

Fig. 1 (002) line profiles of GP samples
 GP: Graphite
 a: GP samples which were exploded with PETN and washed with acetone
 b: GP samples which were obtained from the above (a) by an aqueous hydrochloric acid treatment

電子顕微鏡観察は水中に分散させた試料をマイクログリッドにつけて30万倍で観察した。写真ではこれを3倍に拡大した。

3. 結果と考察

3.1 X線回折

結晶構造変化に対するマクロの立場からの情報はX線回折測定によって得られる。被爆GPのX線回折を行ったら、回折強度はもとのGPに比べて著しく減少した。炭素の最強線である(002)回折線を例にとってFig. 1に示す。被爆により(002)回折線の強度は著しく減少している。希塩酸処理前後(Fig. 1 a,

b)で比較すると、希塩酸処理前、すなわちアセトン洗浄のみでは回折線強度は測定されないほどに極端に弱い。希塩酸処理前後で回折線強度は処理前に比べて増加している。塩酸処理前後で回折線の強度が変化することは、被爆GPでは表面層が無定形化しており、この無定形層が希塩酸処理によって除かれたことを示す。表面層に金属微粒子(雷管及び試料充填管に起因する銅微粒子)が付着していると酸による金属微粒子の溶解と共に被爆GPの表面層は剥離される形で除去されると考えられる。Fig. 1に示す回折線の変化はボールミル粉碎黒鉛のそれと異なる。ボールミル粉碎では粉碎の進行に伴って回折線のブロードニングが見られる⁵⁾。又、PETN爆薬がより高含量である80wt%の方が爆発時にGPに対する作用は大きいと推定されるが、Fig. 1での回折線強度の比較ではその差は顕著でない。又、充填密度変化に注目してみると、低充填密度でも大きな効果があることがわかる。X線回折線強度は粉末試料の場合、試料ホルダーへの充填密度にも影響されるのでFig. 1に示す程度の回折線強度の差では厳密なこととは言えないが、PETN/GP混合系の爆発において低充填密度で構造変化が大きいとすると、充填密度に依存する空隙率が無視できないことを示している。空隙率が高いと爆発時の空気の断熱圧縮による温度上昇効果は大きく、GPの表面層はそれだけ熱衝撃効果を強く受けている可能性がある。実際、PETN爆薬について計算されているC-J点での温度と圧力をPETN爆薬の充填密度に対してプロットしてみるとFig. 2のようであり^{6) 7)}、低充填密度での爆発では温度効果が大きく、高充填密度での爆発では圧力効果が大きいことが知られる。

希塩酸処理により表面層が除かれた被爆GP試料の回折線から格子定数と結晶子の大きさを求めてTable 1に示す。Table 1において特徴的である点は、黒鉛結晶子の大きさ、即ち $L_{c(002)}$ 、 $L_{a(110)}$ 、 $L_{c(112)}$ は小さくなっているにもかかわらず、格子定数 d_{002} 、 d_{110} 、 d_{112} の値はもとのGPのそれらとほとんど変わっていないところにある。格子定数に変化を与えずに結晶子の大きさに変化をもたらすような作用は、PETN爆薬の爆発により発生した衝撃波による切断効果で説明される。結晶子の減少率をa-軸、c-軸方向で見ると、減少率は $L_{a(110)} > L_{c(002)}$ であり、c-軸方向から炭素層面の切断も容易に起こったことを示している。切断効果はPETN爆薬の含量と試料の充填密度が高いほど大きいようにとらえられる。

3.2 ESR吸収スペクトル

GPには高濃度のラジカルが存在している。ラジカル濃度やラジカルが存在している環境の変化について

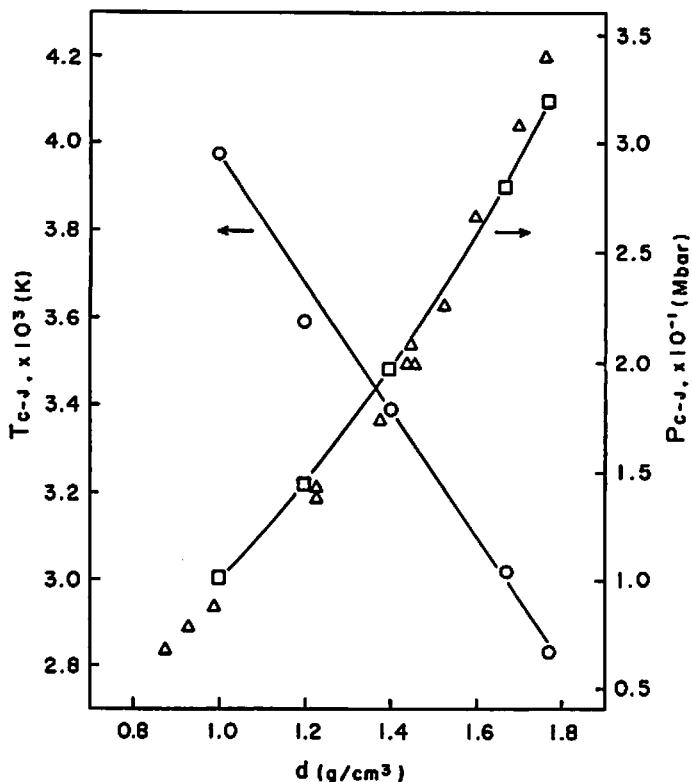


Fig. 2 Plots of computed temperature (T) and pressure (P) of PETN against density (d) exploded (at Chapman-Jouguet point)

○, □ : Values from reference (6)
 △ : Values from reference (7)

Table 1 X-ray diffraction data of graphite samples exposed to the explosion reaction with PETN

Sample	Spacing and crystallite size (Å)					
	d_{002}	$L_{c(002)}$	d_{110}	$L_{a(110)}$	d_{112}	$L_{c(112)}$
GP(Graphite)	3.354	710	1.232	1350	1.156	240
PETN/GP=70/30 $d=0.96 \text{ g/cm}^3$	3.359	500	1.232	680	1.156	200
PETN/GP=70/30 $d=1.29 \text{ g/cm}^3$	3.354	440	1.231	680	1.157	160
PETN/GP=80/20 $d=0.90 \text{ g/cm}^3$	3.355	440	1.232	630	1.156	120
PETN/GP=80/20 $d=1.24 \text{ g/cm}^3$	3.354	390	1.233	570	1.156	110

はESR吸収スペクトルから知見が得られる。Fig. 3に希塩酸処理後の被爆GPとものGPのESR吸収スペクトルを比較して示す。被爆GPではESR吸収スペクトル強度は減少している。PETN爆薬含量70wt%及び80wt%で低充填密度と高充填密度の場合で比較す

ると、スペクトル強度の減少は低充填密度で著しい。即ち、スペクトル強度の減少ははじめの充填試料中のPETN爆薬含量よりも充填密度に大きく依存していることがわかる。このラジカル濃度の減少は温度上昇効果で説明される。即ち、Fig. 2に示した通り、充填

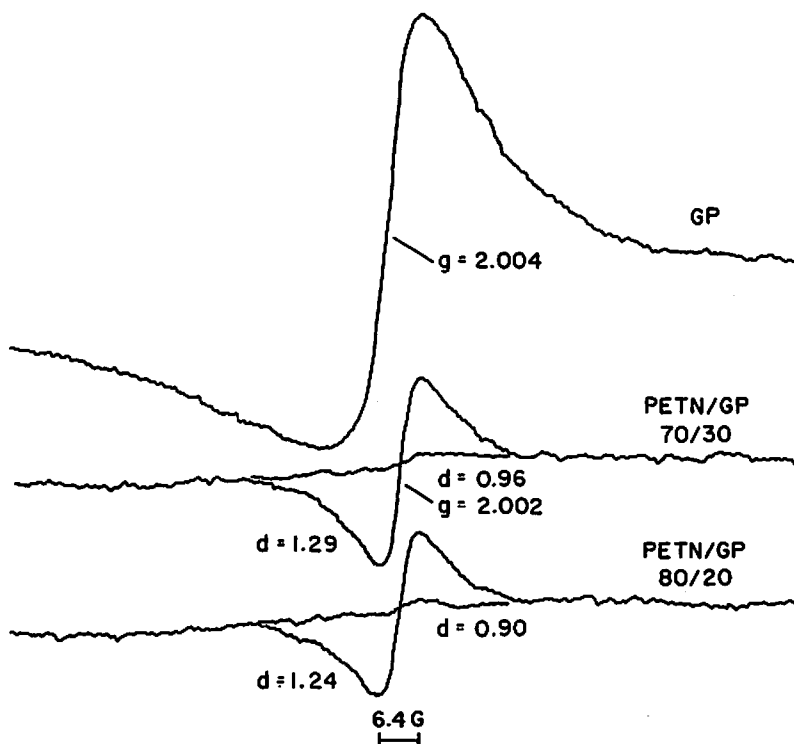


Fig. 3 ESR spectra of GP samples treated with an aqueous hydrochloric acid after explosion with PETN



Fig. 4 High resolution electron micrograph of GP sample treated with an aqueous hydrochloric acid after explosion with PETN (PETN/GP=80/20)

密度の低下によって爆発温度は上昇する。高温にさらされるほどGP中のラジカルは安定に存在できずに消

失すると思われる。又、もとのGPのESR吸収スペクトルはFig. 3に示すように微分曲線は左右非対称で

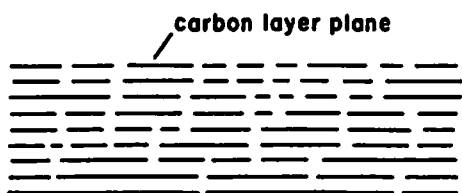


Fig. 5 A schematic drawing of a typical explosion damage seen in stacking carbon layer planes of GP indicated by an arrow in Fig. 3

ある。これは表皮効果に起因する現象であり、非対象の大きさはGP粒子の大きさや形に依存する⁸⁾。非対象パラメーターであるA/B (Aは微分曲線のベースラインから上部ピークまでの距離、Bはベースラインから下部ピークまでの距離を示す)は被爆GPではPETN爆薬含量70wt%, 80wt%の場合でA/B≒1であり、GP結晶子の微細化が進行していることが支持される。g-値は2.00でフリースピンの値であり変化は認められなかった。

3.3 高分解能電子顕微鏡観察

ミクロの局所的な構造変化は炭素層面の積層を直接観察することによって得られる。GPは炭素層平面が3.35Åの間隔で規則正しく重なった構造を形成している。この炭素層面の積層の様子は高分解能電子顕微鏡により格子像として観察される。Fig. 4は典型的な被爆GPにおける炭素層面の電子顕微鏡写真である。この写真は希塩酸処理後の試料である。積層表面の無定形化状態、更に内部の黒鉛の直線状積層の様子がわかる。矢印の部分の層面の構造変化が特徴的で、c-軸方向からの炭素層面の切断が大規模に起こっていることがわかる。さらに切断されても炭素層面間隔、即ち d_{002} の乱れは積層の直線性を損ねるほど大きくはない。このような切断のされ方はその原因として衝撃波以外考えにくい。Fig. 4の炭素層面の積層の乱れにおける特徴をスケッチすればFig. 5のようになる。Fig. 5では結晶子は小さくなるが、炭素層面間隔に

変化がないことが強調されている。

4. 結 語

PETNの爆発反応帯にさらされたGPの損傷と構造変化の内容を明らかにした。

GP粒子の表面層は著しく無定形化し、結晶子は小さくなった。しかし内層においては格子定数はほとんど変化しなかった。表面層における変化は火傷に例えられ、内層における変化は鋭利な刃物で素早く切断して小片とする場合に例えられる。その際、温度効果は低充填密度での爆発で大きく、高充填密度での爆発では小さい。一方、衝撃効果は高充填密度で大きく、低充填密度で小さい。

本研究は相変化が生じない黒鉛安定相領域でのものである。

文 献

- 1) 生沼仙三, 松永猛裕, 中山良男, 飯田光明, 田中克己, 上田豊周, 大森正義, 細谷文夫, 工業火薬, 53, 1 (1992)
- 2) 川村和郎, 工業火薬, 53, 137 (1992).
- 3) Y. Nomura and K. Kawamura, Carbon, 22, 189 (1984).
- 4) 稲垣道夫, "炭素材料入門", P. 184 (1972) 炭素研究会.
- 5) S. Mrozowski, Proceedings of the Third Conference on Carbon, University of Buffalo, 495 (1959).
- 6) C. L. Mader, "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using The Becker-Kistiakowsky-Wilson Equation of State", P. 101 (1963) Clearinghouse.
- 7) H. C. Horning, E. L. Lee, M. Finger and J. E. Kurrle, Proceedings of Fifth Symposium (International) on detonation, p. 503 (1970).
- 8) G. Feher and A. F. Kip, Phys. Rev., 15, 337 (1955).

Characteristic of the damage of graphite exposed to the explosion reaction with PETN

by Kazuro KAWAMURA*

The graphite (GP) powder was mixed with PETN and exploded in a closed vessel under atmospheric conditions. The collected sample was measured by means of x-ray diffraction, ESR and high resolution electron microscopy. The results of the experiment on the effect of GP were characterized as follows: (1)The surface of the GP structure turned to amorphous one. (2)The GP crystallites became small, but inside lattice constants were scarcely affected. They looked as if they were cut by an edged tool which could be assumed shock wave. (3)The radical concentration decreased compared with the original GP even if the carbon layer planes were broken from c-direction. (4)The effects of temperature and pressure showed strongly on the explosion of PETN in low packing density and in high packing density individually.

(*Dept. of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, 239 Japan)
