

分子間ポテンシャルモデルによる爆轟特性の研究

I. 気体爆轟生成物の状態式

田中克己*

分子間ポテンシャル式より導かれる高温、高圧下での木原一正田式を改良して更に実測値に近い結果を与える状態式

$$PV/RT = (1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + ex^5)/(1 - ax)$$

$$x \equiv \left(\frac{\lambda}{PV} \right)^{\frac{3}{n}} V^{-1}$$

$$\lambda^{\frac{3}{n}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i^{\frac{3}{n}} X_i \quad (N; \text{全気体数}, X_i; \text{モル分率})$$

を得た。各気体に対する定数はこの状態式を用いて得られるユゴニオと液化ガス（二酸化炭素は固体）の衝撃圧縮実験値が一致するようにして求めた。

1. 緒論

爆薬の爆轟特性の計算に用いられている高温、高圧力下での状態式には van der Waals 式のようなコポリウム型のもの、Lennerd-Jones-Devonshire (LJD 式) のような分子間ポテンシャルモデル型のものがある。これらの状態式については足田¹⁾、Mader²⁾、Fickett³⁾ の総説に詳細が記されており、いずれの状態式においても実測された爆薬の爆轟特性とよく合致するようなパラメーターが求められている。

我々は木原一正田により求められた斥力項のみを考慮した分子間ポテンシャル式に基いた圧力、体積、温度の状態式（以下 KH 式）を用いてきた⁴⁾。KH 式は Fickett³⁾ による式や Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler⁵⁾ の LJD 式を用いた理論式と同類であるが、状態式が圧力、体積、温度のあらゆる関数で与えられている点があり、又不完全項が圧力と体積により表わされている点が Mader の Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) 式と異なる。KH 式は衝撃圧縮実験により測定された固体又は液体の Hugoniot より得られる状態式と組み合わせることにより広範囲の爆薬の爆轟特性の解析や種々の物質の高温、高圧下での特性を解析できるため、爆薬の性能の予測や発破等において使用される爆薬の選定に有効なものである。木原らが KH 式を

を提案した頃は爆薬の爆轟特性や気体の熱力学定数、高圧力下の物質の状態式等に不明な点が多く気体の斥力係数等にやや曖昧な点があった。田中ら⁶⁾は KH 式による爆轟特性の解析においてこれらの熱力学定数等の物性値を実測された信頼性の高いデータに置きかえた。更に平衡計算をとり入れて PETN 等の爆薬の爆轟特性を計算し、実測値と比較する事により気体生成物の斥力係数の補正を行った。この時、結晶密度に近い爆薬圧力は低く、一方爆轟速度は高く評価するという傾向が見られた。又固体または液体の爆轟生成物の状態式は固体炭素とアルミニウム以外は求められていなかった。本報告は、KH 式の改良と斥力係数の補正により爆轟特性解析の精度の向上と適用物質の範囲の拡大を目的とするものである。

2. 理論

木原ら⁴⁾⁷⁾は分子間ポテンシャル式をヴィリアル展開により低圧では理想気体の式に、高圧では剛体球の式に近づくような圧力、体積、温度の関係式に変換した。ここでは木原らと同じ分子間ポテンシャル式を用いて衝撃圧縮実験で得られた Hugoniot を基に圧力、体積、温度の関係式を求める。

高温、高圧下での気体の状態式は固体の格子振動の調和振動子モデルから得られる Mie-Grüneisen 式の導出と同じ方法を用いても求めることができる。固体の全内部エネルギー E は格子振動のみを考慮すれば

$$E = \Phi(V) + \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} h \nu_{\alpha} + \frac{h \nu_{\alpha}}{e^{h \nu_{\alpha}/kT} - 1} \right) \quad (1)$$

昭和57年1月26日受理

*化学技術研究所保安環境化学部第二課
〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1
TEL 0298-54-4789

で表わされる¹⁰⁾。ここで $\Phi(V)$ は平衡位置での静止状態にあるポテンシャルエネルギーで V, T は各々体積、温度、 k は Boltzman 定数、 N は全原子数、 ν_a は調和振動子の振動数で体積のみの関数である。(1)式より求められる Helmholtz の自由エネルギー A を用いれば圧力 P は $P = -(\partial A / \partial V)_T$ の関係式より

$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_{a=1}^{3N} \Gamma_a \left(\frac{1}{2} h \nu_a + \frac{h \nu_a}{e^{h \nu_a / kT} - 1} \right) \quad (2)$$

$$\Gamma_a \equiv -\frac{\partial \ln \nu_a}{\partial \ln V} \quad (3)$$

と表わす事ができる。ここで Γ_a は Grüneisen で第 3 報の固体生成物の状態式の項で検討する。(1)式における $\Phi(V)$ は零点振動エネルギーを無視した場合の 0 K における内部エネルギーを示している。

気体の場合の内部エネルギーの表式は(1)式と異なるがやはりポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和で表わす事ができる。そこでポテンシャルエネルギー $\Phi(V)$ が斥力項のみを考慮した分子間距離の逆べき型の式で表わせると仮定し、

$$\phi(r) = \frac{\lambda}{r^n} \quad (4)$$

とする。ここで ϕ は一分子 (又は原子) あたりのポテンシャルエネルギーで r は分子の中心間距離を示す。 V をモル体積、 v を分子を球と考えた時の 1 個当りの体積とすると

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\sigma} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r}{2} \right)^3 \quad (5)$$

が得られる。ここで σ は充填率を示す。その結果、(4)式より r を消去して

$$\Phi(V) = \lambda N / \left(\frac{6\sigma}{\pi} \cdot \frac{V}{N} \right)^{\frac{n}{3}} \quad (6)$$

0 K での零点振動エネルギーを無視すると(6)式は 0 K におけるポテンシャルエネルギーに等しくなり 0 K における等温圧縮 $P_c(V)$ は(2)式より

$$P_c(V) = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{n}{3} \lambda / \left[\left(\frac{6\sigma}{\pi N} \right)^{\frac{n}{3}} V^{\frac{n}{3}+1} \right] \quad (7)$$

となる。ここで

$$x \equiv \left(\frac{\lambda}{PV} \right)^{\frac{3}{n}} \cdot \frac{1}{V} \quad (8)$$

$$\sigma = \left(\frac{n}{3} \right)^{\frac{3}{n}} \frac{\pi}{6\alpha} \quad (\alpha = \text{const})$$

とすれば、(7)式は $\alpha x = 1$ と簡単になる。立方最密充

填では σ は 0.74 で、 α は 0.707 となりこれは木原ら¹¹⁾の報告における n が無限大の場合に対応する事がわかる。したがって状態式を温度が 0 K において $\alpha x = 1$ となるようにする。状態式は一般に RT/PV の形で表わされ、これが 1 の場合、理想気体の式となり、不完全気体の場合は RT/PV が、 P, V, T の関数となる。 RT/PV が x の関数であるとして、 $T=0$ の時 $\alpha x = 1$ となる式は

$$\frac{RT}{PV} = \frac{1-\alpha x}{f(x)} \equiv 1/F(x) \quad (9)$$

の形になると考えられる。ここで R は気体定数である。

又、 $f(x)$ は

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq x < \frac{1}{\alpha} ; f(x) > 0, F(x) \geq 1 \\ x = 0 ; f(x) = F(x) = 1 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

の条件を満足しなければならない。

付記に示すように(9)式に古典熱力学理論を適用すると、内部エネルギー E

$$E = E^{\circ}(T) + \frac{3}{n}(PV - RT) \quad (11)$$

となり、 n のみに依存 $c, \lambda, \alpha, f(x)$ には無関係のものとなる。ここで肩付信号 \circ は標準状態に関する熱力学特性値を示す。同様にエントロピー S と化学ポテンシャル μ_i を求めると

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \frac{S^{\circ}}{R} - \int_{x^{\circ}}^x \frac{F(x)}{x} dx \\ S^{\circ} &= \sum_i X_i (S^{\circ})_i - R \sum_i X_i \ln X_i \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i}{RT} &= \frac{G_i}{RT} + \ln X_i + \frac{3}{n}(F(x) - 1) \\ &+ F(x) + \int_{x^{\circ}}^x \frac{F}{x} dx + (F(x) - 1) \left(\frac{\lambda_i^{3/n}}{\lambda^{3/n}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\lambda^{3/n} = \sum_i X_i \lambda_i^{3/n} \quad (14)$$

が得られる。(付記参照) ここで下付添字 i は i 種生成物に関するもので X_i はそのモル分率を示す。

以上の(8)~(13)式を用いれば気体爆轟生成物の λ を求める事によって以下述べる Rankine-Hugoniot 条件と Chapman-Jouget の仮説のもとに爆薬の爆轟特性を計算することができる。

3. 状態式の定数

現在までに多くの液化ガス又は凝固ガスの衝撃ユゴニオが数 100 キロバールの程度まで実測されている。これらの実験値を用いて前述の状態式の各定数を求める事ができる。衝撃圧縮実験により求められた圧力及び体積を P_H, V_H と表わす。Rankine-Hugoniot

式

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2} (P_H + P_0) (V_0 - V_H) \quad (9)$$

と分子間ポテンシャルの逆べき指数 n を適当に仮定して(9)式の内部エネルギー式を用いれば衝撃圧縮実験より P_H と V_H の関係が測定されているので Hugoniot 温度を求める事ができる。(9)式の中の $E^*(T)$ に分光学的観測等により求められたデータ (例えば JANAF の熱力学表¹¹⁾) を用いて衝撃圧縮温度を計算し、その結果を(9)式に適用すれば x と $f(x)$ の関係が得られる。この時 λ_i を仮定する必要があるが、 λ_i を変えた時、 x のみが変わり $F(x) = PV/RT$ は変わらないという事を利用して $f(x)$ が(9)の条件式を満足しながら滑らかに変化し、かつ全ての気体の x と $f(x)$ が同一曲線上にあるように λ_i を選ばばよい。 n が 9 の場合と 12 の場合について H_2O ¹³⁾, H_2 ¹³⁾, O_2 ¹³⁾, N_2 ¹³⁾, CH_4 ¹⁴⁾, NH_3 ¹⁵⁾, (以上液化ガス) 及び固体 CO_2 ¹⁵⁾ の衝撃圧縮実験に対して計算して得られた $x-F(x)$ の結果を Fig. 1 に示す。標準状態における熱力学関数は Gordon ら¹²⁾の式を用いたがこれは JANAF¹¹⁾の熱力学表とほとんど同じで、298.13K でのエンタルピーを標準生成熱として定圧比熱、エンタルピー、エントロピーを 4 次の多項式に展開したものである。又使用した λ_i は Table 1 に示した。

n が 12 の場合には $F(x)$ は爆轟計算で主として用いられる $x=1/2$ 付近で急激に立上る傾向を有し、爆轟特性の計算値と実測値を合わせる事が困難なため、木原らと同じく $n=9$ を用いる事にした。Fig. 1 に点線で示すように木原らの式を実験値と比較した場合わずかではあるが x 軸に対して右方にずらした曲線の方がよい事がわかった。得られた x と $F(x)$ の関係を α を 1.8 ~ 1.9 の範囲で変化させ、それらに対して各々 x と $f(x)$ の関係を最小自乗法により 5 次の多項式

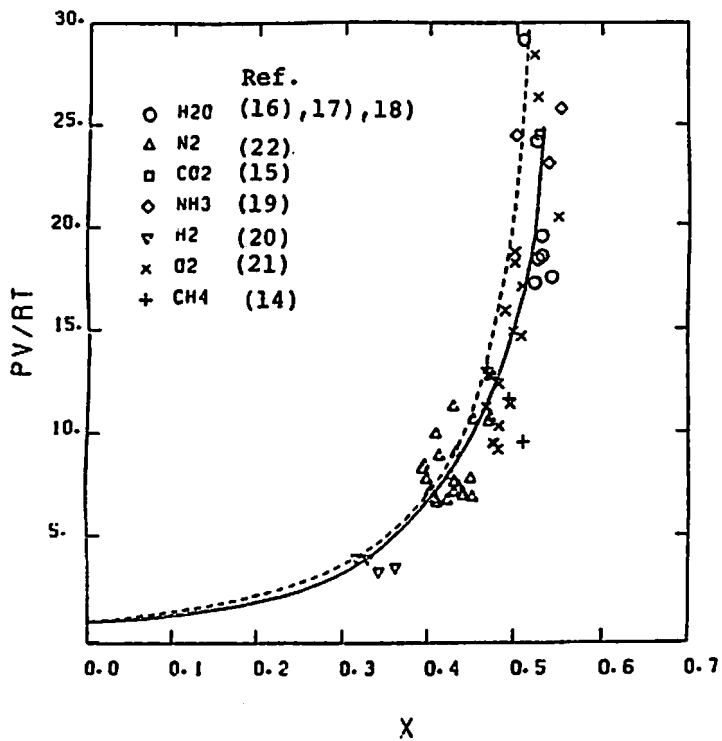
$$f(x) = 1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + ex^5 \quad (10)$$

に展開した。 d, e を 0 とした場合が KH 式である。

以上のようにして得られた定数を用いて各種の液化ガス又は凝固ガスの圧力-体積 Hugoniot を逆に計算して求め実験値と比較したものが Fig. 2~8 に示されている。ここで α が 1.8~1.9 の範囲ではユゴニオはほとんど変わらない。したがって以後 α は 1.85 とした場合について示した。比較のために木原らの古い $F(x), \alpha, \lambda_i$ いた場合を点線で示した。いずれの場合も実験値とよく一致しているが本研究で求められた定数の方が少しばかりよい結果を与える。 CO_2 については λ_i が 14 と 15.5 の場合を示している。これは CO_2 の実測 Hugoniot には $\lambda^{1/3}$ を 15.5 とした方がよいが次報で述べる爆轟特性計算によれば $\lambda^{1/3}$ は 14 とした方

Table 1 The equation of state constants derived from measured Hugoniot.

	This Work	KH (1975) ⁴⁾	KH (1952) ¹⁰⁾
a	-1.8523	0.958	"
b	40.245	1.635	"
c	-235.06	-9.928	"
d	661.49	-	
e	-670.48	-	
α	1.85	1.878	"
n	9.	9	"
$\lambda^{1/3} \text{ (cm}^3(10^{13} \text{ erg)}^{1/3})$			
H ₂ O	6.1	6.877	6.665
H ₂	2.9	3.209	3.154
O ₂	9.2	7.794	8.153
CO ₂	14.0	12.837	12.794
CO	9.8	9.169	9.283
N ₂	9.8	9.169	9.283
NO	9.15	8.481	-
OH	5.65	5.499	-
H	1.25	1.605	-
NH ₃	9.1	-	-
CH ₄	11.0	-	11.604



(a)

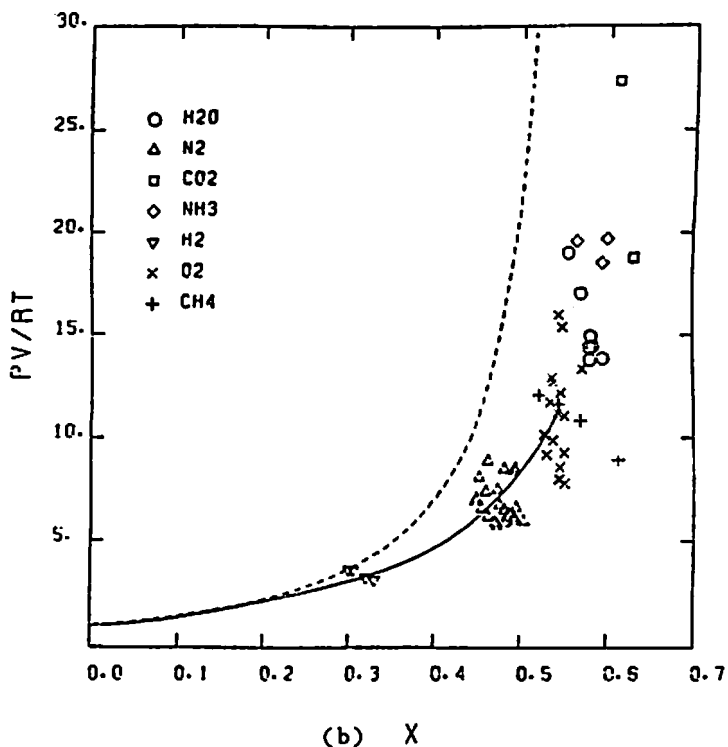


Fig. 1 A result of the polynomial least squares fitting to eq.(9) (a) $n=9, \alpha=1.85$
 (b) $n=12, \alpha=1.7$ — this work ... Kihara-Hikita

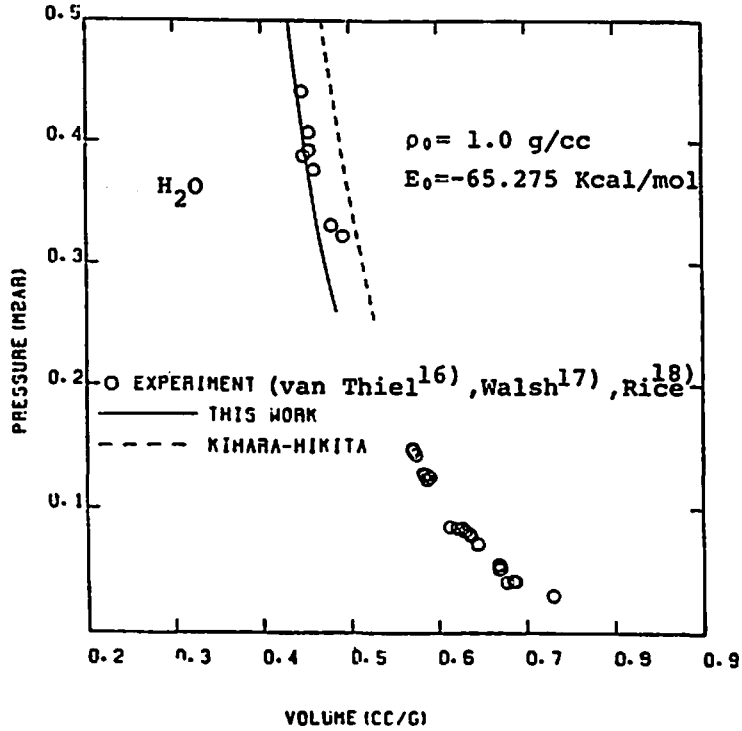


Fig. 2 A calculated result of the Hugoniot of the water using eq. (9) and constants in the Table 1. A dashed line is calculated Kihara-Hikita equation of state⁴⁾. The other figures (3-8) are the same.

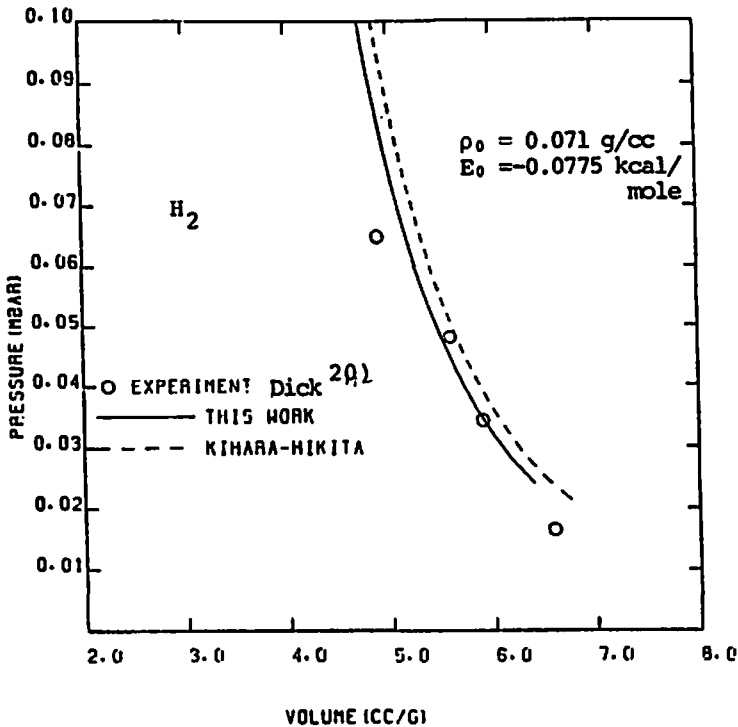


Fig. 3 The Hugoniot of the liquid hydrogen

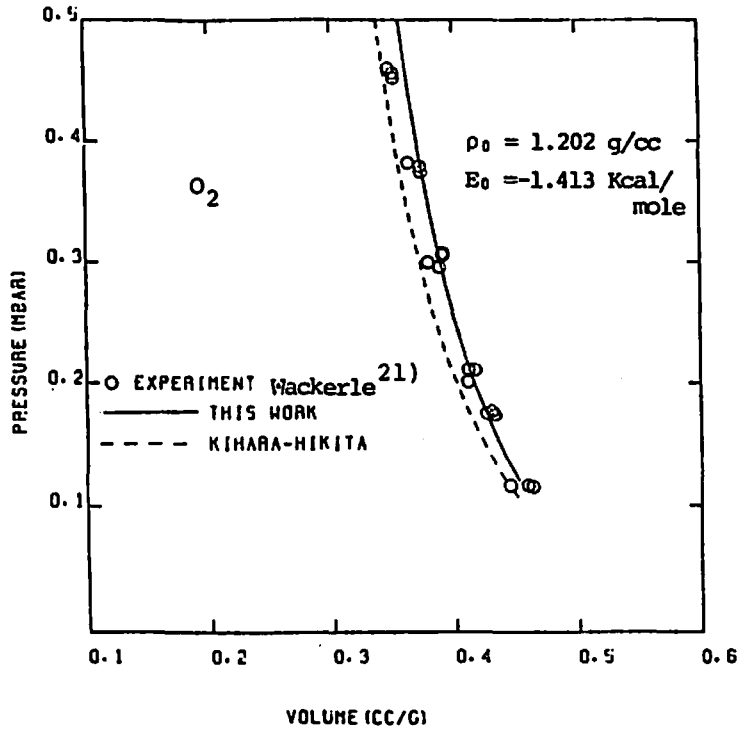


Fig. 4 The Hugoniot of the liquid oxygen

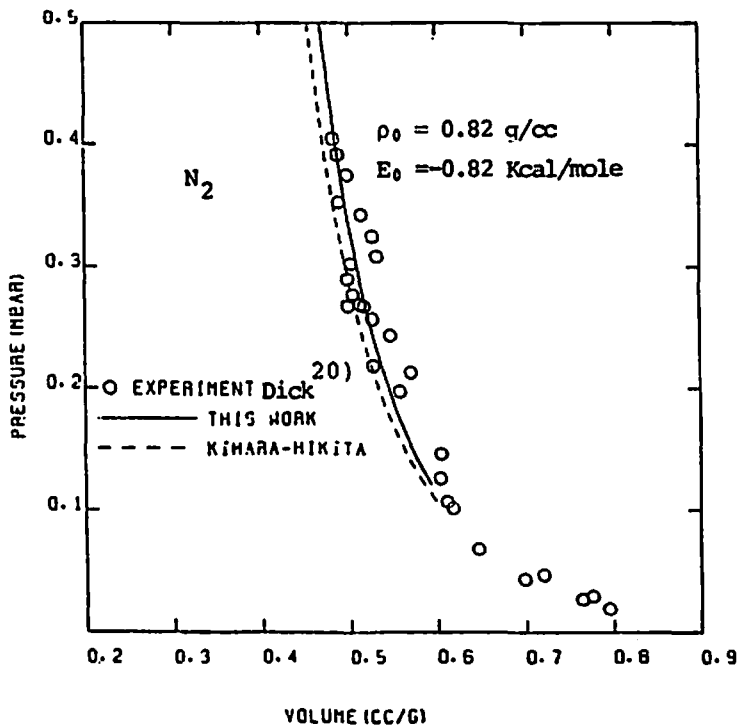


Fig. 5 The Hugoniot of the liquid nitrogen

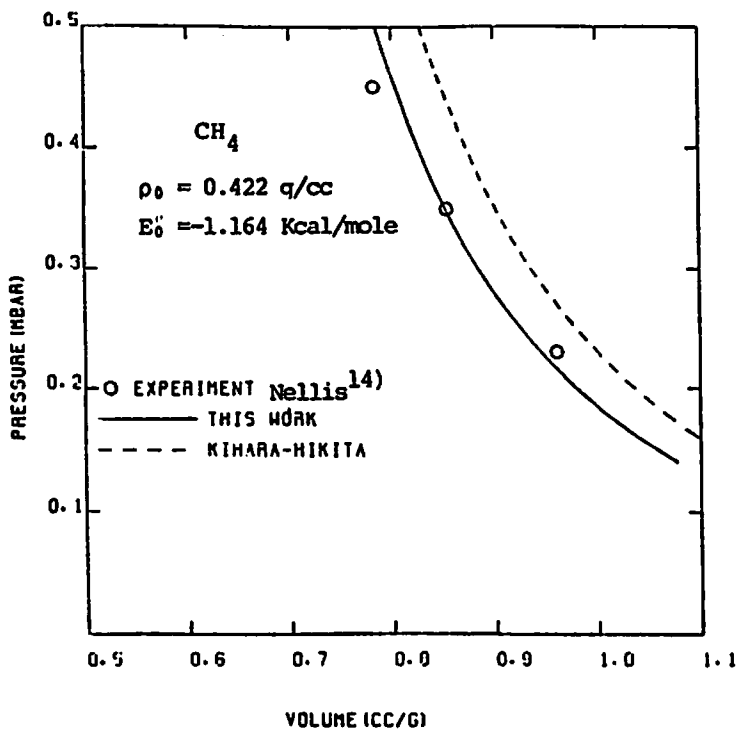


Fig. 6 The Hugoniot of the liquid methane

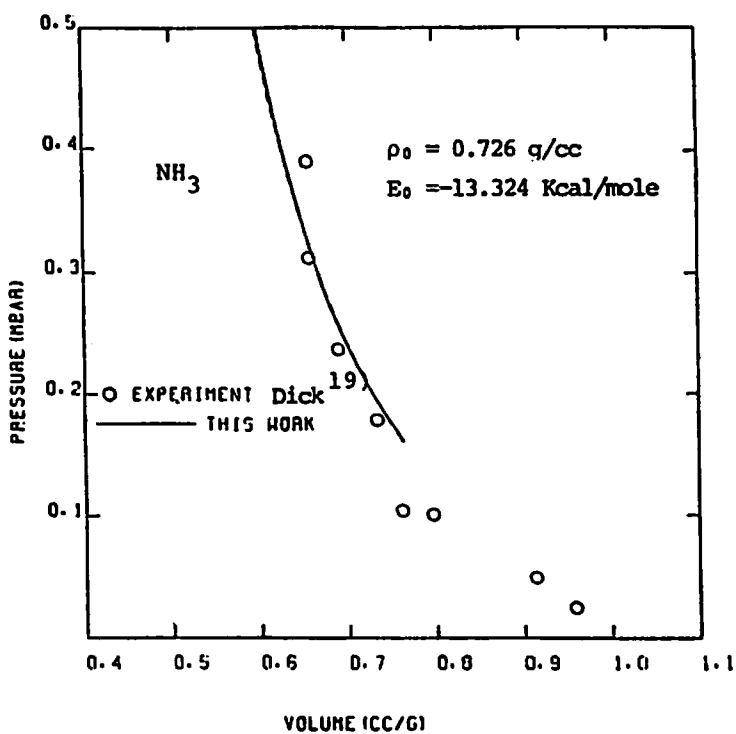


Fig. 7 The Hugoniot of the liquid ammonia

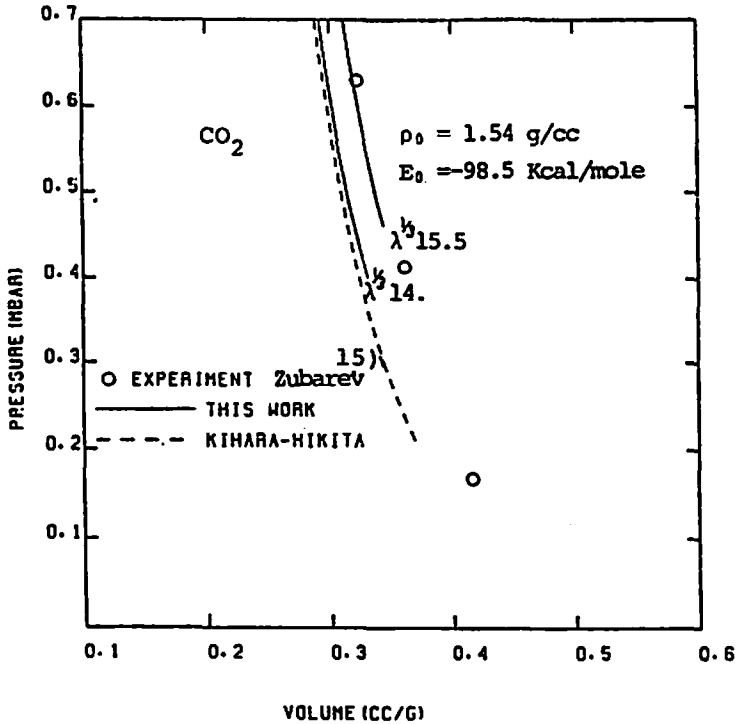


Fig. 8 The Hugoniot of the solid carbon dioxide. $\lambda = 15.5$ for best fitting to the Hugoniot and $\lambda = 14$ for best fitting to measured detonation properties of high explosives.

が爆轟速度等の実験値とよく合うことによる。得られた各種気体の定数を木原ら¹¹⁾と田中¹²⁾の値とともに Table 1 に示す。なお CO, H, NO, OH の $\lambda^{1/3}$ は他の生成物の定数と分子形状から概略類推した値である。

4. 考察及び結論

木原ら¹¹⁾の状態式とここで得られた結果を比較すると(9)式の $f(x)$ については実験値より推定されるものとは近い結果となっているが H₂O 等の Hugoniot の実験値と計算値の比較より斥力係数については変更した方がよいと思われる。CO₂ の斥力係数 λ は第 3 報で述べる爆轟特性計算の結果より Hugoniot 曲線に合致する λ より低くしなければならなかったが^{*}、その理由については今後の検討課題である。酸素バランスが負の爆薬では CO, CO₂, H₂O, C の平衡組成が問題となるが CO₂ の λ が低いと(9)式の化学ポテンシャルを用いた平衡組成の計算において O 原子が CO₂ になりやすくなり CO, H₂O, C の生成量に影響を及ぼす。CO₂, CO, H₂O, C, N₂ が CHNO の元素からなる爆薬の主たる生成物であるので CO₂ の λ につい

*CNO 系爆薬のみ CO₂ の λ を Hugoniot 曲線に合致する λ とした方がよい。

での検討は重要であると思われる。しかし以上で得られた状態式と状態定数は次報で明らかにされるように CNO 系爆薬にみられるような例外もあるが、実測された爆轟特性とよく合致する。したがって第 2 報以降は原則として Table 1 に示した状態式の定数と斥力係数を用いて爆薬の爆轟性計算を行う事とした。

[付 記]

$$PV/RT = F(x), x \equiv \left(\frac{\lambda}{PV}\right)^{2/n} V^{-1}$$

とした場合の内部エネルギー E , エントロピー S , i 種生成物の化学ポテンシャル μ_i は次のようにして求めることができる。

(A) 内部エネルギー

$$(\partial E / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = -P \left(\frac{3}{n} \frac{x}{F} \frac{dF}{dx} \right) / \left(1 + \frac{3x}{n} \frac{dF}{dx} \right)$$

$$(\partial V / \partial x)_T = - \frac{FRT}{Px} \left(1 + \frac{3}{n} \frac{x}{F} \frac{dF}{dx} \right)$$

したがって

$$\begin{aligned}
 E(T, V) &= E^\circ(T) + \int_0^x T \left(\frac{\partial P}{\partial T} - P \right) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \tau dx \\
 &= E^\circ(T) + \frac{3}{n} RT(F-1) \\
 &= E^\circ(T) + \frac{3}{n} (PV - RT)
 \end{aligned}$$

(B) エントロピー

$$\begin{aligned}
 (\partial S / \partial P)_T &= -(\partial V / \partial T)_P \\
 (\partial V / \partial T)_P &= -\lambda^{3/n} R / \left\{ (RT)^{1+3/n} x F^{3/n} \left[1 + \left(1 + \frac{3}{n} \right) \frac{x}{F} \frac{dF}{dx} \right] \right\} \\
 (\partial P / \partial x)_T &= (RTF)^{1+3/n} \left[1 + \left(1 + \frac{3}{n} \right) \frac{x}{F} \frac{dF}{dx} \right] / \lambda^{3/n}
 \end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned}
 S &= S(T, P^\circ) - \int_{P^\circ}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\
 &= S(T, P^\circ) - R \int_{x^\circ}^x \frac{F}{x} dx
 \end{aligned}$$

ここで

$$x^\circ = \left(\frac{\lambda}{P^\circ V} \right)^{3/n} V^{-1}, \quad \frac{P^\circ V}{RT} = F(x^\circ)$$

(C) 化学ポテンシャル

$$\mu_i = \left(\frac{\partial (nG)}{\partial X_i} \right)_{T, P, X_j \neq i}, \quad G = E + PV - TS$$

従って

$$\begin{aligned}
 \mu_i &= G_i(T) + RT \ln X_i + \frac{3}{n} (F-1) + F + \int_{x^\circ}^x \frac{F}{x} dx \\
 &\quad + (\lambda_i^{3/n} / \lambda^{3/n} - 1) (F-1)
 \end{aligned}$$

文 献

- 1) 疋田強, 工業火薬協会誌, 13, 3 (1952); 同13, 77, (1952); 同13, 221 (1952)
- 2) C. L. Mader, "Numerical modeling of Detonation", Univ. California Press (1979)
- 3) W. Fickett, W. C. Davis, "Detonation", Univ. California Press (1979)
- 4) 田中克己, 疋田強, 工業火薬協会誌, 36, 210, (1975)
- 5) W. Fickett, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA 2712 (1962); LA 2665 (1962)
- 6) S. J. Javobs, 12'th Symp. (International) on Combustion, Poitiers, (1968); M. Cowperthwaite, W. H. Zwisler, 6'th Symp. (International) on Detonation, San Diego (1976)
- 7) C. L. Mader, "Detonation Properties of Condensed Explosives; Computed using BKW Equation of State", Los Alamos Scientific Laboratory Report LA 2900 (1963)
- 8) R. D. Cowan, W. Fickett, J. Chem. Phys., 24, 932 (1956)
- 9) T. Kihara, T. Hikita, 4'th Symp. (International) on Combustion, 458 (1953)
- 10) 木原太郎, 疋田強, 工業火薬協会誌, 13, 46 (1952)
- 11) M. H. Rice, R. G. McQueen, J. M. Walsh Solid

- State Physics, 6, Academic Press (1958)
- 11) J. Chao et al, JANAF Thermochemical Tables, ed. by D. R. Stull (1965); M. W. Chase et al, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 1, (1965); *ibid* 7,793 (1978)
- 12) S. Gordon, B. J. McBride. NASA SP-273 (1971)
- 13) S. P. Marsh, "LASL Shock Hugoniot Data", Univ. California Press (1980)
- 14) W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. Ross, M. van Thiel, High Press. Sci. & Tech., 2, 1043 (1979)
- 15) V. N. Zubarev, G. S. Telegin, Sov. Phys., Doklady, 7, 34 (1962)
- 16) M. Van Thiel, A. S. Kusbov, A. C. Mitchell, eds., "Compendium of Shock Wave Data", Lawrence Radiation Lab. (Livermore) report, UCRL 50108 (1967)
- 17) J. M. Walsh, M. H. Rice, J. Chem. Phys., 26, 815 (1957)
- 18) M. H. Rice, J. M. Walsh, J. Chem. Phys., 26, 824 (1957)
- 19) R. D. Dick, J. Chem. Phys., 74, 4053 (1981)
- 20) R. D. Dick, G. I. Kerley, J. Chem. Phys., 73, 52 64 (1980)
- 21) J. Wackerle, W. L. Seitz, J. C. Jamieson, "Behavior of Dense Media under High Dynamic Pressures", Gordon & Breach, NY, 85 (1968)
- 22) R. D. Dick, J. Chem. Phys., 52, 6021 (1970)

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

1. Derivation of the Equation of State of Gaseous Detonation Products

by Katsumi TANAKA

The improved Kihara-Hikita equation of state of gases under high pressures and high temperatures derived from intermolecular potential model

$$PV/RT = (1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + ex^5)/(1-ax)$$

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

$$\lambda^{3/n} = \sum_i^N \lambda_i^{3/n} X_i \quad \begin{array}{l} (N; \text{the number of gaseous species}) \\ (X_i; \text{the mole fraction of } i\text{'th specie}) \end{array}$$

has been obtained to calculate the detonation properties of high explosives. The equation of state—constants are determined by the comparison between the Hugoniot calculated by this equation of state and those measured by the shock compression of cryogenic gases.

(National Chemical Laboratory for Industry, Div. of Safety
and Environmental Chemistry, Tsukuba, Ibaraki, Japan)