$ .

C; sound velocity  $\boldsymbol{\epsilon}$ ; compressibility  $C_P$ ; specific heat  $\boldsymbol{\alpha}$ ; thermal expansion coefficient

Table 5Repulsive coefficents in KHT equa-<br/>tion. All the data are fitted to agree<br/>with measured Hugoniots less than<br/>200 kbar except H, OH and NO.

| $\lambda_i^{3/n}$ (cm <sup>3</sup> (10 <sup>12</sup> erg) <sup>3/n</sup> ) |       |        |       |        |  |  |
|--|-------|--------|-------|--------|--|--|
|  | n = 9 | n = 12 | n=15  | n = 18 |  |  |
| H₂O  | 6.1   | 7.2    | 7.7   | 8.0    |  |  |
| CO2  | 14.0  | 14.6   | 14.8  | 15.0   |  |  |
| N <sub>2</sub>   | 9.8   | 10. 6  | 11.3  | 12.1   |  |  |
| H <sub>2</sub>   | 2.9   | 3.7    | 4. 35 | 5.0    |  |  |
| 01   | 9. 2  | 9.7    | 10. 1 | 10.5   |  |  |
| NH 3   | 9.1   | 10. 0  | 10.5  | 11.0   |  |  |
| ОН   | 5.65  | 5.7    | 5.6   | 5.5    |  |  |
| Н  | 1.25  | 1.9    | 1.95  | 2.5    |  |  |
| Сн₄  | 11.0  | 11.8   | 12.4  | 13.0   |  |  |
| NO   | 9. 15 | 10. 1  | 10. 1 | 12. 25 |  |  |

%)を1.27cm 厚の金の容器に入れて0.75gのブース ターにより起爆した場合のものである。測定された組 成は C-J点の組成よりは Fig.6 に示した P-U<sub>P</sub> 曲線 の 10k bar 付近での平衡組成に近い。他の HMX 等の 実験においても厚い金の容器に入れた場合は数kbarま で等エントロピー膨張した所での計算による平衡組成 に近い値が船定されている。しかし、同じように実験 を操薬包より行った場合は金の容器を用いた場合に比 べて CO や H<sub>2</sub>が多く生成する。これはここでは特に 示さなかったが大気圧下での等圧分解を仮定した場合 の組成に近い。爆轟生成気体の組成の計算は産業用爆 薬の後ガスの組成を知る上で重要であるが実用的な計 算を行うには周囲の空気や薬包紙等との反応も考慮す る必要があるとされている。

Table 3, Table 6 に示した NM の実験値で Craig<sup>34)</sup> の測定した爆轟圧力が 141 kbar (23℃) と極めて高い。 Davis 等<sup>37)</sup> は等モルの硝酸, アセトニトリル, 水から なる NM と同じ原子組成の液体爆薬を用いて Wood等 <sup>34)</sup>の C-J 仮定を正しいとした理論により得られる

 
 Table 7 Measured detonation temperatures of nitromethane and nitroglycerine

| NM      | NG            | Ref.  |        |
|---------|---------------|---|--------|
| 3800 K  | 4023 K        | Gibson et al 23)                                | (1958) |
| 3700    | 4000          | Voskoboinikov et al <sup>41)</sup>              | (1960) |
| 3380    | 3470          | Mader et al 14)                                 | (1961) |
| 3380    |               | Burton et al 42)                                | (1964) |
| 3600    |               | Dremin <sup>44)</sup> , Trofimov <sup>45)</sup> | (1969) |
| 3513    |               | Malaval et al 48)                               | (1970) |
| 3280    |               | DeBlazi et al (7)                               | (1975) |
| 3300    |               | Urtiew <sup>43)</sup>                           | (1976) |
| 3430±19 | $4259 \pm 36$ | Burton et al 32)                                | (1981) |
| 3700    |               | Kato et al <sup>31</sup>                        | (1981) |

Inverse 法から NM のC-J 圧力は 126.5±5.4 kbar であるとした。その結果, Davis 等 は C-J 仮定は譲 りと結論した。しかし, その後 Petrone<sup>36)</sup>等多くの研 究者は Craig の C-J 圧力値は NM の反応帯長を無視 した事によるもので, Craig の実調値から C-J値は127 kbar になるとしている。本計算の結果は Petrone 等 の主張に近い結果を与えている。

#### 4. 結 論

CHNO系爆薬に対するKHT式の妥当性について 検討した結果、分子間ポテンシャル指数nを9とした 場合、計算値は爆速及び爆圧に対しては±5%程度の 限逆内で実験値と合致する。しかし、爆磁温度の計算 値を実測値と比較した場合、実測値の信頼性に問題が あるが、nは9から18までの広い範囲にある事がわか った。又、0.5g/cm<sup>3</sup>以下の初期密度の低い爆薬に対し てもnが9以上の方が良い結果を与える可能性のある 事もわかった。したがってnの値はいくらがよいか、 又ここで用いたKHT式が妥当なものであるかどうか という事については、現状では信頼性の高い爆姦温度 の測定値や低密度爆薬の爆轟特性の測定値等が乏しい ので明確な結果を得る事はできない。しかし、分子間 ポテンシャル指数数nを大きくすると圧力領域に応じ

| Table 6 Detonation properties of liquid explosi | ives | es |
|---|------|----|
|---|------|----|

| ·  |             | Detonation                          | proper               |                     |                     |                     |                      |                     |
|--|-------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|  | C-J         | Euch                                | D.f                  |                     | KI                  | HT                  |                      | DVW                 |
| Explosive  | Param       | ExpL                                | Kel                  | n=9                 | n=12                | n=15                | n=18                 |                     |
| Nitromethane<br>$\rho_0$ 1. 128<br>$E_0$ -27. 03                                       | D<br>P<br>T | 6290<br>127<br>(Table 7)            | (14)<br>(27)         | 6272<br>122<br>3296 | 6281<br>114<br>3488 | 6268<br>112<br>3599 | 6252<br>1110<br>3682 | 6463<br>130<br>3120 |
| Nitroglycerine<br>ρ <sub>0</sub> 1.59<br>Ε <sub>0</sub> - 89.02                        | D<br>P<br>T | 7580<br>238<br>(Table 7)            | (14)<br>(40)         | 7647<br>233<br>3864 | 7999<br>221<br>4216 | 7960<br>207<br>4450 | 7994<br>210<br>4668  | 7700<br>246<br>3216 |
| Nitroglycol<br>ρ <sub>0</sub> 1. 48<br>Ε <sub>0</sub> —58. 3                           | D<br>P<br>T | 7400<br>4400                        | (41)                 | 7484<br>204<br>4077 | 7715<br>202<br>4466 | 7680<br>191<br>4685 | 7687<br>187<br>4836  |                     |
| Liq. TNT<br>$\rho_0$ 1.4502<br>$E_0$ -2.64   | D<br>P<br>T | 6590<br>172<br>3030                 | (14)                 | 6440<br>158<br>3587 | 6475<br>146<br>3859 | 6440<br>143<br>3996 | 6417<br>140<br>4085  | 6556<br>160<br>3055 |
| Ethyl nitrate<br>ρ <sub>0</sub> 1. 105<br>E <sub>0</sub> - 45. 45                      | D<br>P<br>T | 5800<br>3157<br>3130                | (32)<br>(42)         | 5951<br>103<br>3117 | 5955<br>99<br>3282  | 5926<br>99<br>3385  | 5893<br>97<br>3457   | 2661                |
| Methyl nitrate<br>ρ <sub>0</sub> 1.217<br>Ε <sub>0</sub> -37.2                         | D<br>P<br>T | 6750<br>4500                        | (41)                 | 6878<br>145<br>3734 | 6916<br>147<br>4121 | 6883<br>137<br>4274 | 6867<br>135<br>4274  |                     |
| DEGDN<br>$\rho_0 \ 1.380$<br>$E_0 \ -103.54$   | D<br>P<br>T | 6600<br>3373<br>3320                | (32)<br>(42)         | 6845<br>163<br>3298 | 6982<br>159<br>3563 | 6961<br>152<br>3699 | 6924<br>155<br>3847  | 2768                |
| NM/TNM<br>1/0. 071 mole<br>ρ <sub>0</sub> 1.197<br>E <sub>0</sub> -26. 4               | D<br>P<br>T | 6570<br>138<br>3480<br>4171         | (14)                 | 6669<br>140<br>3608 | 6712<br>136<br>3910 | 6718<br>133<br>4055 | 6719<br>134<br>4183  | 6798<br>153<br>3354 |
| NM/TNM<br>1/0. 12 mole<br>ρ <sub>0</sub> 1. 235<br>E <sub>0</sub> -26. 0 <sup>30</sup> | D<br>P<br>T | 4461                                | (31)                 | 6884<br>156<br>3832 | 6946<br>150<br>4146 | 6964<br>150<br>4333 | 6979<br>147<br>4459  |                     |
| NM/TNM<br>1/0. 25 mole<br>ρ <sub>0</sub> 1. 309<br>E <sub>0</sub> -24. 8 <sup>a)</sup> | D<br>P<br>T | 6880<br>156<br>3750<br>4910         | (14)                 | 7018<br>170<br>4271 | 7082<br>155<br>4587 | 7036<br>151<br>4762 | 7057<br>147<br>4905  | 7094<br>181<br>3998 |
| NM/TNM<br>1/0.5 mole<br>ρ <sub>0</sub> 1.396<br>Ε <sub>0</sub> -22.6 <sup>a3</sup>     | D<br>P<br>T | 6780<br>168<br>3580<br>4390         | (14)                 | 6865<br>171<br>3687 | 69 6<br>154<br>4020 | 6845<br>149<br>4218 | 6921<br>143<br>4367  | 6908<br>179<br>3248 |
| TNM<br>ρ <sub>0</sub> 1.64<br>Ε <sub>0</sub> 8.8                                       | D<br>P<br>T | 6360<br>159<br>2800<br>2830<br>2840 | (14)<br>(31)<br>(43) | 6341<br>152<br>1565 | 6502<br>141<br>2026 | 6375<br>132<br>2305 | 6429<br>126<br>2496  | 6421<br>162<br>1341 |
| HN/Hydrazine<br>79/21 wt. %  | D           | 8600<br>8580<br>200                 | (43)                 | 8246                | 9215                | 9427                | 9645<br>029          | 8682                |
| $E_0 - 41.1^{\text{b}}$  | Ť           | 2900                                |                      | 2068                | 2298                | 240                 | 238                  |                     |
| 30/70 wt. %  | D           | 8025<br>7870                        | (43)                 | 7691                | 8282                | 8220                | 8258                 | 9393                |
|  | Ť           | 2180                                |                      | 1551                | 104                 | 149<br>1962         | 2074                 | 1008                |
| $10/11 \text{ Hydrazine/ H}_2\text{O}$<br>70/5. 9/24. 1 wt. %                          | D           | 7480<br>7750                        | (43)                 | 7146                | 7936                | 7996                | 8025                 |                     |
| $E_0 = 1.32.64$  | Р<br>Т      | 186<br>4000                         |                      | 168<br>1493         | 175<br>1695         | 167<br>1927         | 163<br>2077          |                     |

a) E<sub>0</sub>; kcal per 1 mole of NM and X moles of TNM b); kcal per 100 gram of mixtures

- 145 -

て斥力係数を変える必要があるが、nが9の場合はほ とんどの圧力範囲にわたり実験値と充分合致する計算 値を得る事ができるし、又nが9である事について明 らかに矛盾する実験的根拠も現状では少ないように思われ るのでnは9が現在までのところ最善であると考えられる。

## 文 献

- ~4)田中克己,工業火薬協会誌,43,239(1982);43, 335(1982);44,36(1983);44,44(1983)
- 5) 木原, 疋田, ibid, 13, 106 (1952); Fourth Symp. (International) on Comb., 458 (1953)
- H. C. Horning et al, Fifth Symp. (International) on Detonation, 503 (1970)
- A. N. Dremin et al "Detonation Waves in Condensed Media", Nauka, Moscow (1970)
- A. Apin, I. M. Voskoboinikov, HMFT, 117, No.5 (1961)
- E. L. Lee, H. C. Hornig, Twelfth Symp. (International) on Comb., 493 (1969)
- 10) W. Fickett, "Detonation Proeprties of Condensed Explosives Calculated with an Equation of State Based on Intermolecular Potential", Los Alamos Sci. Lab. Rept. LA 2712 (1962)
- 11) Data described in Ref. (6)
- 12) E. A. Christian, H. G. Snay, "Analysis of Experimental Data on Detonation Velocities", NA VORD Rept., 1508 (1956)
- 13) W. E. Deal, J. Chem. Phys, 27, 796 (1957)
- C. L. Mader, "Numerical Modeling of Detonations", Univ. Calif. Press (1979)
- 15) M. J. Urizar et al, Phys. Fluid, 4, 262 (1961)
- 16) W. E. Deal, Phys. Fluid, 1, 523 (1958)
- 17) T. R. Gibbs, A. Popolato, "LASL Explosive Property Data", Univ. Calif. Press (1980)
- 18) R. Meyer, "Explosives", Verlag Chemie (1977)
- 19) M. Finger et al, Sixth Symp. (International) on Detonation,. 710 (1976)
- 20) P. Rouse, J. Chem. Eng. Data, 21, 16 (1976)
- W. C. Davis, D. Venable, Fifth Symp. (International) on Detonation, 13 (1970)

- 22) 藤原, 日下部, 工業火薬協会誌, 40, 379 (1979)
- R. L. James, A. Hawkins, Fifth Symp. (International) on Detonation, 23 (1970)
- 24) 田中, 工業火薬協会誌, 36, 210 (1975)
- 25) F. C. Gibson et al, J. Appl. Phys., 29, 628(1958)
- 26) 化学便覧, 日本化学会, 丸苺 970 (1975)
- 27) W. C. Davis et al, Phys. Fluid, 8, 2169 (1965)
- 28) C. Brochet, F. Fisson, Explosifs, 113 (1969)
- J. Taylor, "Detonation in Condensed Explosives", Clarendon Press, 106 (1952)
- 30) H. N. Presles et al, Seventh Symp(International) on Detonation Preprint 1, 344 (1981)
- 31) Y. Kato et al, ibid, 1, 403 (1981)
- 32) J. T. A. Burton et al, ivid, 2, 700 (1981)
- 33) D. L. Ornellas, J. Phys. Chem, 72, 2390 (1968)
- 34) B. G. Craig, Tenth Symp. (International) on Comb., 863 (1965)
- 35) W. W. Wood, W. Fickett, Phys. Fluid, 6, 648 (1963)
- 36) F. G. Petrone, Phys. Fluid, 11, 1473 (1968)
- M. Finger et al, Sixth Symp. (International) on Detonation, 729 (1976)
- 38) C. Brochet, H. Presles, Fifteenth Symp. (International) on Comb., 29 (1974)
- M. Kusakabe, S. Fujiwara, Sixth Symp. (International) on Detonation, 133 (1976)
- P-A. Persson, T. Sjölin, Fifth Symp. (International) on Detonation 153 (1970)
- I. M. Voskoboinikov, A. Apin, Doklady, Acad. Nauk, USSR, 130, 805 (1960)
- 42) J. T. A. Burton, J. A. Hicks, Nature, 202, 758 (1964)
- 43) P. A. Urtiew, Acta Astronautica, 3, 555 (1976)
- 44) A. N. Dremin, J. Photo Sci., 17, 183 (1969)
- V. S. Trofimov, A. V. Troyan, Fiz. Gor. i Bzr., 5, 280 (1969)
- 46) C. Manaval, A. T. Conze, 9' th Congress on Speed Photography, 427 (1970)
- P. T.DeBlazi et al, Centre d' Etudes de Gramat, Rapport 575-01 (1975)

# The Study of Detonation Properties of High Explosives Using the Intermolecular Potential Model. (V) Detonation Properties of CHNO Explosives

## by Katsumi TANAKA

The applicability of the Kihara-Hikita-Tanaka (KHT) equation of state has been studied for CHNO explosives of various types. The appropriate value of the intermolecular potential conatant n in the KHT equation of state has been investigated by comparing the calculated results with experimental values of detonation properties, especially with the detonation temperature which has been reported by several workers as the brightness temperature. The constant n is the most effective parameter for the calculation of detonation temperature, while at present it is believed that there exist many uncertainties in the measurements of detonation temperature. In this situation, the value of constant n ranges from 9 to 18 due to significant deviations in measured detonation temperatures.

As a result, though difficult to determine accurately, it is most probable for n to be 9 which gives the good agreement with measured detonation velocities and pressures within 5 %.

(National Chemical Laboratory for Industry, Yatabe, Tsukuba, Ibaraki)

- 147-