

分子間ポテンシャルモデルによる爆轟特性の研究 (第4報)

一酸化炭素の斥力係数

田中克己*

前報で推定した一酸化炭素 (CO) の斥力係数の妥当性について最近報告された Nellis らによる一酸化炭素の衝撃圧縮 Hugoniot の実験値に基き検討した。その結果液体一酸化炭素は衝撃圧縮により CO₂, CO, C に分解する事がわかった。また前報で推定した CO の斥力係数は妥当なものである事がわかった。

1. 緒論

第1報¹⁾でも述べたように CHNO 系爆薬では H₂O, N₂, CO₂, CO 及び C が主たる爆轟生成物である。しかし CO の斥力係数については推定値を使用した。その場合 CO の斥力係数 λ_i は N₂ のものと同じにしている。この理由は CO の Hugoniot 実験値の報告がなかった事にもよるが、CO と N₂ を比べると液体状態では臨界点や密度が同じであり、又電子状態や分子量が同じである等物理的性質がよく似ているという事による。しかし熱化学的性質については N₂ が比較的安定であるのに対し、液体 CO は、2CO → CO₂ + C という分解反応をおこし、計算では Mader²⁾ も指摘しているように爆轟をおこす事ができる。したがって液体 CO の Hugoniot 実験値のみから CO の斥力係数 λ_i を決定する事はできない。

最近、Nellis ら³⁾ は液体 CO の衝撃圧縮実験を行い、700kbar までの圧力-体積 Hugoniot を報告している。本論では Nellis らの実験値をもとに前報で推定した CO の斥力係数の妥当性について検討した。

2. 液体 CO の Hugoniot

第1報¹⁾で報告した木原-疋田-田中 (KHT) 式を用いて CO が衝撃圧縮により分解しないとした場合の Hugoniot の計算結果を Fig. 1 に示す。計算方法は第1報に述べたものと同じである。第1報の Table 1 に示した CO の斥力係数 λ_i を用いると 50~100 kbar の圧力までは Nellis ら³⁾ の実験値とよく合うが、それ以上の圧力に対しては全く合わない。そこで CO の斥力係数 λ_i を変えて 200kbar 以上での実測 Hugoniot 曲

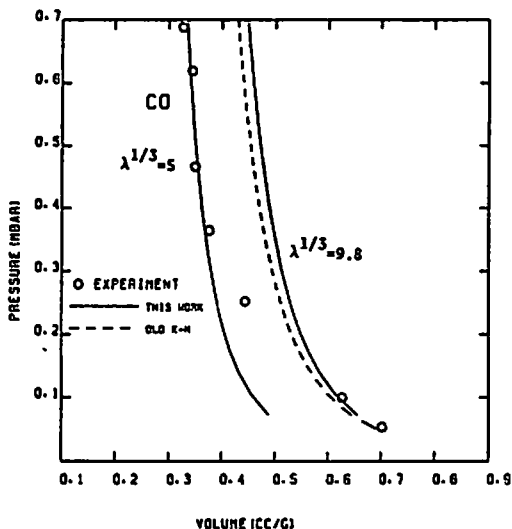


Fig. 1 Calculated Hugoniot of non-reactive liquid carbon monoxide, $\lambda_i^{1/3} = 9.8$ of CO was evaluated in previous report¹⁾, Experimental data were measured by Nellis et al³⁾.

線に合致する λ_i を求めたところ、Fig. 1 に示すように $\lambda_i^{1/3} = 5$ (Mbar cm³/mole)^{1/3} mole/cm³ とすればよい事がわかった。この CO の $\lambda_i^{1/3} = 5$ という値は前報の Table 1 に示した $\lambda_i^{1/3} = 9.8$ という値の約 1/2 であり、H₂O の $\lambda_i^{1/3}$ よりも低い値である。しかも CO の $\lambda_i^{1/3}$ を 5 とすると 200kbar 以下では Hugoniot の計算値と実験値は合わない。この事から液体 CO は衝撃液により分解しているのではないかと推定した。

そのため、次に液体 CO の分解生成物として CO₂, CO, O₂, C を考慮しこれらの熱化学的平衡を仮定し、第1報の Table 1 にある斥力係数と第3報¹⁾ の式で

昭和57年4月1日受理

*化学技術研究所保安環境化学部2課
〒305 茨城県筑波郡谷田部東 1-1
TEL 0298-54-4789

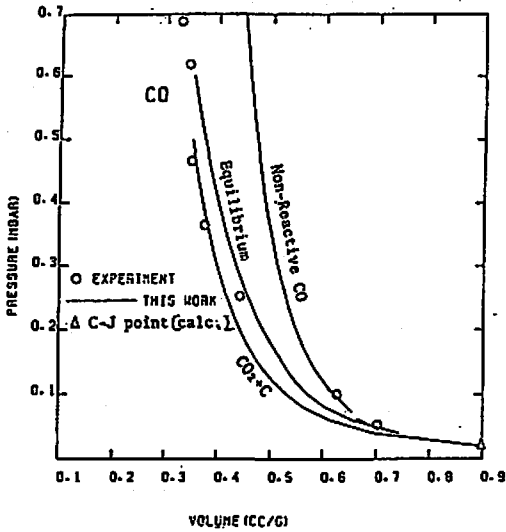


Fig. 2 Calculated Hugoniot of liquid carbon monoxide. All the case $\lambda^{1/3}=9.8$. In the case of equilibrium calculation, assumed products are CO_2 , CO , O_2 and C .

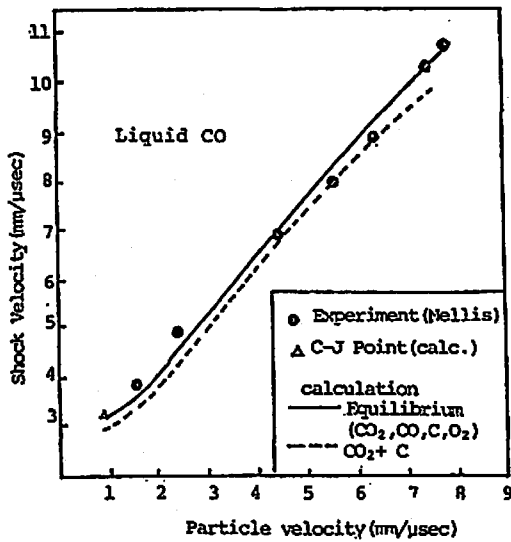


Fig. 3 Calculated U_S - u_P Hugoniot of liquid carbon monoxide. Experimental data were measured by Nellis et al³⁾.

与えた固体炭素の状態式を用いて Hugoniot を計算した。結果は Fig. 2 及び Fig. 3 (Equilibrium) で示すように Nellis らにより測定された実験値とよく合致した。この時、計算により求められた平衡組成は O_2 が 0.01 mole% 程度で、 CO_2 , CO , C の生成量の割合は各々約 1/3 となっており衝撃圧力が 160kbar までは CO_2 と C の生成量は圧力が高くなるにつれて減少し

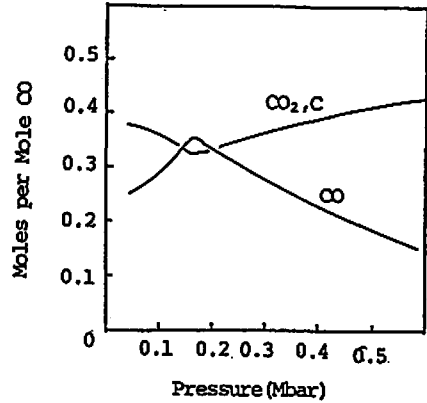


Fig. 4 Hugoniot composition of carbon monoxide. Used parameters are same as in the case of equilibrium of Fig. 2.

CO が増えるが 160kbar 以上の圧力では逆になった。Fig. 4 CO の斥力係数を変えた場合の Hugoniot 計算も行った。

CO の斥力係数 λ_1 を低くすると CO の化学ポテンシャルが減少するため CO , CO_2 の気体生成量が増しその結果固体炭素の生成量が減少するため計算により求めた CO の圧力-体積 Hugoniot 曲線は Fig. 2 において右側、つまり体積が増大する方向にずれて実験値と合わなくなる。又、 CO の λ_1 を高くすると低圧で実験値と計算値が合わなくなる。

又、液体 CO 分解生成物を CO_2 と C とした場合の圧力-体積 Hugoniot の計算も行った。結果は Fig. 2, Fig. 3 に示すように 200kbar 以上の高圧力下では実験値とよく合致するが 50~200kbar の圧力下では実験値と少し違った。

3. 考察

液体 CO の爆轟特性を CO_2 , CO , O_2 , C の生成を仮定して第 1 報の Table 1 値と第 3 報⁴⁾ の固体炭素の状態式(3)より計算すると Table 1 のようになった。Table 1 には Mader により同様にして計算された液体 CO の爆轟特性が示されているが、我々の計算値と概略一致している。Fig. 3 には計算により求められた衝撃波速度と粒子速度の関係が実験値とともに示されているが、実験で得られた曲線は計算で求められた Chapman-Jouget (C-J) 点を通るようなものになっている。Fig. 2 には液体 CO が分解しないとして計算した Hugoniot が示されており、これを C-J 点まで外挿すると、Hugoniot 曲線は C-J 点よりやや圧力の低い点を通る。これは液体 CO の音速が約 800m/sec であり³⁾、Fig. 3 の液体 CO の衝撃波速度と粒子速度

Table 1 Calculated Chapman-Jouget properties of liquid carbon monoxide

	ρ_0 (g/cm ³)	ΔH_f (kcal/mol)	D (m/sec)	P_{C-J} (kbar)	T_{C-J} (K)
Mader ²⁾	0.798	-28.09**	3330	25.3	2056
This work	0.807*	-26.42	3260	23.4	2235

* Nellis³⁾, at 77K

** at 0 K

の実験値を粒子速度 0 まで外挿して得られる音速の方が高くなる事からもわかる。以上の考察より, Nellis らの実験では液体 CO の厚さが数 mm であるため断言はできないが, 液体 CO が過大爆轟を起こしている可能性があると見える。

次に実験で求められた液体 CO の Hugoniot 曲線を

- (i) 液体 CO が分解しない場合,
 - 液体 CO が分解し, かつ
 - (ii) CO₂, CO, C の熱化学的平衡にある場合,
 - (iii) CO₂, C の熱化学的平衡にある場合,
- に分けて計算した Hugoniot 曲線と比較してみる。

(i) の場合, Fig. 1 に示すように衝撃圧が 50~100 kbar のところでは前報で推定した CO の斥力係数を用いた場合実験値と計算値がよく合うが, 200kbar 以上では CO の斥力係数を異常に低くしないと合わない。Mader²⁾ や Nellis ら³⁾ の計算でも同じ結果が得られており, Nellis ら³⁾ は 100kbar 以下では液体 CO が分解しない, 或いは実験条件下では完全分解しないとしている。

(ii) の場合は前報で得られた斥力係数と, ダイヤモンドより更に高い圧縮性をもつと仮定した固体炭素の状態式を用いて計算すると実験で得られた Hugoniot 曲線とよく合致した。この事については Mader²⁾ や Nellis ら³⁾ の計算においても似たような結論が得られている。この時, Mader²⁾ や Nellis ら³⁾ によれば固体炭素の状態式としてグラファイトの Hugoniot より得られた状態式を用いるよりはグラファイトからダイヤモンドへ伝移する状態式の方が実験とよく合う。Nellis ら³⁾ は高压下での固体炭素の状態式にダイヤモンドについての温度に依存しない形の Murnaghan の圧力-体積式を使用している。Nellis ら³⁾ はダイヤモンドの圧力-体積式に温度依存の項を入れると更に実験値とよく合うだろうとしている。彼らはこの事から CO の分解生成物中にダイヤモンドあるいはそれ以上に圧縮性の高い液体金属炭素が生じているかもしれないと推論している。我々は前報でも述べたように爆轟生成物中の固体炭素の状態式をダイヤモンドの状態式より更に圧縮性の高い状態式にしなければ爆轟の爆轟特性の

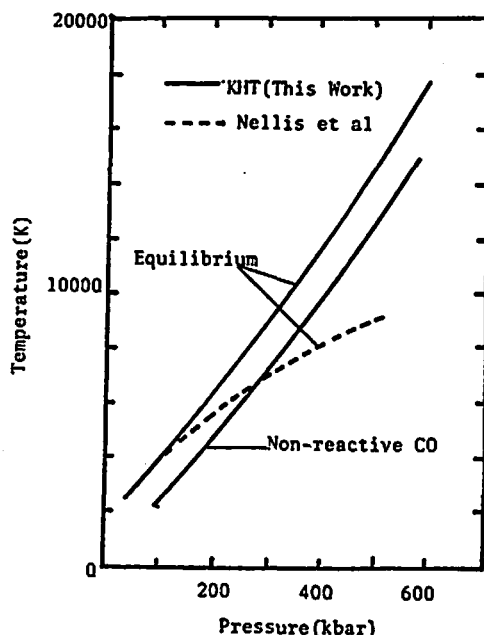


Fig. 5 Calculated Hugoniot temperatures vs pressure.

実験値と一致する計算値が得られないという結論を得た。しかし, この事から我々は爆轟生成物中や高い衝撃圧下で分解により生じた炭素がダイヤモンドや金風炭素であると考えてはいない。今後, 実験により爆轟生成物等に生じた炭素の状態を明らかにする事が必要であろう。尚, 計算により求められた衝撃圧力と温度を Nellis ら³⁾ の計算結果とともに Fig. 5 に示す。液体 CO が分解しないと仮定した場合, 我々の温度の計算値と Nellis ら³⁾ の結果は一致した。平衡を仮定した場合, Nellis ら³⁾ の計算値は我々の結果に比べて低くなっており, CO が分解しないとした時の結果と比べても Nellis ら³⁾ の計算値は 300kbar 以上の圧力下では平衡を仮定した場合の方が低い温度となっている。Mader²⁾ の計算では我々の計算と同じように平衡を仮定した方が衝撃温度は高くなる。しかし Mader の計算した衝撃温度は 300kbar 以上の高压下では (i) の場合も (ii) の場

合も我々の計算値より 2000 度程度低い。

(iii) の場合、我々の計算結果は Fig. 2 に示すように圧力が 200 kbar 以下ではよく合わなかったが Mader²⁾ の計算では全ての圧力範囲で実験と合わない。

4. 結 論

液体 CO の衝撃圧縮実験により求められた Hugoniot は前報で推定した CO の斥力係数を用いて CO₂, CO, O₂, C の熱化学平衡を仮定して計算した Hugoniot 曲線とよく一致する。又、CO が分解しないと仮定した Hugoniot 計算値は 50~100 kbar の低い圧力下範囲で

は実験値と一致する。以上の結果より (i) 液体 CO は高い衝撃圧力下で分解する (ii) 前報で推定した CO の斥力係数は妥当な値であるという事がわかった。

文 献

- 1) 田中克己, 工業火薬協会誌, 43, 239 (1982)
- 2) Mader, "Numerical Modeling of Detonations", Univ. Calif Press, pp423~424, (1979)
- 3) W. J. Nellis, F. H. Ree, M. van Thiel, A. C. Mitchell, J. Chem. Phys., 75, 3055, (1981)
- 4) 田中克己, 工業火薬協会誌, 44, 36 (1983)

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

A Repulsive-Force Coefficient of Carbon Monoxide

by Katsumi TANAKA*

A repulsive-force coefficient of a carbon monoxide has been considered based on the experimental result of shock compression of liquid carbon monoxide by Nellis et al. It is concluded by Hugoniot calculations of liquid carbon monoxide that a liquid carbon monoxide decomposes to CO₂, CO and C under a shock compression and that the estimated value of a repulsive-force coefficient of CO in the previous report is valid.

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