



HBr, CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>を加えたものである。他に可能な生成物としてはX, CHX<sub>n</sub>, CX<sub>n</sub> (X; Cl, Br n=1~2)が考えられるが、C-J値に与える影響は小さいので除外した。これらの熱力学データはCHBr<sub>3</sub>以外はJANAF<sup>9)</sup>の熱化学表によった。CHBr<sub>3</sub>は適当な熱力学データがなかったので比熱のみCHCl<sub>3</sub>のデータを用い他のデータは推定によった。これらのハロゲンを含む爆轟生成物のうち完全分解を仮定した時爆轟特性に効果を及ぼすものは主として発熱量の多いHCl, HBrのハロゲン化水素であり、Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>も若干の効果を与える。それ以外のCHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>等の原子数の多い分子の生成は無視できる事が多い。CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>の斥力係数はDickらの<sup>4)~6)</sup>Hugoniot測定値と合うように、第1報<sup>1)</sup>の方法より求めた。それ以外のHCl等の爆轟生成物の斥力係数はNM/CCl<sub>4</sub>及びNM/CHBr<sub>3</sub>の爆速値及び分子間距離より推定して求めた。ハロゲンを含む爆轟生成物の斥力係数はTable 1に示した。

Table 1 Used constants of intermolecular potential,  $\phi(r) = \lambda/r^n$ .

	$\lambda^{3/n}(\text{cm}^3(10^{12}\text{erg})^{3/n})$	
	n=9	n=18
Cl <sub>2</sub>	23.9	24
Br <sub>2</sub>	27.5	35
HCl	11	13
HBr	18	28
CCl <sub>4</sub>	60	60
CBr <sub>4</sub>	70	—
CHCl <sub>3</sub>	47.5	—
CHBr <sub>3</sub>	53	—

希釈に用いた不活性物質が分解しない場合についてはCHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHBr<sub>3</sub>の場合についてのみ計算した。アセトン等で希釈した場合についてはこれらの高温での熱力学値が不明のため完全分解を仮定した場合についてのみ計算を行った。

### 3. 計算結果と考察

最初にNMをCCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>で希釈した場合の爆轟速度, 爆轟圧力, 爆轟温度を計算した結果を実験値と比較した。

Fig. 1にNMとCCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>の混合爆薬の爆轟速度と希釈率(Vol.%)の関係の計算値と実験値の比較を示した。実験値は日下部<sup>7)</sup>及びBrochetら<sup>8)</sup>によるものである。希釈液を非反応性として計算した場合CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>では実験値に比べて差が大きく又希

釈による爆速の低下が著しい。CHBr<sub>3</sub>で希釈した場合ではCHBr<sub>3</sub>を非反応性としても実験値に近く100~150m/sec程度爆速が低い結果となった。

Fig. 2には爆轟圧力と希釈率(希釈液のNMに対するモル比)の関係についての計算値と実験値の比較を示した。実験値はBrochet等<sup>8)</sup>が爆轟ガスの爆速と爆速の初温による変化等の実験値よりManson<sup>9)</sup>のInverse法により間接的に求めたものである。爆轟圧力については希釈液を非反応性として取り扱った方がよい結果を与えるように思われる。しかし、Fig. 2に示した希釈率はFig. 1の希釈率になおすと20vol%程度までであり、この程度の希釈範囲では、希釈液の反応による差は少ない。

Fig. 3及びFig. 4に不活性物質の反応を考慮した場合のNMとCCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>の爆轟温度が示されている。実験値はPreslesら<sup>9)</sup>の測定した脚度温度である。爆轟温度についての計算はFig. 1とFig. 2に示した爆速, 爆圧の計算の場合と異り, 斥力係数nを通常の9から18に変えて計算している。nを変えた理由は第5報<sup>1)</sup>で示したようにKHT式により求められる爆轟温度が主としてnに依存し, Preslesら<sup>9)</sup>の測定値はNM及びNM/TNM(テトラニトロメタン)系に対する計算で示したようにnが18の時の値に近いからである。nが18の場合, 前報で示したように爆轟圧力の計算値が低くなる。爆轟温度の計算値は希釈に用いた不活性物質が反応すると考えた場合についてのみ図に示したが, ハロゲンを含む不活性物質を非反応性とする爆轟温度は実験値よりはるかに低くなる。これは不活性物質の分解により生ずるHCl, HBrが発熱性物質である事による。Fig. 3, Fig. 4に示した爆轟温度の計算値はNBとCHBr<sub>3</sub>で希釈した場合を除いて実験値とよく合っている。

NMをアセトンで希釈した場合, 爆轟波に乱れが生ずる事は, Persson<sup>10)</sup>, Mallory<sup>11)</sup>, Persson<sup>12)</sup>, Urtiew<sup>13)</sup>等の流し写真, 瞬間写真や爆轟後に回収された容器上の爆痕等によりよく知られている。同様の現象はNMをCHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>と混ぜた場合にも観測されている。これらNMを溶剤で希釈した場合に見られる乱れの模様は一見すると酸素-水素の爆轟性気体をアルゴン等で希釈した場合に見られるセル構造とよく似ている。しかし, 希釈したNMの爆轟波面の構造が酸素-水素の爆轟波と同じかどうかはわからない。それはNMの反応帯長が気体爆轟の場合に比べて極めて小さい事による。このようなNM中の爆轟波の乱れの存在にもかかわらず, 概略爆速等の計算値と実験値は不活性物質の反応性を考慮してやるとよく一致する。Fig. 5にNMとNE, アセトンの混合液の爆速の計算値と実験値を

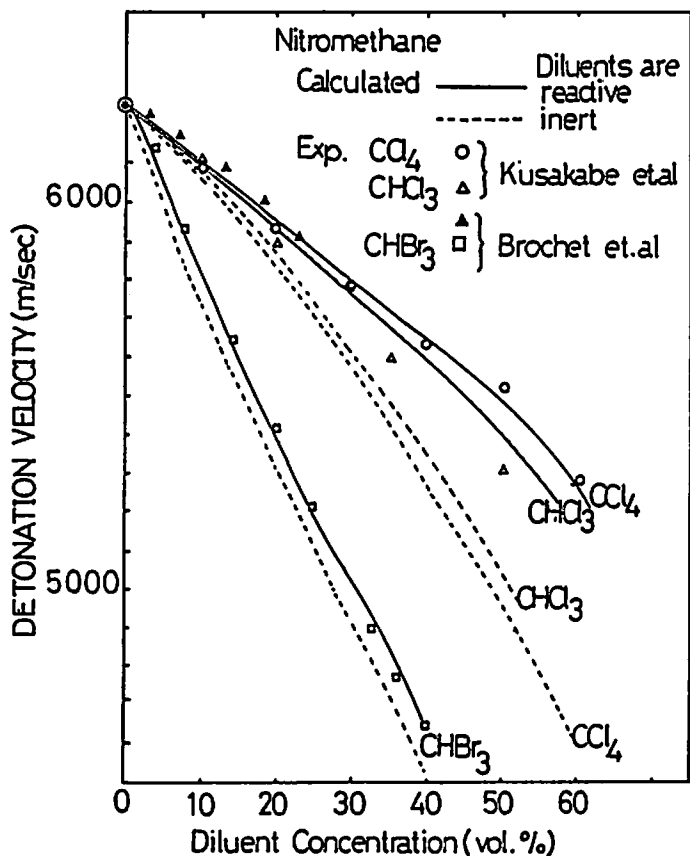


Fig. 1 The calculated result and experimental values of detonation velocity of nitromethane diluted with carbon tetrachloride<sup>7)</sup>, chloroform<sup>7) 8)</sup> and with bromoform<sup>8)</sup>. In all the figures, solid lines and dashed lines show the calculated result assuming that added diluents are reactive or inert respectively.

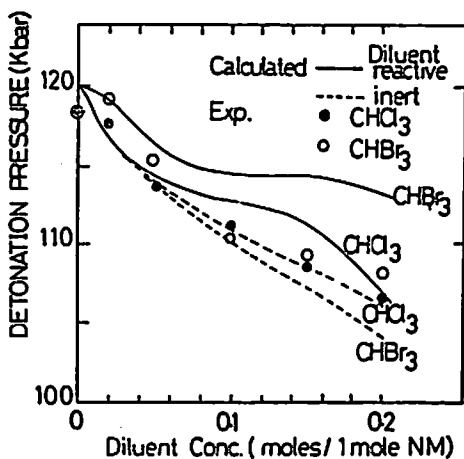


Fig. 2 The calculated result of detonation pressure of nitromethane diluted with chloroform and bromoform.

を示した。

Fig. 6にMNの $\text{CHCl}_3$ 及び $\text{CCl}_4$ の希釈液の爆轟特性の計算結果と実験結果の比較を示した。Fig. 7には同じくAn-NA化学量論組成の液体爆薬についての結果を示した。実験値は藤原<sup>14)</sup>のドラムカメラによる測定値でNM系のものに比べると実験精度は低い。 $\text{CHN OCl}$ 系液体爆薬の爆轟特性は希釈に用いた不活性液体の反応性を仮定した方が実験値とよく一致する。 $\text{CHN OBr}$ 系液体爆薬では信頼性の高い実験値が少ないのでよくわからないが希釈に用いた液体の反応性を考慮しなくても実験値とよく一致する。Brを含む系としては他に藤原<sup>14)</sup>のNM-テトラブromエタン(TBE)についての実験値があるが、これはかなり不安定な爆轟であり、NM90/TBE10 vol. %で実測爆速は5200m/secに対し計算値は5835m/sec、NM80/TBE20 vol. %では実測値5000m/sec(但し爆轟中断を起こしている)に

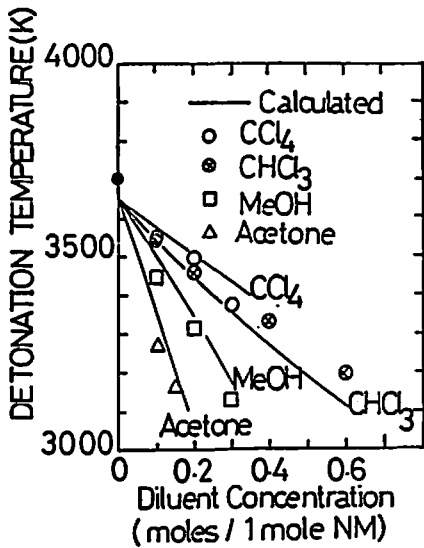


Fig. 3 The calculated result and experimentally observed values<sup>9)</sup> of detonation temperature of nitromethane diluted with carbon tetrachloride, chloroform, methanol and with acetone. (intermolecular potential constants are taken from the case  $n=18$  for only temperature calculation. See text)

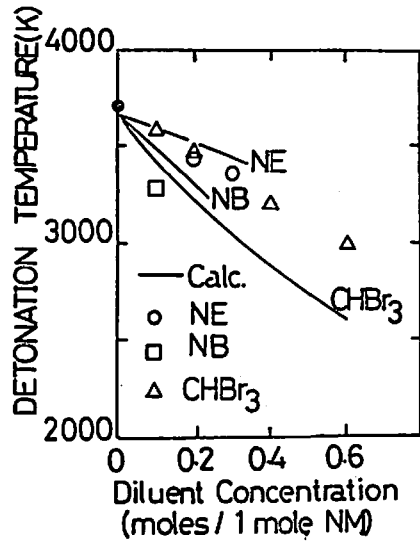


Fig. 4 Detonation temperature of nitromethane diluted with nitromethane, nitrobenzene and with bromoform under the same situation of Fig. 3

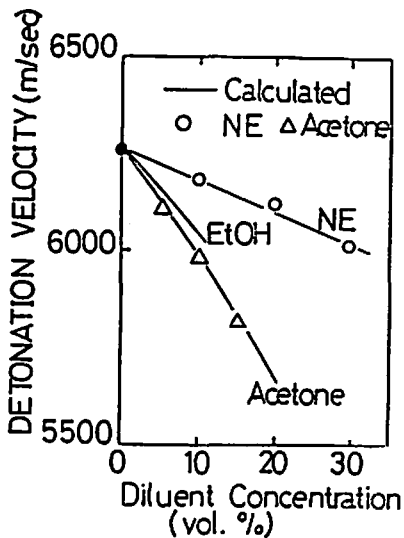


Fig. 5 The calculated result and experimentally observed values<sup>7)</sup> of detonation velocity of nitromethane diluted with nitroethane, ethanol and with acetone.

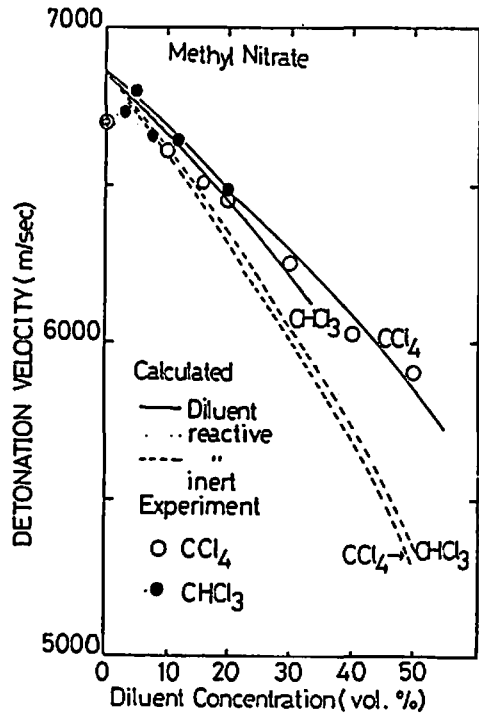


Fig. 6 The calculated result and experimentally observed values<sup>10)</sup> of detonation velocity of methyl nitrate diluted with chloroform and carbon tetrachloride.

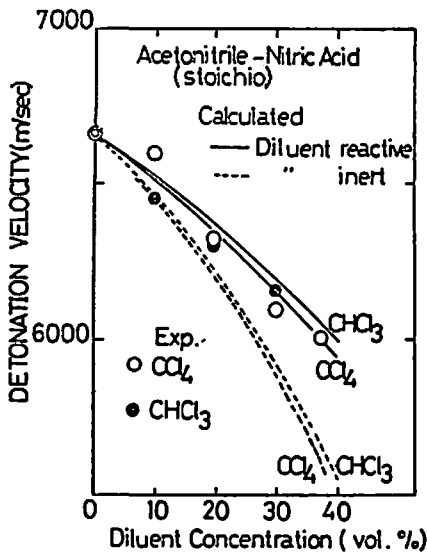


Fig. 7 The calculated result and experimentally observed values<sup>14)</sup> of detonation velocity of stoichiometric mixture of acetonitrile/nitric acid diluted with carbon tetrachloride and chloroform.

対し計算値は5394m/secとなり、実験値が200m/sec程度高い誤差を含む爆速を与えている事を考慮すると計算値と大きく異なる。

その他 NM/CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub> の系についても藤原<sup>14)</sup>の実験値と比較した。NM80/CCl<sub>4</sub> 10/CS<sub>2</sub> 10 vol. % 及び NM70/CCl<sub>4</sub> 15/CS<sub>2</sub> 15 vol. % では各々、実測値5993m/sec (計算値5793m/sec), 同5836m/sec (同5489m/sec)となり実験誤差を考慮するとよく合致している。この場合 CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> を非反応性として計算しても爆速の計算値の変化はほとんどなかった。CS<sub>2</sub> の斥力係数は Dick の実測 Hugoniot 値より求めたものである。

塩素を含む系の爆薬においては斥力係数の決定にあいまいな点が残されているが、上記の計算に用いた斥力係数をトリニトロクロルベンゼンの爆轟特性計算に応用すると比重 1.76g/cm<sup>3</sup> で爆速 7207m/sec となり実測値 (7150~7200m/sec) とよく合う。又、藤原<sup>15)</sup> の NM/過塩素酸水溶液 (UPS) 系についても実測値と計算値は 100m/sec の誤差内で一致する。但し過塩素酸アンモニウム (AP) に対しては実験値に比べて 400~500m/sec 高い爆速の計算値を与える。AP に対する計算結果は RUBY コードに近い結果となった。AP の爆轟温度の計算値は 1000~1800K ときわめ

て低く AP が理想的な爆轟をおこさないため計算値と実験値に差異が生じたものであろう。

#### 4. 結論

不活性液体で希釈された爆薬の爆轟特性を KHT 式により計算した結果、不活性液体を爆轟波面において非反応性としても実験値と合致する場合もあるが、不活性液体を反応性とした方が更によい計算結果を得られる事がわかった。これは不活性物質と液体爆薬が均質に混合されていて爆轟波面で不活性物質が爆轟生成物と充分熱化学的平衡状態に達しているためと思われる。

#### 謝辞

爆轟温度の測定データを提供された福井工大の加藤 幸夫博士に感謝の意を表す。

#### 文献

- 1) 田中克己, 工業火薬協会誌, 43, 239 (1982); 43, 335 (1982); 44, 36 (1983); 44, 44 (1983); 44, 134 (1983)
- 2) T. Hikita, S. Fujiwara and M. Kusakabe, Thirteenth Symp. (international) on Combustion, pp1165 (1971)
- 3) JANAF Thermochemical Tables, The Thermal Research Laboratory, Dow Chem. Co., Midland, Michigan (1965)
- 4) R. D. Dick, J. Chem. Phys., 74, 4053 (1981)
- 5) R. D. Dick, J. Chem. Phys., 52, 6021 (1970)
- 6) S. P. March, "LASL Shock Hugoniot Data", Univ. Calif. Press (1980)
- 7) M. Kusakabe, S. Fujiwara, Sixth Symp. (international) on Detonation, ONR, ACR-221, pp133 (1976)
- 8) C. Brochet and H. Presles, Fifteenth Symp. (international) on Combustion, pp29 (1974)
- 9) H. N. Presles et al, Seventh Symp. (international) on Detonation, preprints pp344 (1981)
- 10) A. N. Dremin et al, Comb. and Flame, 7, 153 (1963)
- 11) H. D. Mallory, J. Appl. Phys., 38, 5302 (1967)
- 12) P. A. Persson and G. Persson, Sixth Symp (international) on Detonation, ONR, ACR-221, pp 414 (1976)
- 13) P. A. Urtiew and A. S. Kusubov, Fifth Symp. (international) on Detonation, ONR, ACR-184, pp105 (1970)
- 14) 藤原修三, "凝縮相多成分系爆薬の爆轟", 東京大学学位論文 (1971)
- 15) S. Fujiwara et al, Sixth Symp. (international) on Detonation, ONR, ACR-221, pp450 (1976)

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

VI. The Effects of Inert Additives on Liquid Explosives.

by Katsumi TANAKA

Detonation properties of liquid explosives diluted with inert solvents have been calculated using Kihara-Hikita-Tanaka equation of state. If inert additives are assumed to be reactive in the detonation wave in liquid explosives, calculated results agree well with experimentally observed values.

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

---