

3. 氣體及び固体爆轟速度¹⁾

後 藤 廉 平
平 井 西 夫

Detonation Velocities of Gas and Solid Explosives.

Rempei Goto and Nishio Hirai

(Goto Laboratory)

The propagation velocities of detonating gas and solid explosives have been derived theoretically from the molecular standpoint.

1. Gas explosives: The energy released at the flame front of the detonation wave in explosive gas mixtures may be the sum of the heat of reaction (Q) and the activation energy (ϵ). It is supposed that ϵ may be consumed for activation of the adjacent reactive zone of the flame front and Q may be reserved as the kinetic energy of the reactant molecules which have 3 kinds of freedom i. e. translational, vibrational and rotational. Assuming that the velocity of the detonation wave corresponds with the mean translational velocity ($\bar{V}$) of the reactant molecules whose total mass is M , we have

$$\frac{1}{2}M\bar{V}_2 = JQf_t/F + \frac{1}{2}f_tRT \quad \dots\dots\dots (1)$$

where J is the mechanical equivalent of heat, f_t the degrees of freedom of translation, F the total degrees of freedom, R the gas constant and T the temperature of the experiment (ca. 300°K). Accordingly, from (1) approximately we have

$$\bar{V} = (2JQ\gamma/M)^{\frac{1}{2}} (1 + f_tRT/4Q\gamma) \quad \dots\dots\dots (2)$$

where $\gamma = f_t/F$. Calculated values of V show good agreement with the observed ones for 15 kinds of detonating gas mixtures (Table 1.).

2. Solid explosives: According to the recent theory of liquids, the sound velocity in liquids (U_l) and in gases (U_g) are related by the equation

$$U_l = U_g (v/v_f)^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

where v is the molecular volume of the liquids and v_f "the free volume".

Using an analogy, the detonation velocity of solid explosives V_s may be given by a similar relation

$$V_s = V_g (v/v_f)^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

where V_g is the detonation velocity of gas explosives defined by the equation (2), and expressed by $(2JQ\gamma/M)^{\frac{1}{2}}$ approximately. Estimating that

$\gamma=0.24$ from the Table 1, $(v/v_f)^{1/3}$ can be calculated by V_s (observed)/ V_g , which is expected to be nearly equal to 5 theoretically. The results are given on the Table 2, and it is found that solids explosives can be classified by 3 groups i.e. (i) $(v/v_f)^{1/3} \approx 5$, (ii) $(v/v_f)^{1/3} < 5$, and (iii) $(v/v_f)^{1/3} > 5$. It is discussed that those differences may be ascribed to the crystalline structures or compositions of the solid explosives. Taking $(v/v_f)^{1/3} = 4.9$ from the Table 2 for the group (i), the detonation velocity $\bar{V}_s$ can be calculated by the relation (4) as shown on the last column of the Table 2.

1. 緒 論

爆発反応の特性はその限界性と傳播性にあると云うことが出来る。本論に於てはこの特性の一つである傳播性に就て考察し、極限傳播速度と見なされる爆轟波の速度を分子論的に誘導せんとするものである。

Berthelot²⁾ (1882) は、爆発反応によつて生成される分子が、反應溫度 T に於て有すべき並進運動速度の平均値 V が爆轟波の速度に相当するものと考えて

$$\frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} \dots\dots\dots (1)$$

なる關係に従て V の値を算出した。但し m は生成分子の分子量である。そして T を求める爲に、反應熱及び平均比熱 $\bar{C}_p$ の推定値を用いた。

Dixon³⁾ (1893) は $\bar{C}_p$ の代りに $\bar{C}_v$ を用いて同様の計算を行つた。兩者共比較的實驗値に近い値を得たが、尙計算値とのひらきは相当認められた。且つこれには反應溫度或は平均比熱と云う推定値を用いねばならない所に不便な点がある。

次に、Lewis⁴⁾ は反應熱に相当するエネルギーが反應生成分子或は原子の各自由度に均等に分配されるものと假定し、且つ爆発反應の連鎖機構を推定して連鎖傳播分子(或は原子)の達し得る最大速度を以て爆発波の速度であると考えた。併しながら、連鎖機構そのものに重大な疑問があり、従つて決定的な事は云えない。實際大部分の爆発反應の連鎖機構は現在の所殆ど不明である。

吾々は、Berthelot, Dixon 及び Lewis 等の考えを綜合し、比較的簡単な假定の下に、反應時の状態や反應機構を考慮することなしに反應生成分子に固有の数値と反應熱の値だけから氣體爆轟波のみならず、主要固体爆薬の爆轟波の傳播速度を誘導することが出来たので以下に報告する。

2. 氣體爆轟波の傳播速度

当量組成に近い混合氣中では一定の助走過程の後、爆発波の傳播速度は一定の極大値に達

しその速度は音波を凌駕することが知られて居る。これを爆轟波 (Detonation wave) と呼び、各組成によつて大体一定値を示し容器や点火方法の影響を受けないとされて居る。従てこの傳播現象は比較的小さい火焰傳播の場合のように流体力学的或は熱傳導的な擾亂が少ないと考えられる。

今、(1) 爆轟波の火焰先端から放出されるエネルギーが単位反應に就て反應熱 Q と活性化エネルギー ϵ との和に等しく、(2) その一部 (ϵ) がこれに隣接する未反應部分の活性化エネルギーとして消費され、(3) 反應熱 Q に相当する部分が、反應生成分子の運動のエネルギーとして各自由度 (並進 f_t , 振動 f_w , 及び廻轉 f_r) に均等に配分されるものと假定すると次の關係式が導かれる。

$$\Sigma \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} M \bar{V}^2 = J Q \frac{f_t}{F} + \frac{1}{2} f_t R T \dots \dots \dots (2)$$

茲に、 m 各生成分子の質量、 v はそれらの分子の速度、 M は生成分子の質量の總和、 $\bar{V}^2$ は各分子の平均自乗速度、 J は熱の仕事当量、 Q は反應熱、そして F は自由度の總和である。又 R は氣體恒数、 T は實驗溫度 (300°k とする) であつて、 $\frac{1}{2} R T$ は一自由度当りの

Table 1. Propagation Velocities of Gaseous Detonation Waves.

Reactions	M	Q^{kcal}	Q/M	f_t	f_w	f_r	F	f_t/F $=\gamma$	V_{calc} m/sec	V_{obs} m/sec
1. $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	18	68.3	3.80	3	6	3	12	0.25	2900	2820
2. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	72	44.0	0.61	6	4	4	14	0.43	1553	1765
3. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$	44	67.6	1.54	3	8	2	13	0.23	1778	1135
4. $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$	116	258.0	2.22	9	18	6	33	0.27	2290	2195
5. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	80	218	2.73	9	20	8	37	0.24	2410	2513
6. $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	124	323	2.60	12	28	10	50	0.24	2442	2559
7. $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	106	312	2.95	9	22	7	38	0.24	2500	2941
8. $\text{NH}_3 + \frac{3}{4} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	41	83	2.02	6	10	5.5	22	0.27	2300	2390
9. $\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2} \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	142	372	2.61	15	34	13	62	0.24	2364	2363
10. $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$	172	265	1.54	9	24	6	39	0.23	1794	1802
11. $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	204	485	2.36	21	48	18	87	0.24	2245	2280
12. $\text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{13}{2} \text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	266	634	2.38	27	62	23	112	0.24	2250	2270
13. $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	328	780	2.40	33	76	28	137	0.24	2266	2371
14. $\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{15}{2} \text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	278	750	2.69	27	66	21	114	0.24	2370	2206
15. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{7}{2} \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	142	438	3.08	15	34	13	62	0.24	2530	2356

運動のエネルギーである。

今、 $\bar{V}$ が爆轟波の傳播速度に相当するものと假定すると

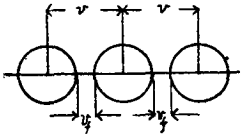
$$\begin{aligned}\bar{V} &= \left(\frac{2JQ}{M} \frac{f_i}{F} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{FRT}{2Q} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\approx \left(\frac{2JQ}{M} r \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{f_i RT}{4Qr} \right) \dots\dots\dots (3)\end{aligned}$$

但し、 $r = \frac{f_i}{F}$ である。(2)式に従て、各種の氣體爆轟波の傳播速度 V の値を計算した結果と実測値とを比較すると第1表のようになり、兩者互によい一致を示して居ることがわかる。即ちこの結果から見ると、爆轟火焰の先端で反應によつて放出されるエネルギー（反應熱）が、生成分子の運動のエネルギーとして各自由度に均等に分配され、且つその並進運動の平均速度が爆轟波の傳播速度に相当して居ることになる。

3. 固体爆薬の爆轟速度

液体中及び氣體中に於ける音波の傳播速度を夫々 U_l 及び T_g とすると、次の關係があることが Eyring⁵⁾ によつて示されて居る。

Fig. 1 $U_l = U_g \left(\frac{v}{v_f} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (4)$



但し v は液体分子の分子容積で、 v_f は自由体積（液体分子が自由に熱運動をすることが出来る空間）である (Fig. 1)。

即ち、液体中に於ては音波は自由体積空間を氣體中と同じ速度で傳播し、液体分子内を通過する時間は無視し得ることになる。

今、固体爆薬中にも液体中と同様に分子の自由体積を考え、爆薬分子の爆速を無限に大きいものと假定すると固体爆薬の爆速 V_s と (2) 式によつて定義される氣體爆速 V_g との間に次のような關係が成立することが類推される。

$$V_s = V_g \left(\frac{v}{v_f} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (5)$$

(2) 式に於て比較的小さいと考えられる $\frac{1}{2} f_i RT$ を省略すると (5) 式は次のようになる。

$$V_s = (2JQr/M)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{v}{v_f} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

然るに液体理論^{5) 6)} によつて液体分子の蒸發熱を L とすると次の關係がある。

$$\left(\frac{v}{v_f} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{L}{2RT} \dots\dots\dots (7)$$

又 T を液体の沸点とすると Trouton の法則によつて近似的に次の關係がある。

$$\frac{L}{RT} \approx 10 \quad \text{..... (8)}$$

この関係を(7)式に用い得るものとする、(6)式は次のようになる。

$$V_s = (2JrQ/M)^{\frac{1}{2}} \times 5 \quad \text{..... (9)}$$

或は

$$\frac{V_s}{(2JrQ/M)^{\frac{1}{2}}} = 5 \quad \text{..... (10)}$$

Table. 2. Detonation Velocities of Solid Explosives.

Explosive Substances or mixtures		charge density	Q/M Kcal/g	Vs(exp) m/sec	$\langle v/v_f \rangle^{\frac{1}{2}}$ (calc) ($\gamma=0.24$)	Vs(calc) m/sec $(v/v_f)^{\frac{1}{2}}=4.9$
I	Picric acid	1.69	1.000	7250	5.2	6880
	Hexa nitro diphenylamine	1.67	1.035	7150	5.0	7000
	Dipentaerythrit-hexanitrate	1.63	1.092	7400	5.0	7200
	Cyan-triazide	1.54	1.040	7500	5.0	7380
	Pentrit 80(11.5/8)0.5	1.72	1.480	8400	4.9	8400
	Pentaerythrit-tetra nitrate	1.7	1.526	8600	4.9	8520
	Cyclomethylene-trinitroamine	1.7	1.500	8380	4.9	8420
	Mannit-hexanitrate	1.7	1.454	8260	4.9	8230
	Tetranitro-methane-toluene	1.45	1.702	9000	4.9	8800
	Trinitrotoluene	1.59	1.000	6800	4.9	6880
	Tetranitromethyl amilin	1.65	1.090	7250	4.9	7200
	Trinitrobenzene	1.63	1.065	7000	4.8	6390
	Nitrogentetroxide-nitrobenzene	1.38	1.629	8500	4.8	8720
	Nitrocellulose	1.3	1.050	6800	4.8	7000
	Dinitrobenzene	1.50	0.870	6100	4.7	6390
	Nitroiso-butyl-glycerin-trinitrate	1.68	1.597	8000	4.5	8650
				(mean : 4.9)		
II	Glycol dinitrate	1.50	1.655	8000	4.4	
	Nitroglycerine	1.60	1.485	7400	4.3	
	Explosive gelatine	1.63	1.610	7500	4.0	
	Black powder	1.2	0.665	400	3.5	
	Gelatine dynamite (65%)	1.6	1.295	6100	3.4	
	Ammonium-nitrate	1.1	0.350	2500	3.0	
	Ammonium-nitrate-explosive (Donarit)	1.1	0.930	4000	2.9	
	Explosive air (27.%C+72.7%O ₂)	0.8	2.114	4700	2.3	
	Nitroglycerine-powder (48Ng/52Nc)	1.6	1.170	3000	2.0	
	Chlorate explosive (cheddit)	1.3	1.185	3000	2.0	
	Ammonium perchlorate	1.2	0.312	1410	1.8	
III	Lead azide	4.6	0.260	5300	7.4	
	Mercuric fulminate	4.2	0.360	5400	6.4	
	Lead trinitro-resorcinate	2.9	0.368	5200	6.1	

即ち V_s の実測値と氣體爆速の理論値 V_a 或は $(2J\gamma Q/M)^{\frac{1}{2}}$ との比を求めて、上述の類推の妥当性をためることが出来るわけである。尙 γ の値は反應生成物がわかつて居れば自由度の数から求められるが、第1表に示すように塩化水素を除いて平均 0.24 と見做すことが出来るから、固体爆薬に対してもこの値が用いられるものとして計算することにする。第2表は A. Stettbacher⁷⁾ の著書に掲げられた火薬爆速及び Q/M の実測値を用いて $\left(\frac{v}{v_f}\right)^{\frac{1}{2}}$ の値を求めたものである。但し Q/M の單位としては、kcal/g をとり、 J としては $4.18 \times 10^7 \times 10^3$ erg/kcal を用いた。

この結果を見ると多くの火薬は(10)式に依て理論的に期待される $(v/v_f)^{\frac{1}{2}}$ の値(大体5)に関して三つの群に分類する事が出来る。即ち、(i) 5に近いもの、(ii) 5より小さいもの及び(iii) 5より大きいものの三通りになる。

4. 考 察

(A) 氣體爆轟速度 Berthelot や Dixon 等は爆発温度に於ける平均分子速度が爆轟波の傳播速度に相当するものと考えたのであるが、計算値と実測値との一致が尙不充分であつた爲に一般に承認されるに至らなかつた。併しそれは爆発温度のような推定値を用いたことと、反應によつて發生するエネルギーが悉く並進運動のエネルギーとして保有される(生成分子を一原子分子と考える)と假定した所に誤りがあるものと思われる。それに比して、Lewis のように反應エネルギーが反應生成分子及び原子の各自由度に均等に分配されると考える方が妥当である。併し彼のように多くの爆発反應に対して連鎖機構を想定することは事実上殆ど不可能である。そこで吾々は、爆轟波の先端に於ては反應直後の生成分子が一團として反應熱に相当する運動のエネルギーを保有し、且つそれは各分子の各自由度に均等に分配されるものと假定した。換言すれば観測される火焰先端に於ては反應が夫々完結して居るが尙生成分子は集合状態にある事を假定した事になる。

次に反應が傳播する爲には隣接する未反應部分に対して活性化エネルギーが與えられなければならないが、それは火焰先端に於て放出さるべき反應熱 Q と活性化エネルギー ϵ との和即ち $(Q+\epsilon)$ に依て與えられる筈である。而してこの ϵ はこの場合 Q に比して比較的小さく(約 2kcal: 文献(1)参照)。且つそれを與えるべき反應生成分子の平均速度に近い速度を以て行われるものと考えられる。換言すれば、爆轟火焰の傳播速度は火焰先端に於ける反應速度に對應するものではなくて、寧ろ、未反應部分に活性化エネルギーを供給すべき反應生成物の移動速度(活性化速度)で規定されるものと考えられる。但しこの際未反應帶及び反應直後の生成分子の状態は、 ϵ が小さいことから活性化過程が最も能率よく行われるような状態になければならないと推定されるがその詳細は不明である。尙火焰先端に於て生成

物質の解離平衡も考えねばならないが、本論に於てはこれを省略した。

要するに、Berthelot, Dixon 及び Lewis 等の考え方に従て、氣體爆轟波の傳播速度は反應直後に於ける生成分子の有する並進運動の平均速度に相当するものと考えても大体に於て差支えがないと思われる。

(B) 火薬の爆速 Table 2. に示されたように固体爆薬の爆速に対して液体理論を適用して得られる $(v/v_r)^{1/2}$ の値は理論的に期待される値 5 に対して (i) 5 に近いもの、(ii) 5 より小さいもの及び (iii) 5 より大きいものの三通りに分類される。

元來、上述の液体理論が適用されるものは、假定に従て、固体の中でも自由体積 v_f の存在を推定される物質即ち分子結晶に属するものに限るべきである。Table 2 の (I), (II) 及 (III) の物質群を通覽すると、(I) は大体に於て上の條件に従うものと考えられるが、(II) に属するものは混合爆薬に属するものが多く、單一物質ではないか、或は充填密度が比較的小さい事を指摘することが出来る。従て、見かけ上の v_r が大きくなつて居るものと解釈する事が出来る。(Glycol-dinitrate 及び Nitroglycerin に就ては説明が出来ない)。又、(III) に属するものは何れも起爆剤として用いられるもので金属を含む結晶体に属し、且つ充填密度が著しく大きい。従て見かけ上の v_r が小さく従て $(v/v_r)^{1/2}$ が大きくなるものと考えられる事が出来る。或は結晶構造上、自由体積を考える事に無理があるのかも知れない。

次に (I) に属する物質に就て $(v/v_r)^{1/2}$ の平均値 4.9 をとり、(6) 式に従て、爆速を計算した結果は Table 2. の右端に示すように大体に於て実測値とよい一致を示して居る。

要するに液体理論を導入して氣體爆轟速度の理論を延長することによつて、或程度まで固体火薬の爆速を計算し、且つそれらを分類し得る可能性が示されたわけでのる。従來、氣體及び固体の爆轟理論に就ては多くの意見が現出されて居るが、主として流体力学的若しくは熱力学的に取扱われ、爆発時の瞬間的溫度や圧力を推測して計算が行われて居る^{8) 9)} が、尙多くの問題が残されて居るようである。本論に於ても活性化機構に就ては立入つて考察しなかつたが、これも分子構造論的立場から再検討されるべきであらうと思われる。

本研究の発表は文部省科学研究費によつたものである。

(1950, 10, 31)

文 献

- 1) 本論文の一部は本誌第 21 集綜説 1 (1950) に於て発表した。
- 2) Berthelot-Vicille; Compt. rend., **93** 18 (1831), **94** 149 (1832).
- 3) Dixon: Phil. Trans. London, **184** 77 (1893).
- 4) Lewis: J. Am Chem Soc., **52** 3120 (1930).
- 5) S. Glasston-H. Eyring: "The theory of Rate Process" p. 479 (1941), International Chemical Series, New York.
- 6) 戸田監和: "液体構造論", p. 131 (1947), 共立出版社
- 7) A. Stettbacher; "Schiess-und Sprengstoff", s. 95 (1933), Leipzig.
- 8) Eyring, Powell, Parlin, and Duffey, Chem. Rev., **45** No. 1, 1 (1949).
- 9) 火兵学会誌 **28** 303 (1934)

(昭和 25 年 11 月 2 日受理)