

Table 1 Intermolecular potential constant λ (10^{12} erg \cdot cm)

Pb(g)	Ag(g)	Ag ₂ (g)	Cd(g)	Cu(g)
25.0	10.0	30.0	20.0	20.0

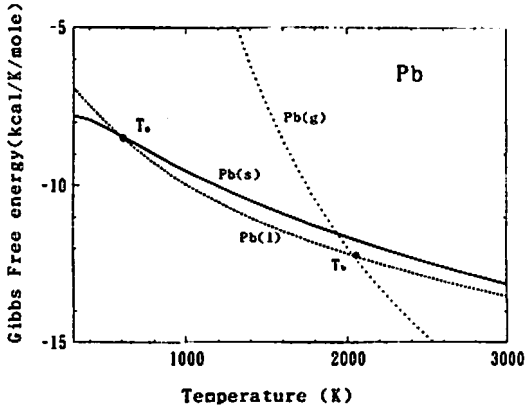


Fig. 1 Gibbs free energy of lead by JANAF¹⁰. T_b and T_m are boiling and melting temperature respectively.

び i 種気体生成物の化学ポテンシャル μ_i は

$$PV/RT = F(x)/(1 - \alpha x) \quad (1)$$

$$x = \lambda \cdot (PV)^{-3/n} \cdot V^{-1}$$

$$E = E^{\circ}(T) + 3/n(PV - RT) \quad (2)$$

$$\mu_i/RT = G^{\circ}(T) + \ln X_i + 3/n(F(x) - 1) + \int F/x dx + (\lambda/\lambda - 1)(F(x) - 1) \quad (3)$$

で与えられる。ここで $E^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T)$ は各々理想気体の内部エネルギーと自由エネルギーの温度変化を表す。又、 X_i 及び n は各々 i 種生成物のモル濃度及び分子間ポテンシャルにおける分子間距離の斥力指数である。

解析において使用した鉛、銅、銀、カドミウムの固体及び気体の熱力学定数は JANAF¹⁰, Kelley¹¹, Wagman¹² より得た。本研究で使用した (1) 式の λ を Table 1 に示す。固体金属の鉛、銅、銀及びカドミウムは Marsh 等¹⁴ の衝撃圧縮エゴニオより、Walsh-Christian¹⁵ の方法に基づいて圧力 P_H , 体積 V_H 及び温度 T_H の関数を求め、熱膨張係数 β より圧力 P , 温度 T に対する体積 V の関係式

$$V_s = V_H(P_H)\beta V_0(T_s - T_H)$$

を求めた。ここで添え字 H はエゴニオ値を意味する。

2.1 アジ化鉛 (PbN₆)

アジ化鉛は雷管の起爆薬にも使用されている代表的アジ化金属で Urbanski¹³ によれば生成熱は 113.98 kcal/mole である。計算では爆轟生成物として窒素及

び固体の鉛 Pb(s) 及び気体の鉛 Pb(g) を仮定した。Fig. 1 に表 1 の熱力学定数によるこれらの爆轟生成物の常温、常圧下での Gibbs の自由エネルギー¹⁰⁾ を示した。高圧力下では実在気体効果により Pb(g) の自由エネルギーの増加は固体に比べて大きい。温度を T , 気体定数を R とすると (3) 式より気体の自由エネルギーは理想気体の値に 10GPa 程度では RT の数倍を加えた値になる。このため、爆薬の爆轟生成物は高圧力下では平衡状態を仮定すると固体の生成物が安定となる。

KHT によるアジ化鉛の爆轟速度、圧力、温度と水島、生沼等による実験値を各々 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す。

生成物として N_2 , Pb(g), Pb(s) を仮定すると, Chapman-Jouguet (C-J) による爆轟速度は実験値より低い。一方, Vlasov による爆轟圧は計算値より低い結果となっている。

生成物を N_2 , Pb(g) とした場合に爆轟速度の計算値は、気体生成量が多くなり、吸熱効果による温度低下にもかかわらず固体の Pb(s) を仮定した場合より高くなる。ここで Pb(g) の式 (1) の分子間ポテンシャル定数 λ については予測するために必要な van der Waals 半径等の値が無いため、低密度での爆轟速度より推定した。鉛の融解熱は 1.141 kcal/mole, 気化熱は 42.53 kcal/mole で、Pb(g) の 298K における生成熱は 46.75 kcal/mole である。従って Pb(g) を仮定すると爆発熱は Pb(s) の場合の 391.4 cal/g から 239.9 cal/g になる。アジ化鉛の爆轟温度は密度が 3.0 g/cm³ 以上で 1577K で鉛の沸点 2026K 以下に低下する。計算による爆轟圧力は Vlasov の実験値より高い。

2.2 アジ化銀 (AgN₃)

アジ化銀は結石の破壊治療用爆薬として火工品に使用されている。

KHT によるアジ化銀の爆轟速度、圧力、温度と水島、生沼等による実験値を各々 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に示す。

アジ化銀の生成熱は Urbansky¹²⁾ によれば 74.2 kcal/mole である。気体の銀 Ag(g) の生成熱は Kelley によれば 67.9 kcal/mole であり、アジ化銀の爆轟において銀の爆発生成物として Ag(g) のみとすると爆発熱は 6.3 kcal/mole (0.042 kcal/g) となり、気体の Ag(g) の生成は爆轟温度を極端に低下させる。米国

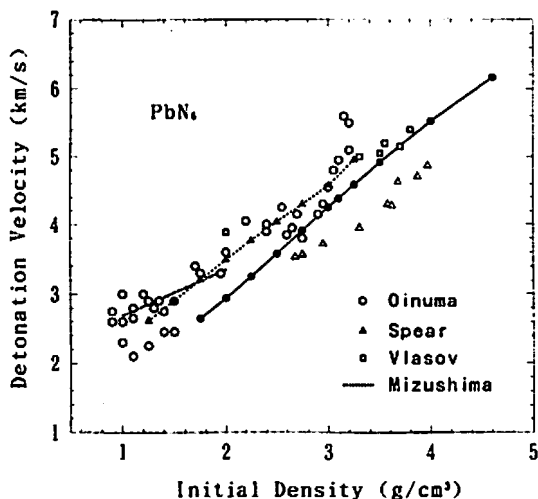


Fig. 2 Calculated detonation velocity of lead azide. Solid and dotted lines show the results by solid and gaseous lead as a detonation product respectively.

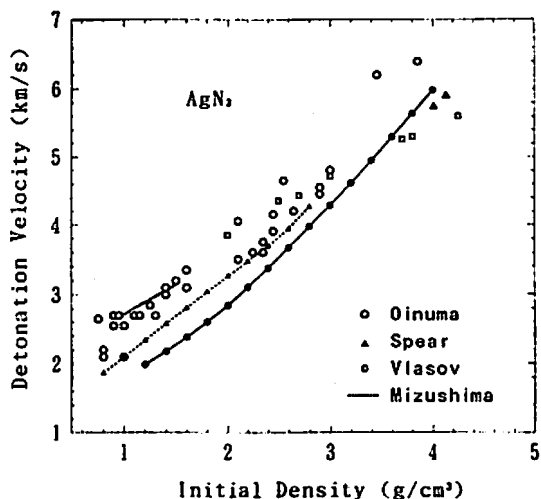


Fig. 5 Calculated detonation velocity of silver azide. Solid and dotted lines show the results by solid and gaseous silver of $\text{Ag}(g)$ and $\text{Ag}_2(g)$ as a detonation products respectively.

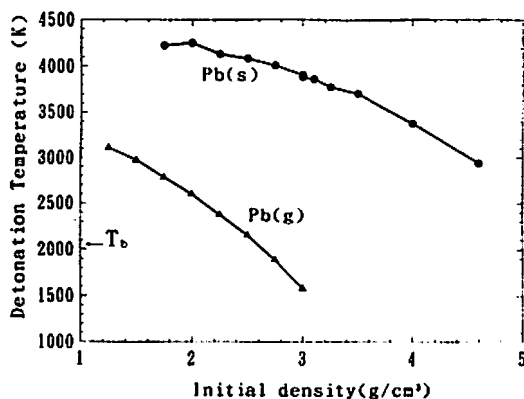


Fig. 3 Calculated detonation temperature of lead azide.

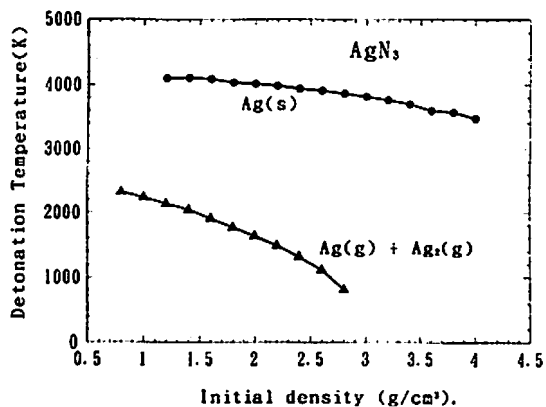


Fig. 6 Calculated detonation temperature of silver azide.

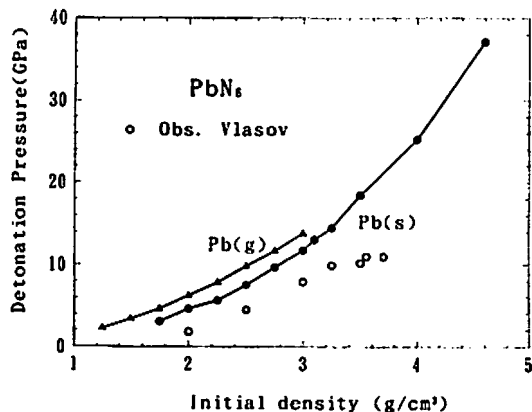


Fig. 4 Calculated detonation pressure of lead azide.

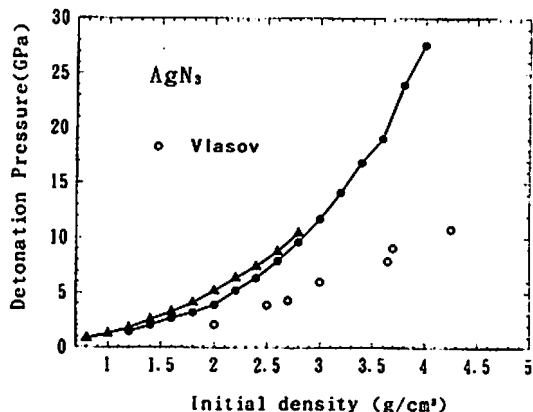


Fig. 7 Calculated detonation pressure of silver azide.

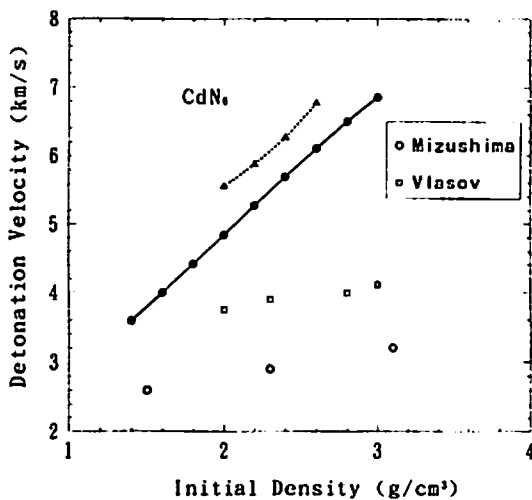


Fig. 8 Calculated detonation velocity of cadmium azide. Solid and dotted lines show the results by solid and gaseous cadmium as a detonation product respectively.

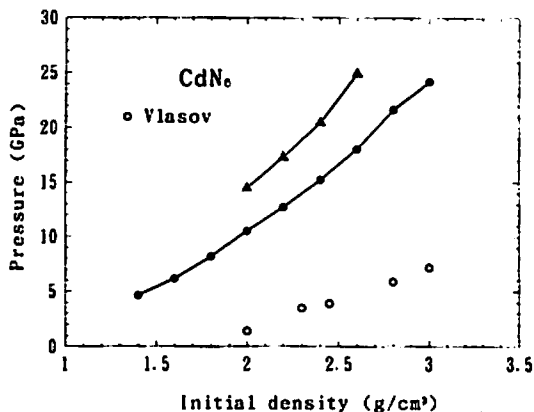


Fig. 9 Calculated detonation temperature of cadmium azide.

NBS の Wagman¹²⁾ によれば $\text{Ag}_2(\text{g})$ が存在する。 $\text{Ag}_2(\text{g})$ の 298K における生成熱は 97.99kcal/mole であるが温度に対する比熱のデータはなく、298K における値のみが報告されている。 $\text{Ag}_2(\text{g})$ の定圧比熱 C_p を温度に依らず一定とした。 $\text{Ag}(\text{g})$ の比熱の温度変化は Kelley に依った。 $\text{Ag}(\text{g})$ 及び $\text{Ag}_2(\text{g})$ の分子間ポテンシャル定数は鉛の場合と同様に爆轟速度の実験値より推定した。

生成物として N_2 , $\text{Ag}(\text{g})$, $\text{Ag}_2(\text{g})$, $\text{Ag}(\text{s})$ を仮定すると、アジ化鉛の場合と同様に C-J による爆轟速度は実験値より低い。一方、Vlasov により測定された爆轟圧は計算値より低い結果となっている。

生成物を N_2 , $\text{Ag}(\text{g})$, $\text{Ag}_2(\text{g})$ とした場合はアジ化

鉛の場合と同じ理由により爆轟速度の計算値は $\text{Ag}(\text{s})$ の場合に比べて高くなる。計算による爆轟圧力は Vlasov の実験値より高い。Fig. 7 に示すように ρ_0 が 2.8 g/cm³ 以上では爆轟温度が 808K 以下となり、銀の融点 1234K より低くなる。

2.3 アジ化カドミウム (CdN_6)

KHT によるアジ化カドミウムの爆轟速度及び圧力と水島、生沼等による実験値を各々 Fig. 8, Fig. 9 に示す。

アジ化カドミウムの生成熱は Urbansky¹³⁾ によれば 1080kcal/mole と推定されている。気体の銀 $\text{Cd}(\text{g})$ の標準状態での生成熱及び比熱の温度変化は Kelley¹¹⁾ による 26.72kcal/mole を使用した。 $\text{Cd}(\text{g})$ の分子間ポテンシャル定数は銀及び鉛から類推した。アジ化カドミウムの爆轟においてカドミウムの爆発生成物として $\text{Cd}(\text{g})$ のみとすると爆発熱は 451.9cal/g, $\text{Cd}(\text{s})$ の生成を仮定すると 588cal/g となり爆轟温度は ρ_0 が 3.0 g/cm³ で各々 2407K, 3630K となる。これは一般の爆薬の爆轟温度に近い。カドミウムは融点 594 K, 沸点が 1040K で鉛、銀、銅に比べて液化、気化しやすいので爆轟状態で気体のカドミウムが生成している可能性は高い。

水島、Vlasov の実験値は異なっているが、計算値はこれらの実験による爆轟速度、爆轟圧力値よりかなり低く、気体の $\text{Cd}(\text{g})$ の生成を仮定しても実験値を再現すること事は困難である。アジ化カドミウムの場合は爆轟速度の密度変化も小さく、ニトログリセリン等の低速爆轟に相当していると考えられる。

2.4 アジ化銅 (CuN_6)

アジ化銅は第一銅 CuN_3 と第二銅 CuN_6 が知られているが鋭感なアジ化物の代表である。

KHT によるアジ化第二銅の爆轟速度及び圧力と水島、生沼等による実験値を各々 Fig. 10, Fig. 11 に示す。

生成物として N_2 , $\text{Cu}(\text{s})$ を仮定した場合爆轟速度の計算値は水島による実測値より低い。爆発熱は 951.3cal/g とほぼ TNT 並になり、爆轟温度も密度 ρ_0 が 3.0 g/cm³ で 3312K と高い。

生成物として N_2 , $\text{Cu}(\text{g})$ を仮定すると、他のアジ化金属の場合と同様に爆轟速度は N_2 , $\text{Cu}(\text{s})$ を仮定した場合より高くなる。ここで $\text{Cu}(\text{g})$ の分子間ポテンシャル定数は水島の測定した ρ_0 約 0.6 g/cm³ における爆轟速度より推定した。しかし、データ数が少ないため、 $\text{Cu}(\text{g})$ の生成熱及び定圧比熱は Kelley¹¹⁾ に依った。爆発熱は 402.5cal/g である。

銅の融点は 1356K, 沸点は 2839K で、アジ化銅の場合 $\text{Cu}(\text{s})$ の生成を考慮しない場合密度 1.0 g/cm³ 以上では爆轟温度は 2475K 以下で沸点より低い。

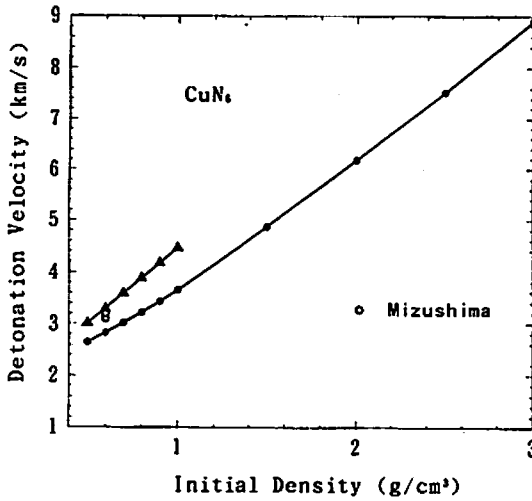


Fig. 10 Calculated detonation velocity of cupric azide. Solid and dotted lines show the results by solid and gaseous lead as a detonation product respectively.

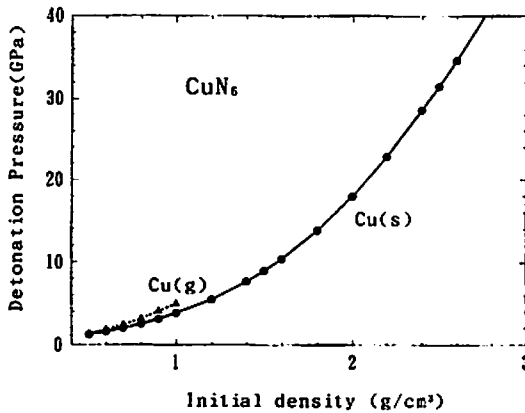


Fig. 11 Calculated detonation temperature of cupric azide.

3. 考察

低密度のアジ化金属の爆轟においては、アジ化カドミウム以外では、実測された爆轟速度より気体金属原子の生成を考慮する必要がある。ガス状の金属が生成した場合吸熱効果による爆発エネルギーの低下と生成ガス量の増大により、爆轟温度が低下し、爆轟速度が増加する。この影響を考察するため、高山等¹⁶⁾によるアジ化銀の水中爆発特性の解析を行った。高山等はアジ化銀のペレットをレーザーにより起爆し、PVDF圧力ゲージにより水中衝撃圧力を計測した。アジ化銀10mg ($\rho_0 = 2.0 \text{ g/cm}^3$) の水中衝撃圧 P_w (MPa) と距離 r (mm) の関係は

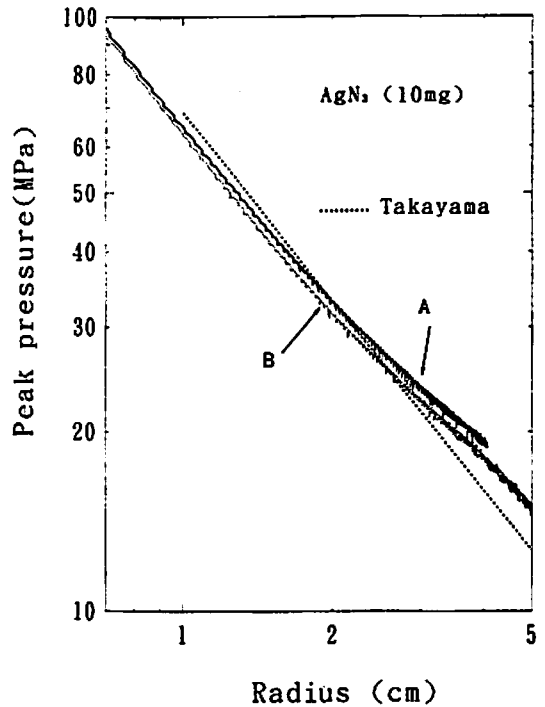


Fig. 12 Calculated and experimental¹⁶⁾ peak pressure in shock waves in water by the detonation of 10mg of silver azide.

$$P_w = 1.54 \cdot 10^3 r^{-1.06}$$

であった。

使用したゲージは直径3~4mmの薄膜で長さ7~8mmの金属円柱に張り付けたものである。アジ化銀10mgの水中衝撃波の持続時間は数 μs であり、この場合反射衝撃波を計測していると考えられる。アジ化銀の Ag(s) の生成した場合としない場合の水中衝撃波圧力を田中のOBUQコードにより、KHTを用いて計算したアジ化銀の等エントロピー膨張式により解析した。結果を Fig.12に示す。その結果高山等の測定値を入射波に換算した結果と測定誤差内での一致が得られた。しかしアジ化銀の爆発熱の絶対量が低いため、銀のガス化の明白な効果は認められなかった。

爆轟速度の測定値より推定された分子間ポテンシャル定数 λ はアルゴンのような単原子分子の値 ($\lambda = 11 (10^{12} \text{ erg} \cdot \text{cm}^3)$) に比べて比較的高い結果になった。前述のように λ は分子の原子間結合距離と Van der Waals 半径により経験的に求められているが、気体金属元素の分子定数は不明な点が多い。しかし、計算よりアジ化銀にみられるように平衡計算で得られる気体状の単原子分子の生成よりはむしろ多原子分子の生

成を仮定した方が爆轟速度の実測値をよく説明できることより、爆轟波面背後で原子がクラスター化し、最終的に固体生成物になると推定される。従って、アジ化金属の爆轟波面では爆轟生成物は非平衡状態に在ると推定される。

アジ化金属の爆轟圧の計測例はソ連の Vlasov 等の報告しかないが爆轟圧が計算値に比べてかなり低い。Craig¹⁷⁾ は HMX とタングステンの混合物の爆轟圧をジュラルミンの自由面速度と爆轟速度の測定値から評価した。Mader⁷⁾ の BKW による計算結果との比較よりこの場合も爆速はよく一致するが爆轟圧は実験値の 23GPa に対し計算値は 32.8GPa であった。また Smith¹⁸⁾ は RDX と鉛の混合粉の爆轟圧をプレートデント試験により計測した。その結果、爆轟速度の実測値と Mader の BKW による計算値はよく一致したが爆轟圧は 15GPa に対し、Mader の BKW による爆轟圧の計算値は 24.9GPa であった。C-J 点は初期状態から爆轟生成物のユゴニオの圧力と体積曲線にひいた接線の接点であり、圧力の体積変化率の効果を受ける。これらの実験結果より Mader は重金属を含む爆薬のユゴニオの爆轟速度は圧力変化に対して鈍感であり、計算による圧力評価に誤差がある可能性があることを指摘している。爆轟生成物内での熱的平衡とともに圧力平衡も成り立っていないことなどを示唆した。本研究の結果でも金属のガス化を除き同様の結果が得られた。

4. 結 論

重金属のアジ化合物はアジ化カドミウムを除き、気体金属原子の生成を考慮することにより爆轟速度および爆発エネルギーを予測・評価することができる。しかし、爆轟圧力については実験値は計算値より低い。重金属のアジ化合物は重金属を含む高性能爆薬の場合と同じく Chapman-Jouguet の仮定である生成物間での温度・圧力平衡が成立しない非理想爆薬であると推定される。

文 献

1) 水島, 東京工業試験所報告, 59, 204, (1964)

- 2) 水島, 工火誌, 24, 253 (1963)
- 3) 水島, 工火誌, 21, 171 (1960)
- 4) 生沼, 藤原, 工火誌, 37, 237 (1976)
- 5) Spear, R. J., Bentley, J. R. and Michael G. Wolfson, Comb. Flame, 50, 249 (1983)
- 6) Vlasov D. A., Muravina L. I. and Chumak A. F., Comb. Exp. and Shock Waves, 13, 555 (1976)
- 7) Mader, C. L., "Numerical Modeling of Detonation", Univ. Calif. Press, (1979)
- 8) 田中, "爆薬の爆轟特性解析", 化技研 (1983)
- 9) Tanaka K., "Detonation Properties of High Explosives Calculated by Revised Kihara-Hikita equation of State" Proc. Eighth Symposium (International) on Detonation NSWC MP 86-194, 548 (1986)
- 10) Anon. : JANAF Thermochemical Data. Dow Chemical Co., Inc, Mich. USA.
- 11) Kelley, K. K., "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, X III High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds", Bureau of Mines Bull. 584 (1960)
- 12) Wagman, D. D., Evans W. H., Parker V. B., Halow I., Bailey S. M. and Churney K. L., J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 2 Supplement No. 2, (1998)
- 13) Urbanski T., "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 3, Pergamon Press, pp187 (1983)
- 14) Marsh, S. P., "LASL shock Hugoniot Data", Univ. Calif. Press (1980)
- 15) Walsh, J. M. and Christian R. H., Phys. Rev, 97, 1544 (1955)
- 16) 高山, 小野寺, 小原, 桑原, 北山, 日本機械学会論文集 (B), 57巻, 539号, 119 (1991)
- 17) Craig, B. G., in Ref 7)
- 18) Smith L. C., Explosivstoffe, No. 5, 106 (1967)

**The study of detonation properties of high explosives using
the intermolecular potential model (IX)**

— Detonation properties of metallic azides —

by **Katsumi TANAKA***

Detonation properties of heavy metal azides are studied to estimate detonation velocities, pressures, energies, etc. by using the revised Kihara-Hikita equation of state. Experimental detonation velocities and energies can be reproduced by assuming gaseous metallic products except for the cadmium azide which has lower detonation velocity and pressure than calculated values. Calculated detonation pressures, however, are considerably higher than experimental observations which indicates that heavy metal azides are non ideal explosives like heavy metal loaded explosives.

(*National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba Research Center, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)
