

## 液体爆薬の爆轟に関する研究(第1報)

ニトロメタン中の爆轟伝播に及ぼす不活性液体混合の影響

日下部正夫\*, 藤原修三\*

アセトン・ニトロエタン・クロロホルム・四塩化炭素をニトロメタンと混合した。これら混合液の真鍮管内での伝爆限界径を 25°C で求めた。これら各液について薬径をかえて精密爆速測定を行い、爆速の薬径の逆数に対する直線関係について実験式を、測定値に最小自乗法を適用して求め、その係数として、無限大薬径での爆速・爆速の薬径依存係数を得た。また CJ 爆ごう特徴数を計算し実測値と比較した。これらの希釈液の効果をまとめ、四塩化炭素などにおいて見出された特異性は、混合液中の爆ごう伝播に、混入液が効果をもつための3つの条件を仮定することによって、はっきりと説明された。

## 1. 緒言

液体爆薬は均質かつ等方的であるため、不均質な固体爆薬に比べ、性質はより単純である。そこで凝縮系爆薬中の爆轟現象を研究するには、固体爆薬より適している。ニトロメタン (NM) は代表的な液体爆薬であり、透明であるため光学的に爆轟状況の観測が出来る。このため、その爆性については多くの研究が行われ、しっかりした知見が確立している<sup>1)~9)</sup>。

NM に不活性液体を加えたときの影響についても研究が行われており、特にいわゆる“脈動爆轟”(pulsating detonation) に関係して知られている。NM では爆轟波面は平面でなく、網目模様の構造をもち、網目の大きさが、不活性液の混入と共に大きくなる。これは丁度、気体爆轟における波面構造の挙動にそっくりな現象である<sup>10)~12)</sup>。

最近液体中の爆轟と気体爆轟との類似性についての報告がある<sup>10), 10), 11)</sup>。アルゴンや窒素のような不活性気体を加え、気体爆轟組成物の爆性変化を研究することは、気体爆轟の本性の解明に役立っている。液体爆薬でも、不活性液を混入すれば、爆速・爆轟圧・臨界起爆衝撃波圧力・伝爆限界径などの爆性が変化する。これらの不活性液の効果は、爆轟伝播機構と密接な関連をもつもので、これらを研究すれば、凝縮系爆薬の爆轟の解明に役立つものと思われる。

## 2. 実験

NM には4種類の不活性液体を混入した。即ちアセトン・ニトロエタン (NE)・クロロホルム・四塩化炭素である。後に示すように、NE は NM 中でその爆轟の伝播には不活性液体のごとくに振舞う。NM を含めこれらの液は、特級試薬品に無水塩化カルシウムを加えて脱水し、さらに一度蒸留した純品を使用した。混合液は、容量比で一定比となるように、化学天秤で成分を秤量し混合した。こうして得られる混合比は $\pm 0.1\%$ 以内の精度であった。

これら成分液及び混合液の密度は Digital Precision Densimeter Model 10 (Anton Paar K.G. 製、オーストリア) で測定した。Table 1 に成分液の密度の測定値を示す。混合液の密度は Table 2 に示しておく。

Table 1 Density of the Liquid Measured at 25°C

| Liquid              | Density at 25°C (gr/c.c.) |
|---------------------|---------------------------|
| Nitromethane        | 1.1278 $\pm$ 0.0005       |
| Carbontetrachloride | 1.5844 $\pm$ "            |
| Chloroform          | 1.4781 $\pm$ "            |
| Nitroethane         | 1.0425 $\pm$ "            |
| Acetone             | 0.7846 $\pm$ "            |

## 2.1 組成による許半径の変化

不活性液の混入による伝爆限界径の変化を調べるために、各濃度の混合液に対して、真鍮管容器の太さを変えて伝爆性テストをくりかえした。用いた真鍮管の

昭和54年1月11日 受理  
\*東京工業技術研究所保安環境化学部  
〒254 神奈川県平塚市四八階1-3-4

Table 2 Detonation parameters for the mixtures of nitromethane with diluent

| Composition<br>(vol. %)      | Density<br>( $\rho$ /c.c.) | Detonation<br>Velocity Observed<br>$D_{\infty}$<br>(km/sec) | Detonation<br>Velocity Calc<br>$D_{CJ}$<br>(km/sec) | Diameter Depen-<br>dence Coefficient<br>$A$<br>(cm, m/sec) | Detonation<br>Pressure<br>$P_{CJ}$<br>(kbar) |
|------------------------------|----------------------------|---|---|--|--|
| pure NM                      | 1.128                      | 6.260   | 6.328   | 40.5   | 118.0  |
| NM/CCl <sub>4</sub> : 90/10  | 1.170                      | 6.099   | 6.171   | 44.0   | 116.7  |
| NM/CCl <sub>4</sub> : 80/20  | 1.212                      | 5.932   | 6.002   | 43.6   | 111.9  |
| NM/CCl <sub>4</sub> : 70/30  | 1.258                      | 5.781   | 5.849   | 49.0   | 109.4  |
| NM/CCl <sub>4</sub> : 60/40  | 1.294                      | 5.649   | 5.676   | 53.1   | 107.1  |
| NM/CCl <sub>4</sub> : 50/50  | 1.350                      | 5.525   | 5.529   | 118.8  | 106.1  |
| NM/CCl <sub>4</sub> : 40/60  | 1.397                      | 5.277   | 5.107   | 239.8  | 99.4   |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 95/5  | 1.145                      | —   | 6.234   | —  | 119.1  |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 90/10 | 1.163                      | 6.102   | 6.130   | 53.0   | 115.1  |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 85/15 | 1.182                      | —   | 6.029   | —  | 111.5  |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 80/20 | 1.199                      | 5.896   | 5.924   | 68.6   | 107.3  |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 70/30 | 1.230                      | —   | 5.702   | —  | 103.0  |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 65/35 | 1.250                      | 5.599   | —   | 86.0   | —  |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 60/40 | 1.269                      | —   | 5.509   | —  | 98.3   |
| NM/CHCl <sub>3</sub> : 50/50 | 1.301                      | 5.302   | 5.298   | 185.0  | 91.4   |
| NM/NE : 90/10                | 1.117                      | 6.183   | 6.238   | 52.5   | 116.   |
| NM/NE : 80/20                | 1.108                      | 6.118   | 6.140   | 90.3   | 114.   |
| NM/NE : 70/30                | 1.100                      | 6.001   | 6.046   | 86.8   | 108.   |
| NM/Acet. : 95/5              | 1.109                      | 6.107   | 6.210   | —  | 115.6  |
| NM/Acet. : 90/10             | 1.094                      | 5.980   | 6.091   | 59.7   | 108.6  |
| NM/Acet. : 85/15             | 1.077                      | 5.839   | 5.965   | 146.6  | 101.9  |
| NM/Acet. : 80/20             | 1.060                      | —   | 5.842   | —  | 93.2   |

Detonation velocity observed : at 25°C

肉厚は 1mm である。真鍮管下部には 1.2mm 厚のガラス板をボンドで接着して容器とし、これを爆否判定用の鉛ブロックに立て、所定の混合液を充し、P-30 (PETN を主とする可溶性爆薬、燃速：7.2km/s) などの十分強力なプースターを用いて起爆する。爆否は鉛ブロックに刻印される爆痕の有無で判定した。液体爆薬では、伝爆性が温度に大きく依存するから、真鍮容器、液ともに 25°C に保っておき、注入測温後手早く起爆した。

Fig. 1 にテストの結果を示す。縦軸は薬径、すなわち真鍮管の内径、横軸は不活性液の容積百分率である。図には 4 系統の混合液についての実験結果をまとめてある。各実測点のうち黒く塗りつぶされた点は伝爆しなかった場合、他は伝爆した場合を示す。これらの白黒の点の間を通って曲線を引くと、図の限界伝爆径の組成による変化を表す曲線が得られる。

明らかに限界径に及ぼす希釈液の効果は、それらの液の密度の順と逆であり、軽い液ほど、より大きく限

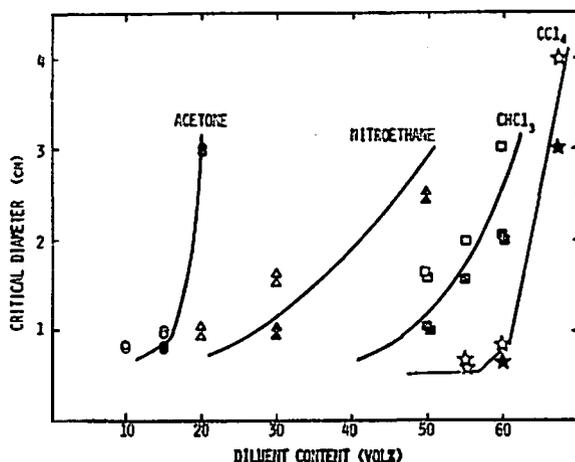


Fig. 1 Critical diameter curves for NM-diluent mixtures at 25°C in brass tube.

界径を増大させる<sup>12), 13)</sup>。四塩化炭素系の混合液を除けば、限界径は、混入量が増加するにつれて上に凹の曲線に沿って徐々に増加する。

NM と四塩化炭素との混合液では特異な様相を呈す

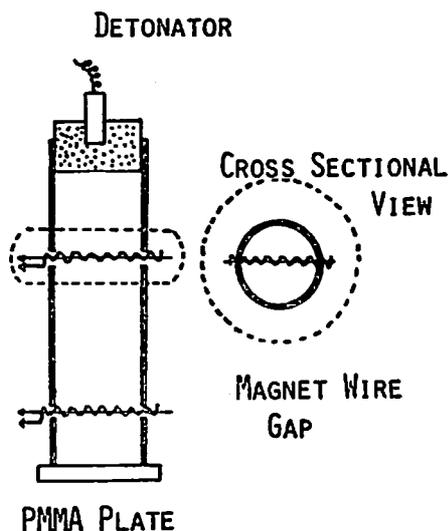


Fig. 2 Schematic diagram of a container tube with the diagonal gaps used to measure the detonation velocity.

る。即ち、四塩化炭素の混入量が50%に至るまで、純NMの限界径6mmと全く変わらず、55%をこえるところから突然急激に限界径は増加しはじめる。

## 2.2 爆速測定

Table 2の第一列に示すNMおよび21種の混合液について、薬径を変えて爆速測定を行った。測定は前報の精密爆速測定法<sup>13)</sup>によった。混合液はFig.2に示す真鍮容器に入れて起爆した。容器は上部・中央部・底部の3つの真鍮管をボンドで接ぎ合せ、底にメタクリル板をボンド付けして作られる。中央管と上管・底管との継ぎ目には、図に示すように、イオンギャップを直径方向に張って固定する。ギャップは0.1mm径のエナメル銅線2本を捻り合せたもので、2本は互いに電気的に絶縁されている。

爆轟波が混合液中を伝播し、イオンギャップを通過すると、ギャップは短絡し、これに接続したパルス発生回路中のコンデンサーが放電し、パルス信号を発生する。2ケのイオンギャップの短絡に応じた2ケのパルス間の時間々隔はエレクトロニックカウンターで測定した。

ギャップ間距離は、中央管の長さに0.1mmを加えた値になる。中央管は約150~250mmの長さのものを使用し、ノギスによって±0.05mmまで長さを測定したから、ギャップ間距離は有効数字4桁以上の精度をもつ。エレクトロニックカウンターによる爆轟波通過時間の測定は、時間分解能が10nsであるから、同じく4桁以上の有効数字をもつ。そこで両者から誘導される爆速値は、±0.2%以内の高精度であった。

この方法のもう1つの長所は、爆轟波中の擾乱に影

響されにくいことである。限界径に近い薬径での爆轟では、爆轟波は管壁から進入する希薄波で、時として無反応部分(dark wave)が生じたりして大きくみだれる<sup>14)</sup>。このような“みだれ”は管壁に近いほど生じやすいから、イオンギャップが管壁近傍だけにある場合には、爆轟通過時間測定は“みだれ”の影響でかなりの誤差を生じ、再現性の悪いものとなる。本法のように直径に沿ってイオンギャップを設けると、“みだれ”に影響されず、限界径近くの伝播条件でも再現性よく、値のそろった精密測定が行われる。

夫々の組成の混合物について、薬径をかえて、薬径ごとに少なくとも2回以上、最も多い回数で4回の爆速測定を行った。ショットの直前に、液温を測定した。液温は約20~30℃の範囲であった。得られた爆速値は、Davis et al<sup>15)</sup>によって得られたNMに対する温度係数 $dD/dT = -3.9\text{m/s/}^\circ\text{C}$ を、そのまま適用して25℃の液に対する爆速値に換算した。こうして得られた数ケの測定値を平均して、ある薬径でのその組成液の爆速値(at 25℃)を求めた。

ある組成の液に対して、薬径の逆数を横軸にして、各薬径での爆速をプロットすると、Fig.3に示すように測定点は、ほぼ直線上に並ぶ。このように爆速 $D$ と薬径 $\phi$ の逆数との間には直線関係があることが知られている<sup>16)</sup>。Fig.3はNMに対して得られたもので、この測定値に最小自乗近似をとって

$$D = 6.2601 - 0.0405 \cdot (1/\phi)$$

が得られる。ここに $D$ : km/s,  $\phi$ : cm。即ちNMの25℃における理想爆速(無限大薬径における爆速) $D_\infty$ が6260.±5m/sと得られる。これを4℃の爆速に直し、6343.4±5m/sを得る。これはDavis et al<sup>15)</sup>による測定値6374.0±8.7m/sより約30m/s小さい値で

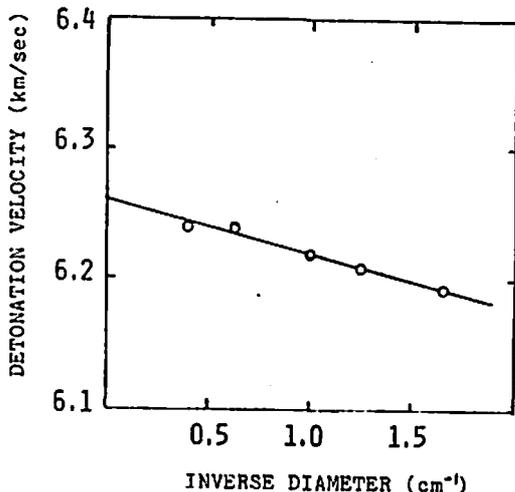


Fig. 3 Detonation velocity of NM at 25°C, against inverse charge diameter.

ある。この差は我々の NM が、まだ NE 等の不純物を含んでいることを示している。これらの液 1% (容積) の希釈で約 10m/s ほど爆速が減少する。

21種の混合液の夫々に対して、実測値に最小自乗法を適用し、“爆速-薬径”関係式(1)

$$D = D_{\infty} - A(1/\phi) \quad (1)$$

にあてはまる理想爆速  $D_{\infty}$  及び薬径依存係数  $A$  を求めた。これらを、Table 2 の第 3・第 5 列に示す。

### 3. 爆轟特徴数の計算とデータのまとめ

これらの混合液に対する爆轟の特性を Mader の Code を用いてコンピュータ計算を行った。爆轟生成物の状態式として BKW 式の替りに木原-足田式(K-H 式)<sup>17)</sup>を用いた。NM に対しては、CHNO を含む固体爆轟の計算で用いる通常の値の係数をもつ K-H 式をそのまま用いると、実測値よりかなり高い爆速値を与える。そこで K-H 式中の反発力の係数を変えて、実測値との違いを小さいものにせねばならなかった (Table 3 参照\*)。

また、塩素を含む混合物の爆轟計算では、塩素を含む気体の超高压下の諸特性係数を決めておかねばならない。このためには、NM/CHCl<sub>3</sub>=50/50 (容積) 混合物で、計算爆速値が実測値と一致するように、これらの係数を試行錯誤法で決定した。これらの値を、他組成の混合物の計算にそのまま使用した。

Table 3 は、NM/CHCl<sub>3</sub>=50/50 の混合物に対して得られた計算結果を示す。Table 2 に、NM および 21 種の混合液について、コンピュータ計算された CJ 爆速  $D_{CJ}$ 、爆轟圧  $P_{CJ}$  をまとめた。これらはすべて 25°C の値である。

4 系統の混合液の爆速を不活性液の混入の容積百分

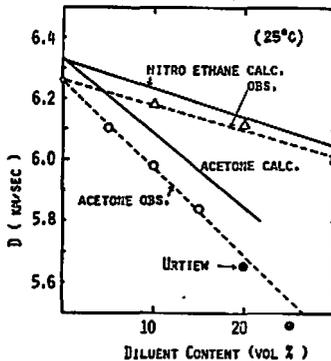


Fig. 4 Detonation velocity at infinite diameter against diluent content for the mixtures NM with acetone and nitroethane.

\* 注: K-H 式の分子間斥力指数  $n$  が 9 として計算している<sup>18)</sup>。

Table 3 Detonation parameters and CJ composition of the detonation products, calculated for the 50/50 mixture of NM and CHCl<sub>3</sub> (density: 1.301, heat of formation at 0°K: -20281.3 cal/formular weight)

|                         |                |
|-------------------------|----------------|
| CJ detonation Pressure  | 91.384kbar     |
| CJ Detonation Velocity  | 5297.964m/sec  |
| CJ Temperature          | 2604.917°K     |
| CJ Volume               | 0.57629c.c./gr |
|                         | 2.996c.c./mol  |
| Vol. of gaseous product | 18.379c.c./mol |
| Mol number of the gas   | 2.4825mols/gr  |
| Solid C                 | 0.3769c.c./gr  |

CJ-composition of the Detonation Products and Kihara-Hikita equation of state constants to fit the detonation of NM and CHCl<sub>3</sub> mixtures.

| Species          | No. of mol             | $\lambda_i^*$ |
|------------------|------------------------|---------------|
| H <sub>2</sub> O | 0.43                   | 5.895         |
| H <sub>2</sub>   | 0.0603                 | 2.751         |
| O <sub>2</sub>   | $0.1 \times 10^{-5}$   | 6.680         |
| CO               | 0.278                  | 11.003        |
| CO <sub>2</sub>  | 0.204                  | 7.859         |
| H                | $0.913 \times 10^{-5}$ | 1.375         |
| NO               | $0.243 \times 10^{-5}$ | 7.270         |
| N <sub>2</sub>   | 0.298                  | 7.859         |
| OH               | $0.455 \times 10^{-4}$ | 4.714         |
| Cl <sub>2</sub>  | $0.134 \times 10^{-2}$ | 19.800        |
| CCl <sub>4</sub> | $0.129 \times 10^{-3}$ | 34.518        |
| HCl              | 1.211                  | 11.286        |
| C                | 0.517                  |               |

\*  $\lambda_i$ : Kihara-Hikita equation state constants to fit this mixture. (mega bar · c.c./mol · (mol/c.c.)<sup>1/3</sup>).

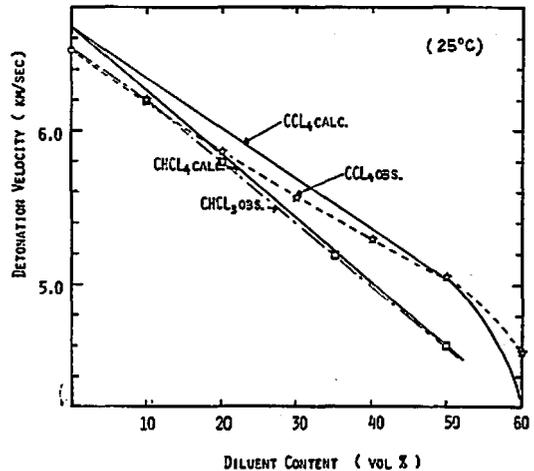


Fig. 5 Detonation velocity at infinite diameter against diluent content for the mixtures NM with CHCl<sub>3</sub> and CCl<sub>4</sub>.

率を横軸として、Fig. 4, Fig. 5 に夫々2系統づつまとめ示す。夫々の測定点は  $D_{\infty}$  を、実線は計算値  $D_{CJ}$  値を結んで得られたものである。前記のように  $NM/CHCl_3=50/50$  混合物で両爆速値が合致するように計算パラメーターを調整したにも拘らず、全般的には、計算値が観測値よりいく分大きい。

これらの図において、四塩化炭素系以外は、計算値と観測値は希釈度と共に、観測値とはほぼ同じ傾斜で直線的に減少している。四塩化炭素の実測爆速は明らかに上の凹の曲線に沿って変化し、他系統のもののような直線的な変化をしない。

#### 4. 考察

##### 4.1 限界径の変化

Table 2 に示されている薬径依存係数  $A$  を、希釈度を横軸として示すと Fig. 6 が得られる。図中ニトロエタンの30%混入液の  $A$  の値は大幅に曲線からはずれている。これは、この混合液の限界径がFig. 6中にプロットした混合液中最大であり、薬径効果をしらべるために限界径より大きな薬径で実験をする場合、実験可能薬量に限られて、その薬長を短かくせざるを得なかったため、爆速測定精度がおちたこと。また限界径近傍の薬径とこの火薬径の2薬径での爆速値しか得られなかったことから、この混合液の場合、 $A$  の精度は他の液の場合ほどには高くなかった。

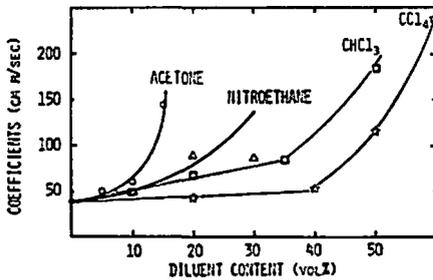


Fig. 6 Diameter coefficients of detonation velocity against diluent content.

そこで曲線はこの  $A$  の点を無視して引いた。4系統の混合物について得られた“ $A$ -希釈度”曲線の個々の形、またそれらの間の相対位置関係は、一見して、Fig. 1 に示す4つの限界薬径曲線の形、相対位置関係に非常によく似ている。即ち  $A$  は、限界薬径と同様に、不活性液体の濃度と共に増加し、四塩化炭素以外では、増加は漸やかであって曲線は上に凹となる。四塩化炭素系では、四塩化炭素が高い濃度に至るまで、 $A$  はあまり変化せず、濃度50%近くから急激に増加する。また同一濃度では、不活性液の密度の低い系統の混合物ほど  $A$  が大きい。これらは限界径についても全く同である。

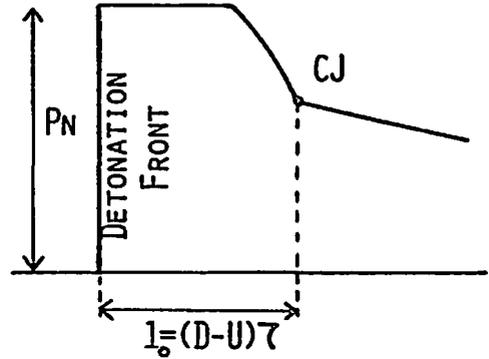


Fig. 7 Pressure profile of the detonation wave based on shock thermal explosion theory.

気体や液体などの均質爆薬では、爆轟を支える化学反応は、衝撃波加熱 (Shock heating) で附活されて反応がおこると考えられている<sup>2), 10), 20)</sup>。すなわちいわゆる Shock thermal explosion theory (衝撃波熱爆発理論) が成立つとされている。Fig. 7 はこの理論に基づく爆轟波面の典型的な圧力プロフィールである。 $P_N$  は爆轟波面における圧力、 $CJ$  は  $CJ$  点であり、ここで丁度反応が完結すると考えられる。波面と  $CJ$  点との間の距離  $l_0$  は反応帯長である。

反応帯中の平均粒子速度を  $U$ 、反応時間を  $\tau$  とすると、反応帯長  $l_0$  は

$$l_0 = (D - U)\tau \quad (2)$$

で表わされる。反応時間  $\tau$  は、Shock thermal explosion の場合には、反応誘導時間にはほぼ等しい。

Gordon<sup>16)</sup> によれば、限界薬径  $\phi_{cr}$  は反応帯長  $l_0$  にはほぼ比例する。即ち、

$$\phi_{cr} \propto K_1 l_0 \quad (3)$$

ここに、 $K_1$  は比例常数である。(2)式中の  $(D - U)$  は  $l_0$  や  $\tau$  の変化に比べると、ほとんど一定と見做せるから、(2)式から、

$$l_0 \propto K_2 \tau \quad (4)$$

$K_2$  も比例常数である。一方 Gordon の解析から、薬径依存係数  $A$  は限界薬径に比例する。

$$A \propto K_3 \phi_{cr} \quad (5)$$

$K_3$  はもう1つの比例常数である。(3), (4), (5)式から、

$$\phi_{cr} \propto A \propto l_0 \propto \tau \quad (6)$$

をうる。即ち、これら4つの量の間には比例関係が成立つ。Fig. 1 と Fig. 6 との間の類似性は、この関係の明かな証拠である。

軽い希釈液の方が重いものよりも、伝爆阻止効果が高い理由は、それらのエネルギー吸支力の差で説明される。軽い液は重いものよりも容易に圧縮されるから、爆轟圧下ではより多くのエネルギーを圧縮仕事として吸支すると考えられる。

NE はそれ自身で燃焼しうるもので、普通は不活性液とは考えない。ところが、NM との混合液では、あたかも不活性液のごとく作用し、限界径を増大させる。これについては後に論ずることにする。

(6)式の比例関係と、Fig. 1, Fig. 6 によれば、四塩化炭素を大量に NM に加えても、反応帯長や反応時間はほとんど変わらないと考えられる。

#### 4.2 燃速の変化

Fig. 4, Fig. 5 に示すように、燃速計算値  $D_{c1}$  および観測値から導かれた理想燃速  $D_{\infty}$  とは、混合液の含有率  $n$  と共にほとんど直線的に減少する。これらの曲線の傾斜  $|dD/dn|$  はアセトンで 30m/s/%、NE で 9m/s/%、クロロホルムで 18m/s/%、四塩化炭素で 15m/s/% となっている。

一般に、燃速  $D$  は爆薬の初期密度  $\rho$ ・爆発熱  $Q$  の平方根に比例する<sup>21)</sup>。即ち、

$$D \propto \rho Q^{1/2} \quad (7)$$

ここで容積での混合比を  $n$  で現わすことにすると、( $1 \geq n \geq 0$ )、その混合物の密度・爆発熱は次式で現わされる。

$$\rho = \rho_0(1 - m_1 n) \quad (8)$$

$$Q = Q_0(\rho_0/\rho)(1 - m_2 n) \quad (9)$$

ここに  $\rho_0$ 、 $Q_0$  は NM の密度および爆発熱である。 $m_1$ 、 $m_2$  は夫々の混合液系に特有の定数になる。 $m_1$  は混合液が NM より密度が大なら負数になり、小さいときは正の定数である。また  $m_2$  は希釈液が不活性ならば 1、NE のような活性のある場合には、NM の爆発熱との差によって一定ではないが、一般には 1 より小さい値となり、また  $Q > Q_0$  の場合には負になる。

(7), (8), (9)から、

$$\begin{aligned} D/D_0 &= (\rho_0/\rho)^{1/2}(1 - m_1 n)(1 - m_2 n)^{1/2} \\ &= (\rho_0/\rho)^{1/2} \left\{ 1 - \left( m_1 - \frac{m_2}{2} \right) n \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_2}{2} \left( m_1 - \frac{m_2}{4} \right) n^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_2^2}{8} \left( m_1 + \frac{m_2}{2} \right) n^3 + \dots \right\} \end{aligned}$$

即ち、 $n$  が小さいとして、 $n^3$  の項を無視して

$$D/D_0 \approx (\rho_0/\rho)^{1/2} \left\{ 1 - \left( m_1 - \frac{m_2}{2} \right) n \right\} \quad (10)$$

そこで  $dD/dn$  は

$$dD/dn = -(\rho_0/\rho)^{1/2} \left( m_1 - \frac{m_2}{2} \right) \quad (11)$$

となる。

(11)式から  $|dD/dn|$  がアセトンで最大となることは当然である。NE 系の混合液の燃速計算では、NE を活性物として扱っており、その結果得られた燃速計算値の傾斜は、実験値の傾斜とよく一致している。また NE の燃速傾斜は 9m/s/% と他の系統のそれに比し特

に小さい。このことは(11)式でも NE が活性と考えると  $m_2$  が小さくなることから説明される。即ち、燃速の変化に対しては、NE は反応しうる活性物として振舞っていると考えられる。一方 NE は、先の限界径の変化に対しては、不活性体として振舞っていると考えられた。

次に、四塩化炭素系の混合液では、燃速の実測値の傾斜が、計算値のそれより明らかに小さい。これは、混合液中で四塩化炭素が何か発熱的な反応をしていることを暗示している。

#### 4.3 伝播に寄与するための条件

NM との混合液で見られる上述の諸現象を説明するために、ある混合物が燃焼伝播に寄与しうるか否かは、次の3つの項目に左右されると考えて見よう。

I 混合物が発熱反応しうるか否か?

II その反応が燃焼波面の衝撃圧下で生じうるか否か?

III その反応の誘導時間が、主爆薬(この場合 NM)の反応の誘導時間に比べ短かいかどうか?

混合物が燃焼の伝播に寄与しうるためには、それが、発熱反応をもち(I)、この反応が主爆薬の燃焼波面で附活され(II)、しかもその反応速度が十分に高く、主爆薬の反応時間内にエネルギーを放出し(III)、それを燃焼波面維持のために参加させうることが必要と考えられるのである。

NE で(I)が満たされていることは明らかであり、また燃速変化から見て、燃焼波面で附活され反応していることも確かである(II)。しかし、(III)が満たされていないために反応エネルギーは、燃速決定のために力とはなり得ても、燃焼維持には間に合わず、その結果伝播限界径変化に対しては、あたかも不活性液のごとく振舞ったものと考えられる。実際、NE は内径 40mm の真鍮管内に 30°C に保っても伝播しないことから、その反応時間は NM の反応時間よりはるかに長いものと思われる。

四塩化炭素は、燃速及び限界径の変化に対し特異な効果をもつことが認められたが、四塩化炭素が前記の3条件を満たす反応をすれば、うまく説明される。ただこの反応のエネルギー放出量は、燃速の実験値の傾斜と計算値のそれとのズレが小さいことから、NM の反応エネルギーに比べ、小さいものと思われる。

Dick は、164kb の衝撃波下で、四塩化炭素が遷移を起すことを見出し、これは約 70~160kb の圧力範囲でおこる液相重合であると考えた<sup>22)</sup>(II)。重合は放出エネルギーは小さいが、普通、発熱反応である(I)。しかもこの反応(遷移)は、衝撃波加圧実験で発見さ

れたものであるから、明らかに反応時間は十分に短いものである(Ⅲ)。

さて、均質な混合液中で、この重合反応がocこりうるであろうか？ 混合液は透明であるから、その中で四塩化炭素は可視光の波長(400~700nm)以下の極微小相に分散している。しかし、四塩化炭素は非極性液であるから、相は分子のオーダーにまで細分されていることはなく、少くとも 10~100nm ほどのオーダーはあろう。そこで十分に各相内で重合反応がocこり得ると思われる。

$D_{\infty}$  の傾斜が変化し曲線が曲がっているのは、重合反応率が、四塩化炭素濃度の高い方が、高くなるためと考えられる。濃度の高いほど、爆ごう波面の脈動サイズが大きくなると同時に、いわゆる3重点<sup>23)</sup>の圧力は高くなる。そこで重合率がより高くなり、結局、ある濃度までは、濃度の高いほど、重合反応が盛んにおこり、したがって爆速への貢献が高くなるものと推定しうる。

2 硫化炭素や四塩化錫も、四塩化炭素と同様に NM に高い混合比まで混入しても、伝爆性を害なわない<sup>24)</sup>。Dick は二硫化炭素が 62kb 近傍で遷移をすることを見出している。もしも、これが発熱反応であれば、二硫化炭素の挙動の説明がつく。四塩化錫についても、NM の爆轟圧以下でおこる応答の早い発熱反応の存在を仮定すれば、その特異性を説明できる。

Dick はクロロホルムでも、衝撃波下の遷移を見出しているが、これは 260~310kb の圧力範囲でおこる(私信による)。そこで(Ⅱ)の条件が満たされない。このため、クロロホルムは、NM 中では完全な不活性液として振舞うことになる。

Forshey et al はヒドラジンが NM に混入すると、爆性に附活効果を与えると報じている<sup>24)</sup>。彼等は、その活性はヒドラジンの混入でいわゆる aci-form の NM が形成されるためと説明している。我々は、これをヒドラジンの衝撃圧縮下の特性、即ち上記3条件を満すためと考えることもできる。この場合その放出エネルギーは、四塩化炭素のそれに比し、より大きいと考えられる。

最後に、この研究に当り、液体の精製その他の面で御助力戴いた椎野和夫氏、また爆轟特徴計算を願った田中克巳氏に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) A. W. Campbell et al.; *Nature*, **178**, 38 (1956)
- 2) A. W. Campbell et al.; *Phys. Fluids*, **4**, 498

(1961)

- 3) W. C. Davis et al.; *Phys. Fluids*, **8**, 2169(1965)
- 4) J. W. Enig and F. J. Petrone; *Phys. Fluids*, **9**, 398 (1966)
- 5) F. J. Petrone; *Phys. Fluids*, **11**, 1473 (1968)
- 6) A. N. Dremin and O. K. Rozanov; *Comb. Expl. and Shock Waves*, **1**, 63 (1965)
- 7) C. Brochet and H. Presles; *Fifteenth Symp. (Intern.) on Combustion*, pp. 29—40, The Combustion Institute, 1974.
- 8) H. D. Mallory; *J. Appl. Phys.*, **14**, 1361 (1967)
- 9) V. A. Veretennikov et al.; *Comb. Expl. and Shock Waves*, **3**, 1 (1967)
- 10) P. A. Urtiew and A. S. Kusbov; *Fifth Symp. (Intern.) on Detonation*, pp. 105—114, ONR, 1970.
- 11) P. A. Urtiew and A. S. Kusbov; *Combustion and Flame*, **14**, 117 (1970)
- 12) 藤原・日下部・疋田; *工火誌*, 第30巻, 77~80 (1969)
- 13) 藤原・日下部; *工火誌*, 第34巻, 276 (1973)
- 14) R. W. Watson; *Fifth Symp. (Intern.) on Detonation*, pp. 169—174, ONR, 1970.
- 15) T. Hikita, S. Fujiwara and M. Kusakabe; *Thirteenth Symp. (Intern.) on Combustion*, pp. 1165—1170, The Combustion Institute, 1971.
- 16) W. E. Gordon; *Fourth Symp. (Intern.) on Detonation*, pp. 178—197, ONR, 1965.
- 17) H. Kihara and T. Hikita; *Fourth Symp. (Intern.) on Combustion*, p. 458, The Combustion Institute, 1953.
- 18) 田中(克)・疋田; *工火誌*, 第36巻, 210 (1975)
- 19) K. I. Shchelkin; *Soviet Phys. USPEKHI*, **8**, 765 (1966)
- 20) H. W. Hubbard and M. H. Johnson; *J. Appl. Phys.*, **30**, 765 (1959)
- 21) H. Eyring et al.; *Chem. Rev.*, **45**, 69 (1949)
- 22) R. D. Dick; *J. Chem. Phys.*, **52**, 6021 (1970)
- 23) A. N. Dremin et al.; "Detonic Waves in Condensed Media" "Nauka", Moscow, 1970, Translated into English in Sweden.
- 24) D. R. Forshey et al.; *Explosivstoffe*, **17**, 125 (1969)

Study on the detonation of liquid explosives (I)  
Effects of liquid diluents on detonation propagation in nitromethane

by Masao Kusakabe\* and Shuzo Fujiwara\*

Acetone, nitroethane, chloroform, and carbontetrachloride were mixed with nitromethane. Critical diameters in brass tube were determined for these mixtures at 25°C. Detonation velocities at infinite diameter and coefficients of diameter dependence of the detonation velocity were also estimated by applying least square method to the values obtained by accurate measurements in various charge diameters. C-J detonation parameters were calculated and compared with the observed velocities. The effects of these diluents were summarized and peculiarities found in carbontetrachloride and so on were explained qualitatively by considering conditions for the effectiveness of the additives on the detonation propagation in the mixture.

(\*National Chemical Laboratory for Industry, Eighth Division Nishiyawata 1—3—4, Hiratsuka City, Kanagawa, Japan)

ニ ュ ー ス

事故情報——ステフネート鉛の排水溝内での爆発事故

オーストリア・ウィーン・ダイナミットノーベル社ラムプレヒト街の製造工場内で1978年10月17日、0730就業前にステフネート鉛の解放状態の排水溝から爆発事故が起きた。

当日の気温、 $-22^{\circ}\text{C}$ 、無風、気圧 669m/mHg、湿度90%であった。排水溝の大きさは、 $5\times 8\text{m}$ で、爆発したステフネート鉛の量は約 100~200gであった。

爆発原因は不明であるが、冬季の寒冷現象に関係があるのではないかと見られている。すなわちこの2週間夜間気温は $-22^{\circ}\text{C}$ まで低下し、地表面は結氷した。結氷のため地表面に若干の運動がおり、こ

のため土塊の間に摩擦が起き、完全に分解していなかった残りのステフネート鉛を起爆したらしい。本件に関する爆発事故は、同工場に1963年夏起きている。排水溝を乾燥させたとき、1個の石が排水溝の中に転がり込み、中にあったステフネート鉛に偶然ぶつかり爆燃を起した。地表而上で小型の発破を繰り返して全排水溝を改造した。この小型発破を実施している間は大型の爆発はなかった。今回の爆発事故に際しても前回通り固めの発破を行ったが爆発はなかった。排水溝は硝酸及びカセイソーダ溶液で処理し、土を埋め戻し再び使用しないことにした。

出典：国際事故情報交換会 No. 340

(田中俊二)