

ここで Φ は平衡位置で原子が静止しているとした時の結晶のポテンシャルエネルギー、 N は全原子数、 ν_a は格子振動の規準モードの振動数、 Γ_a は無次元でGrüneisen係数と呼ばれる。ここで Γ_a を一定とするとMie-Grüneisen式、

$$P = -\frac{d\Phi}{dV} + \frac{\Gamma}{V} E_{vib} \quad (3)$$

が得られる。 E_{vib} は内部エネルギーに寄与する振動エネルギーである。OKにおける圧力と体積の関係式と内部エネルギーを各々 $P_C(V) = -d\Phi/dV, E_C(V)$ とすれば(3)式は便宜的に次式

$$P = P_C(V) + \frac{\Gamma(V)}{V} (E - E_C(V)) \quad (4)$$

で表わす事ができる。(3)式の導出の時 Γ を定数としたが衝撃圧縮実験により求められる Γ は V により若干ではあるが変化するため(4)式では Γ を V のみの関数とした。研究者によっては Γ/V を一定とする事もある。(4)式はこのように多少曖昧な点があるが、圧力がOKにおける圧力 P_C と内部エネルギーの圧力への寄与(熱的圧力)に分けて考えられるという事により固体のHugoniotを理解する上で有効である事が知られている。Grüneisen係数 Γ は多くの方法により求められるが、ここでは粉体のような多孔性物質の衝撃圧縮実験により求められたP-V Hugoniotを用いて求める。

2.1 固体炭素のGrüneisen係数

ソ連のAl'tshuler⁹⁾やKormer¹⁰⁾はアルミニウム、銅、タングステン等の粉体の初期密度を変えた一連の衝撃圧縮実験を行い、Zel'dovich¹¹⁾のモデルよりGrüneisen係数 $\Gamma(V)$ を求めた。Zel'dovichの提案したモデルは、

- (i) どのような弱い衝撃波でも多孔性物質を空隙のない状態に圧縮できる。
- (ii) 単位質量当りの初期内部エネルギーは多孔性物質の初期密度によらない。
- (iii) Mie-Grüneisen式(4式)が適用できる。

というものである。(i)の仮定は実際には低圧では適用できない事、多孔性物質のHugoniot測定は、多孔度が大いいと不均一性が増すため衝撃波面が乱れ測定値のバラツキが大きくなるという欠点を有する。しかしZel'dovichのモデルは延性や展性に富む金属粉では数10 kbar以上の圧力を有する衝撃波に対して充分適用できるという事が知られている。 Γ を V によらず一定とすると、(4)式とRankine-Hugoniot式

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2} (P_H + P_0) (V_0 - V_H) \quad (5)$$

より P_0 を無視して空隙のない固体に対して、

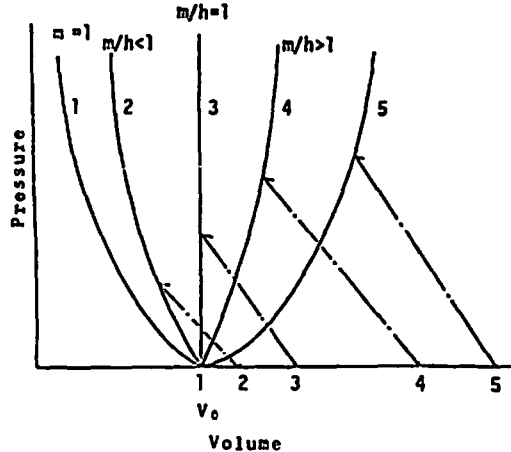


Fig. 1 A shock compaction model proposed by Zel'dovich.¹¹⁾

V_0 : Initial density of a crystal. Points 2-5 on the abscissa are the initial densities of porous materials and m is the porosity, V_{00}/V_0 .

$$PV = \frac{(h-1)P_C V - 2(E_C - E_0)}{h - (V_0/V)} \quad (6)$$

が得られる。ここで $h = 1 + 2/\Gamma$ で h は固体の衝撃波による圧縮比 V/V_0 の限界値を与える。多孔性物質の初期体積を V_{00} として多孔度 m を $m = V_{00}/V_0$ と定義すれば(i)~(iii)の仮定より(6)式の V_0 を mV_0 と置くことができる。その結果多孔度 m の固体の限界圧縮比は m/h となる。この様子を概観した図がFig. 1である。Fig. 1からもわかるが多孔度が増すと限界圧縮比が大きくなり $m > h$ の粉体ではHugoniotは圧力が高くなるにつれて内部エネルギーの増加に伴う温度増加が大きくなるため体積は膨張する。Fig. 1に示した事はアルミニウム等の多孔性物質の衝撃圧縮実験で実証されている。¹⁰⁾

そこでZel'dovichモデルを固体炭素に適用した。衝撃圧縮実験で用いられる固体炭素としてはグラファイトやスス、ダイヤモンド等がある。これらの衝撃圧縮実験で得られた圧力-体積HugoniotをFig. 2に示す。Fig. 2は多くの研究者により報告されている実験値をまとめてプロットしたものである。¹²⁾ Fig. 2(a)は初期密度が 1.54g/cm^3 以上の固体炭素について示した場合であるが、初期密度が変化しても圧力-体積関係の変化は小さい。この事はZel'dovichモデルからもわかるように Γ が小さいという事を意味している。Fig. 2(a)に示された実験値からは初期密度の変化を判別できないので、 Γ は求められなかった。そこでFig. 2(b)に示した更に初期密度の低いグラファイトの実験より Γ を求めた。(4)式より多孔性物質中の衝撃圧力 P と内

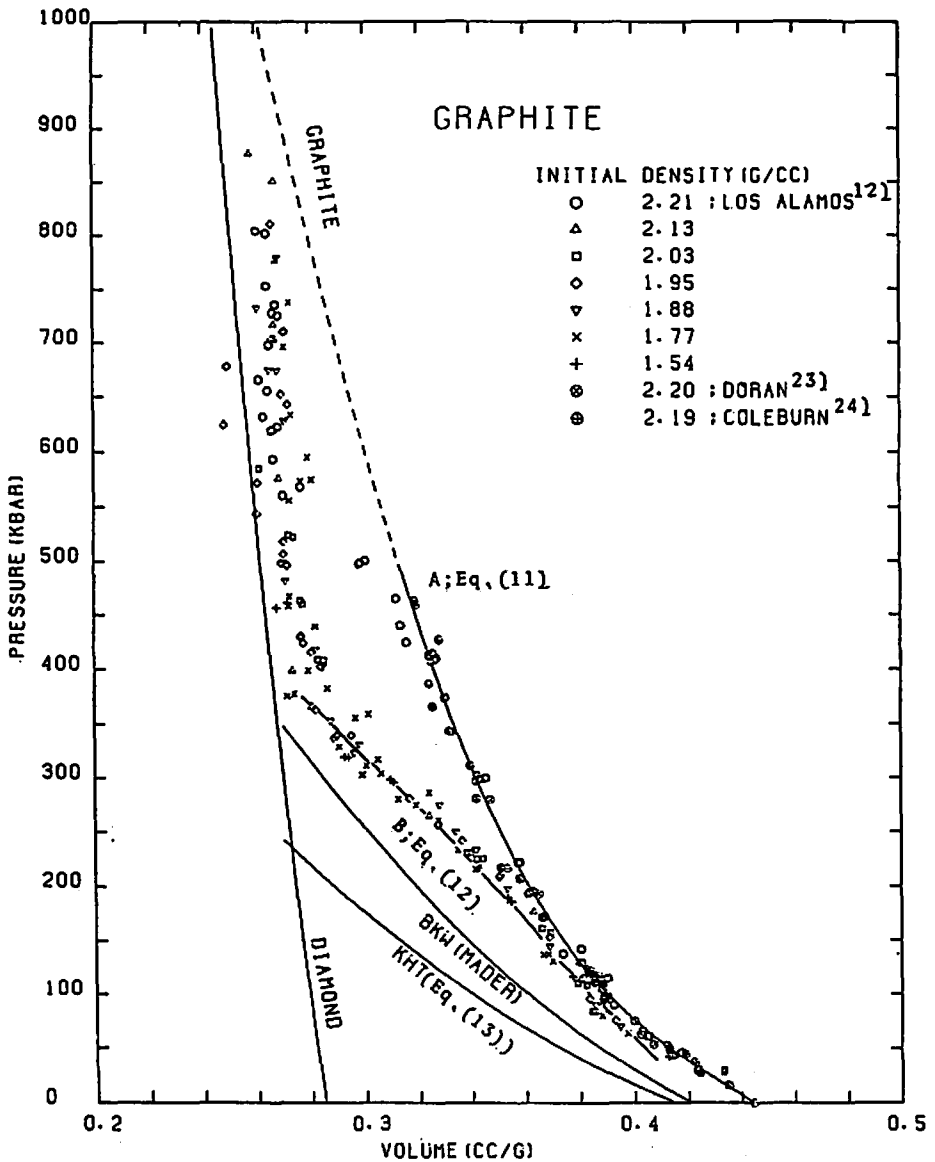


Fig. 2 (a) The pressure-volume Hugoniot of the graphite and the diamond. Curve A (Eq. 11) and curve B (Eq. 12) show the 0K isotherms. KHT (Kihara-Hikita-Tanaka) means an assumed 0K isotherm of solid carbon that fits to the measured detonation properties of CHNO explosives. The data of diamond were measured by Pavlovskii¹⁶⁾ and McQueen¹²⁾

部エネルギー E の関係は、

$$P = P_H + \frac{\Gamma}{V} (E - E_H) \quad (7)$$

となる。ここで添字 H は結晶密度のグラファイトについての Hugoniot 値を示す。 $E = P(V_0 - V)/2$ として(7)式から Γ/V を求めた結果を Fig. 2(b) に示した。その結果 Γ/V は 0.7 g/cm^3 とほぼ一定値である事がわか

った。したがって結晶密度付近では Γ は約 0.3 である。しかし McQueen ら¹²⁾ が、グラファイトの衝撃実験より計算した結果では Γ/V は 1.71 g/cm^3 で結晶密度での Γ は 0.76 となっており、Boade¹⁴⁾ が実験値より求めた Γ も $0.8 \sim 1.1$ となっている。Grüneisen 係数 Γ は体積膨張率 α 、定容比熱 C_v 、及び圧縮率 K を用いて $\Gamma \approx \alpha V / C_v K$ により評価できるが、この場合の Γ は

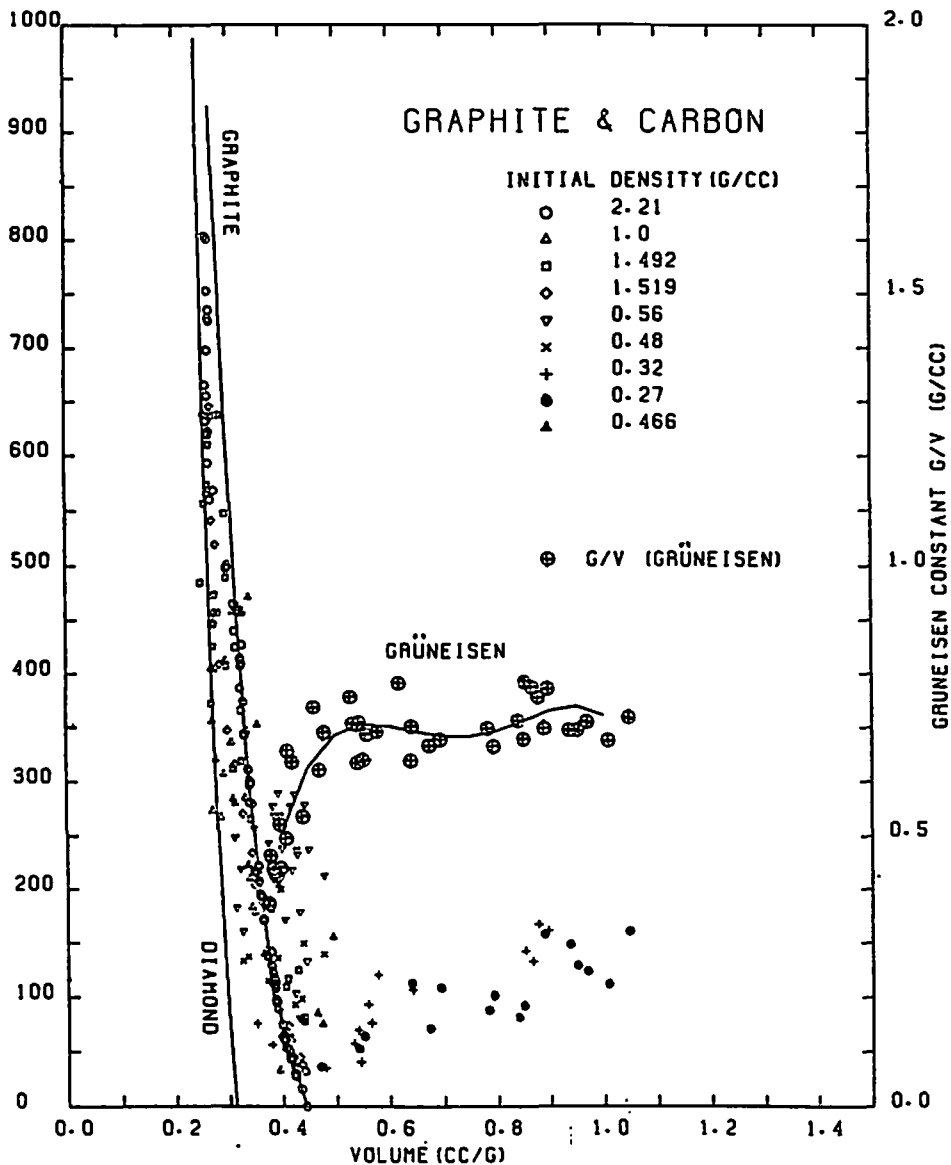


Fig. 2 (b) The pressure-volume Hugoniot data of the graphites of lower densities¹²⁾. Larger circles show calculated Γ/V using initial densities of graphites of 0.27 and of 0.466 g/cm³.

0.95前後となる^{*)}。一方, Gschneider¹⁵⁾の計算によればグラファイトの Γ は0.23である。又ダイヤモンドについては McQueenら¹³⁾は Γ を1.5としている。Pavlovskii¹⁶⁾は Γ を0.48としている。このようにグラファイトやダイヤモンドの Grüneisen 係数は研究者により大きく異っているが我々の Γ の計算結果は文献値より概略低く出ている。これは我々の計算値が Fig. 2(b)の低密度グラファイトの実験値より求めたものでダイヤ

*) $\alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$, $K = 2.78 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, $C_V = 0.2 \text{ Cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ とする。

モンドが生じていないと考えられるが、文献値はダイヤモンド又はグラファイトとダイヤモンドの中間体の生ずる領域のものである事によると考えられる。

2.2 グラファイトの 0K 圧縮曲線

固体の内部エネルギー E は、

$$E = H^0 - P^0 V^0 + \int_{V^0}^V \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V - \int_0^T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \right] \frac{\Gamma}{V} - P_C \Big] dV \quad (8)$$

で表わされる。(5)式の Rankine-Hugoniot 式と(8)式の右辺を体積 V で微分する事により、

$$\frac{1}{2} \frac{dP}{dV} (V_0 - V) + \frac{1}{2} P = C_V \frac{dT}{dV} + \frac{\Gamma}{V} C_V T \quad (9)$$

が得られる。ここで P , V , T は各々 V_0 の初期体積をもつ物質の Hugoniot 値で、 C_V は定容比熱で $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ である。(6)式は C_V を一定とすれば Walsh¹⁷⁾ の式と同じになる。(9)式を Runge-Kutta-Gill 法により解いて衝撃温度を求めた。定容比熱 C_V の求め方は格子比熱のデバイ模型によるものと JANAF¹⁸⁾ の熱力学表にある定圧比熱 C_P から求めるものの二種類とした。デバイ模型は低温ではよく成立するが爆轟波中のような高温下では電子比熱等の影響により実測値より低い比熱を与える事、固体が溶融した場合には適用できない等の欠点がある。又 JANAF の値を用いた場合とデバイ模型を用いた場合を比較すると計算結果に大きな違いはなかったため、データ数の多い JANAF の表を用いる事にした。JANAF では定圧比熱 C_P が与えられている。 $C_P - C_V = T(\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P$ であるが、 $(\partial V / \partial T)_P = \alpha$, $-(\partial V / \partial P)_T / V_0 = K$, $\Gamma = \alpha V / K C_V$ より定容比熱 C_V は、

$$C_V = C_P / (1 + \alpha V_0 T \Gamma / V) \quad (10)$$

となる。(9)式より求めた温度 T より(10)式を用いて

$$E - E_C = \int_0^T C_V dT$$

が得られ(4)式より $P_C(V)$ が求められる。

固体炭素の状態式は Fig. 2(a) に示したグラファイト Hugoniot 曲線 A とグラファイトからダイヤモンドへ転移していると思われる曲線 B について求めた。この時 $\Gamma / V = 0.7 \text{ g/cm}^3$ とした。これは前述のように Gschneider の値にほぼ近くダイヤモンドへの相転移を含んでいないと考えられる値であるためである。

グラファイトの $P_C(V)$, つまり Fig. 2(a) の曲線 A は、

$$P_C(V) = 0.4530 + 42.79V - 298.5V^2 + 680.4V^3 - 519.0V^4 \quad (11)$$

又、ダイヤモンドへの転移の過程を含む $P_C(V)$, つまり Fig. 2(a) の曲線 B は、

$$P_C(V) = 1.070 - 122.2V + 551.3V^2 - 1114.0V^3 + 833.7V^4 \quad (12)$$

と表わされた。曲線 A, B どちらも Hugoniot 曲線とほとんど同じである。ここで V は cm^3/g , P_C は Mbar の単位である。

3. 爆轟特性計算への応用

代表的な CHNO 爆薬である RDX, Tetryl, TNT, PETN についての爆轟特性を上記のようにして求めた固体炭素の Mie-Grüneisen 式を用いて求めた。平衡計

算において使用される固体炭素の化学ポテンシャル μ_S は、

$$\mu_S = G_S^0 + PV_S - (PV_S)^0 - \int_{V_S^0}^V \left(P_C(V) + E^0(T) \frac{\Gamma}{V} \right) dV$$

より求めた。ここで G_S^0 は 1 気圧での Helmholtz の自由エネルギーである。

その結果ダイヤモンドへ転移しないグラファイトの圧力-体積関係 (11) 式, Fig. 2 (a) の A 線を用いるとどの爆薬も爆速が実験値⁴⁾ 19) より 10% 程度高くなった。これは爆轟生成物の Hugoniot 曲線の傾きが大きい事によるもので特に固体炭素の生成量の多い TNT²⁰⁾ については実験値との差が大きすぎた。ダイヤモンドへ転移していると考えられる Fig. 2 (a) B 線の状態式を用いると RDX, PETN, Tetryl の計算値は Table 1 に示すように爆速がやや高く、爆圧はやや低くなるが実験値に近くなった。しかし TNT の爆速は実測値に対し計算値の方が 5% 程度高くなった。この事は爆轟生成物の Hugoniot 曲線の傾きが(12)式を用いてもまだ高い事による。Cowan らが爆轟計算に用いた固体炭素の状態式における $P_C(V)$ は(12)式とほとんど同じであり、したがって Cowan ら²¹⁾ の固体炭素の状態式を用いた場合も Table 1 に示した KHT (eq. 12) と同じ傾向の爆轟特性を与える。Mader⁴⁾ は固体炭素の P_C を Cowan らより最大約 20% 低く評価して BKW 式により爆轟特性を計算している。(Fig. 2 (a)) しかし Mader の BKW コードに用いた Cowan 式のパラメーターを用いても(12)式を用いた場合と同じような計算結果となった。Table 1 に示したように Mader は爆轟生成気体の状態式の定数を RDX に合うようにした場合と TNT に合うようにした場合に分けて計算している。

4. 考察

爆轟生成物中の固体炭素の状態式をグラファイトの衝撃圧縮実験より求めて爆轟特性の計算を行うと爆速を高く評価する。この事は爆轟生成物中の固体炭素がグラファイトやダイヤモンドのような結晶構造をもつものではない事によるのかもしれないが実験により確かめられていないのでよくわからない。Craig ら²²⁾ は PB X9404 の爆轟波の伝播において爆速はほぼ一定であるが爆圧は爆轟波が伝播するにつれて増加する現象を実験により見出した。Mader¹⁹⁾ はこの現象を固体炭素の生成についての反応速度論により説明しようとした。彼は固体炭素の生成機構を $C_{\text{gas}} \rightarrow C_2 \rightarrow C_0 \rightarrow C_{\text{graphite}}$ としている。もし固体炭素が最初気体炭素であるとすると爆轟温度が低すぎて実際と合わないと考えられるが生成物が未知の原子間距離の短い固体炭素相で比

Table 1 The summary of calculated results using Kihara-Hikita-Tanaka (KHT) equation of state, 1; by 0K isotherm of solid carbon, eq.13 2; also by eq. 12. 3; calculated results by Mader²¹⁾ using BKW equation of state parameters that fits the detonation properties for RDX and 4; also for TNT.

Explosives		RDX C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	TNT C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	PETN C ₈ H ₈ N ₄ O ₁₂	Tetryl C ₇ H ₅ N ₅ O ₈
ρ_0 (g/cm ³)		1.8	1.64	1.763	1.7
H_f° (kcal/mole)		16.9	-14.19	-127.2	8.07
Detonation Velocity (m/sec)	Experiment	8754	6950	8270	7560
	Calculation				
	KHT (eq. (13)) ¹	8743	6969	8300	7573
	KHT (eq. (12)) ²	8890	7328	8358	7830
	BKW (RDX Param.) ³	8754	7197	8421	7629
BKW (TNT Param.) ⁴	8263	6950	—	—	
Detonation Pressure (kbar)	Experiment	347	190	335	242
	Calculation				
	KHT (eq. (13)) ¹	342	202	314	251
	KHT (eq. (12)) ²	346	206	312	254
	BKW (RDX Param.) ³	347	213	318	251
BKW (TNT Param.) ⁴	324	206	—	—	
Detonation Temperature (°K)	Calculation				
	KHT (eq. (13)) ¹	3504	3414	3672	3795
	KHT (eq. (12)) ²	3472	3356	3677	3745
	BKW (RDX Param.) ³	2587	2829	2833	2917
BKW (TNT Param.) ⁴	2861	2937	—	—	
Detonation Products (mole %)	H ₂ O	33.2	22.48	36.18	20.59
	H ₂	0.04	0.15	0.07	0.12
	O ₂	0.00	0.00	0.01	0.00
	CO ₂	16.33	14.94	35.37	21.52
	CO	0.62	2.15	1.88	2.85
	N ₂	33.24	13.60	18.08	20.74
	NO	0.12	0.03	0.14	0.11
	H	0.00	0.00	0.00	0.00
	OH	0.03	0.02	0.06	0.05
	CH ₄	0.00	0.00	0.00	0.00
	NH ₃	0.04	0.06	0.04	0.06
C (S)	16.37	46.56	8.17	33.95	

熱等の熱力学的性質がグラファイトに近いものであれば固体炭素の爆轟生成気体中に占める体積は更に小さくなる事は可能であると考えられる。これは Kittel²²⁾ の著書にもあるようにダイヤモンドのような密な結晶構造でも比較的隙間が多く、最密構造の充てん率の約46%である事からも推定できる。そこで我々は固体炭素の F/V を Gshneider¹⁸⁾ の求めた値 (0.48g/cm³) とし、実測の爆轟特性値に最もよく合う固体炭素の $P_c(V)$ を求めた。その結果 Fig. 2 (a) に示した 0K

における等温圧縮曲線。

$$P_c(V) = 0.450653 + 4.17309V - 34.8893V^2 + 76.0323V^3 - 54.2024V^4 \quad (13)$$

が最もよい事がわかった。(13)式で与えられる固体炭素の $P_c(V)$ は(12)式と比べると同一圧力で15~20%低い体積を与える。(13)式を用いて計算した RDX, PETN, TNT, Tetryl の爆轟特性は実験値とよく合っている事がわかる。

5. 結論

爆轟生成物中の固体炭素の状態式をMie-Grüneisen式で表わす場合、グラファイト等の炭素の衝撃圧縮実験値を用いると実測された爆速より計算値は高く、爆轟圧力は計算値の方が低くなる。これは爆轟生成物中の固体炭素がグラファイトやダイヤモンドのような結晶構造をもたない事によると考えられる。爆轟生成物としての固体炭素の体積をグラファイト等より低くするとTNTのような固体炭素の生成量が多い爆薬の爆轟特性に対しても実験値と一致する計算値が得られる。

文 献

- 1) 田中克己, 工業火薬協会誌, 43, 239 (1982)
- 2) 田中克己, 工業火薬協会誌, 43, 335 (1982)
- 3) R.D.Cowan, W.Fickett, J.Chem. Phys., 24, 932, (1956)
- 4) C.L.Mader, "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Becker-Kistiakowsky-Wilson Equation of State", Los Alamos Scientific Lab. Report, LA-2900, (1963)
- 5) W.Fickett, Phys. Fluid, 6, 997, (1963)
- 6) M.Cowperthwaite, W.H.Zwisler, Sixth Symp. on Detonation, pp162, (1976)
- 7) R.Chirat, G.Pitton-Rossilin, J.Chem. Phys., 74, 4634 (1981)
- 8) M.H.Rice, R.G.McQueen, J.M.Walsh, Solid State Phys., ed. by Seitz and Turnbull, Acad. Press, (1958)
- 9) L.V.Al'tshuler, Sov. Phys., USPEKHI, 8, 52, (1965)
- 10) S.B.Kormer, A.I.Funtikov, V.P.Urlin, A.K.Kol-esnikova, Sov. Phys., JETP, 16, 477, (1962)
- 11) Ya.B.Zel'dovich, Sov. Phys., JETP, 5, 1287, (1957)
- 12) S.P.Marsh, "LASL Shock Hugoniot Data", Univ. Calif. Press, (1980)
- M.van Thiel, "Compendium of Shock Wave Data", Lawrence Radiation Lab. Report, UCRL 50108, (1966)
- 13) R.G.McQueen, S.P.Marsh, "Behaviour of Dense Media under High Dynamic Pressures"; Gordon & Breach, pp207, (1967)
- 14) R.R.Boade, J.Chem. Phys., 39, 1609, (1968)
- 15) K.A.Gschneider, Solid State Phys., ed. by Seitz & Turnbull, Acad. Press, 16, pp412, (1964)
- 16) M.N.Pavlovskii, Sov. Phys., Solid State, 13, 741, (1971)
- 17) J.M.Walsh, R.H.Christian, Phys. Rev., 97, 1554, (1955)
- 18) J.Chao et al, JANAF Thermochemical Tables, ed. by D.R.Stull (1965)
- 19) C.L.Mader, "Numerical Modeling of Detonations", pp44-136, (1979)
- 20) M.J.Urizar, E.James, L.C.Smith, Phys. Fluid, 4, 262, (1961)
- 21) C.L.Mader, B.G.Craig, "Nonsteady-State Detonations in One-Dimensional Plane, Diverging and Converging Geometries", Los Alamos Scientific Lab. Report, LA-5865, (1965)
- 22) C.Kittel, '第5版固体物理学入門(上)', 宇野他訳, P22, 丸善(株), (1976)
- 23) D.G.Doran, J.Appl.Phys. 34, 844 (1963)
- 24) N.L.Coleburn, J.Chem.Phys., 40, 71 (1964)

**The Study of Detonation Properties of High Explosives Using
Intermolecular Potential Model (III)**

Equation of State of Solid Carbon

by **Katsumi TANAKA***

The Mie-Grüneisen equation of state for solid carbon has been studied to calculate detonation properties of high explosives. The Mie-Grüneisen equation of state, which parameters have been determined by shock compaction model to porous materials using Hugoniot data of graphite, have been used to calculate detonation properties of RDX, TNT, PETN, and tetryl. The calculation of detonation properties of these explosives was examined by using two cases of experimental Hugoniot; (1) a Hugoniot of graphite, (2) a Hugoniot that allows a graphite to transform into a diamond. The case (1) gives the higher detonation velocity than measured values. The case (2) gives the detonation velocity and pressure more closely to measured values except TNT. However, assuming more compressible equation of state of solid carbon than case (2), good agreements with experiment for most of CHNO explosives including TNT were obtained without changing any parameters of equation of state of gases.

(*National Chemical Laboratory for Industry, Safety and
Environmental Division, Yatabe, Ibaraki, Japan)
