

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390108

研究課題名(和文) ナノ秒衝撃圧縮によるペンスリット単結晶爆薬の衝撃起爆機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of initiation dynamics of pentaerythritol tetranitrate single crystal under nanosecond shock compression

研究代表者

若林 邦彦 (WAKABAYASHI, Kunihiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・安全科学研究部門・研究グループ長

研究者番号：00371089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザーを利用して発生させたナノ秒衝撃波パルスを用いて測定された状態方程式は従来型手法による結果とよく一致することが分かった。ラマン分光実験では、衝撃圧縮誘起のピークシフトが観測されたが、そのシフト量は分子振動モードによって異なることが示された。特に1293 cm<sup>-1</sup>の圧力誘起ピークシフトは明瞭であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to understand shock induced initiation phenomena of explosives, pentaerythritol tetranitrate (PETN) single crystal compressed by nanosecond shockwave pulse induced by pulsed laser irradiation was investigated. Equation-of-state parameters of thin platelet PETN single crystal compressed along with [110] direction were measured. Measured shock wave velocity and particle velocity relation agrees well with literature data measured by conventional methods. Shock induced frequency shift of the peaks was observed by time-resolved Raman spectroscopy, and showed the different behavior depending on each vibrational mode. Pressure induced peak shift at 1293 cm<sup>-1</sup> mode was clearly observed.

研究分野：物性物理学、火薬学、高圧力科学

キーワード：火薬学 衝撃波 衝撃起爆現象 状態方程式 ラマン分光 ペンスリット単結晶

### 1. 研究開始当初の背景

爆薬に衝撃を加えると爆発するという現象は良く知られた事実であるが、「爆薬がなぜ衝撃のみによって爆発するのか?」といった根源的な疑問は未だ明らかとなっていない。なぜなら、爆薬の衝撃起爆現象が不可逆な単発破壊的現象であるために計測が困難であることや、爆薬の形状(粉末、単結晶など)や熱力学的・動力学的性質のみならず、外部から与えられるエネルギーの量と形態(衝撃力、持続時間、熱、光)など多くのパラメータに強く依存する複雑な現象だからである。このために現在もなお、爆薬の衝撃起爆機構と起爆感度の評価は現象論に止まっていると言える。例えば起爆感度評価法としてJIS規格に定められている落槌感度試験では、一定の衝撃条件下において起爆の可否を確率で表現している。近年では爆薬分子に含まれるニトロ基の数などの分子構造パラメータや、極性や電荷密度などの電子状態パラメータと衝撃起爆感度との関係に注目した提案もみられるが、何れも定性的な感度評価であり理論的な根拠に欠ける。

### 2. 研究の目的

本研究は、爆薬の衝撃起爆現象の本質を分子論的な立場から解明しようとする試みである。本研究の目的は、衝撃圧縮された爆薬の分子振動や格子振動の変化をラマン分光法によって測定し、スペクトル形状の変化やシフト、強度の減衰・消滅などの変化から衝撃起爆現象を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

代表的な爆薬であり、高圧力下における先行研究例やこれまでに本研究代表者が蓄積した試料作成条件などの研究成果を利用できることを理由に、ペンスリット(四硝酸ペンタエリスリット(PETN)、分子式:  $C(CH_2ONO_2)_4$ )を研究対象とした。

具体的な研究・開発課題は次の通りである。  
(1) これまでに確立した条件によって作成したペンスリット単結晶について、レーザー加速された飛翔体を衝突させることによってペンスリットを衝撃圧縮し、屈折率の衝撃圧依存性を明らかにする。

(2) 弾塑性転移などの構造相転移が起爆感度に影響を及ぼしている可能性を調査するために、状態方程式(Hugoniot 圧縮曲線)の精密測定を行う。ペンスリット単結晶の屈折率の衝撃圧依存性データを用い、衝撃圧縮された薄板状ペンスリット単結晶の状態方程式パラメータの測定を行う。

(3) 衝撃圧縮されたペンスリット単結晶爆薬の分子振動・格子振動の変化をラマン分光法によって測定し、スペクトルのシフトや強度の減衰、消滅などの変化から衝撃起爆現象に関わる状態変化を調査する。

### 4. 研究成果

(1) 衝撃実験にはプラズマ閉じ込め型ターゲットを用い、レーザー加速飛翔体衝突法によって行った。

ペンスリット単結晶試料は、ペンスリット粉末をアセトンに溶解し、常温・大気圧下に静置することによって再結晶化させ、ペンスリット結晶を得た。得られた結晶を単結晶X線構造解析装置で評価した結果、結晶系は正方晶であること、密度は  $1.777 \text{ g/cm}^3$  でほぼ理論密度であること、最も広い面が(110)であることを確認した。本方法によって得られた多数の単結晶の中から、比較的厚さが薄く、結晶内部に欠陥や気泡等が無いきれいな薄板状結晶を選び出し、実験に使用した。

パルスレーザー照射によって加速した飛翔体をペンスリット単結晶の[110]軸方向に衝突させ、レーザー速度干渉計によって見かけの粒子速度を測定した。パルス  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザー(波長 1064 nm、最大エネルギー 1 J/pulse、パルス幅約 10 ns)照射によって加速した飛翔体をペンスリット単結晶に衝突させ、[110]軸方向に衝撃圧縮した。ペンスリット結晶を透過して飛翔体との界面に連続発振のレーザー(Coherent 社製 Verdi V5、波長 532 nm)を照射し、反射光をカメラレンズで集め、GI 型光ファイバー(コア径 200  $\mu\text{m}$ )を経由して速度干渉計(ATA 社製 605-FCV-SC)へ導入した。干渉縞の時間変化をストリークカメラ(浜松ホトニクス社製 C5680)で記録し、見かけの粒子速度を求めた。なお、レーザー衝撃実験は真空中で行った。

インピーダンスマッチング法と見かけの粒子速度を用い、衝撃圧力 14 GPa までの屈折率の変化を測定した結果、初期密度( $1.777 \text{ g/cm}^3$ )から  $2.25 \text{ g/cm}^3$  程度の範囲では、屈折率は概ね密度に比例して増加する傾向であったが、 $2.25 \text{ g/cm}^3$  付近から非線形に増加する傾向が示された。ペンスリット[110]の Hugoniot は既に報告されているが、3~4 GPa 付近のデータに比較的大きな分散があり、状態方程式に現れる相変化が存在する可能性が考えられる。本実験で観測された  $2.25 \text{ g/cm}^3$ (約 7.7 GPa)付近の不連続についても、より稠密な構造への相転移等の可能性が示唆された。

(2) 衝撃圧縮された薄板状ペンスリット単結晶の状態方程式パラメータの測定を行った。実験に使用したターゲットの模式図を、図1に示す。ターゲットはプラズマ閉じ込め型ターゲット(1)であり、BK7 ガラス基板、アルミニウム箔、ペンスリット単結晶から構成される。ペンスリットの自由表面の一部に、厚さ約 100 nm のアルミニウムを蒸着した。試料を衝撃圧縮する方法には、パルスレーザー照射による方法を用いた。パルス  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザー(波長 1064 nm、パルス幅約 10 ns)

をBK7ガラス基板とアルミニウム箔の界面に直径1~2 mm程度で集光照射し、アブレーション反作用力によって発生した衝撃波をペンスリット単結晶の[110]軸方向へ伝播させた。パルスNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの反対方向から、アルミ蒸着面とアルミニウム-ペンスリット界面を跨ぐように連続発振レーザー(Coherent社製Verdi V5、波長532 nm)をライン状に照射した。反射光をレンズで集め、ターゲット裏面の像をイメージファイバ(コア径10 μm、素線数15,000本)とレーザー速度干渉計(ATA社製605-FCV-SC、1074 m/s/fringe)を経由して像転送によってストリークカメラ(浜松ホトニクス社製C5680)のセンサーに結像した。ストリークカメラによって干渉縞の時間空間的变化を粒子速度を求めた。なお、レーザー衝撃実験は真空中で行った。

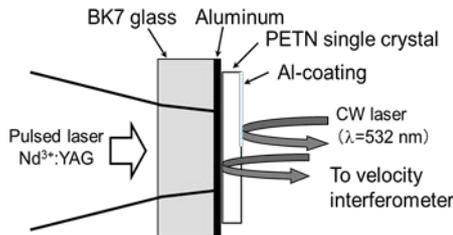


図1 ターゲットアセンブリの模式図

ストリークカメラで撮影された画像の一例を図2に示す。図2の縦軸は時間変化、横軸はターゲット裏面の空間軸に対応している。ストリーク画像の右側はアルミニウム-ペンスリットの界面、左側はペンスリットの自由表面(アルミ蒸着付)の速度履歴である。

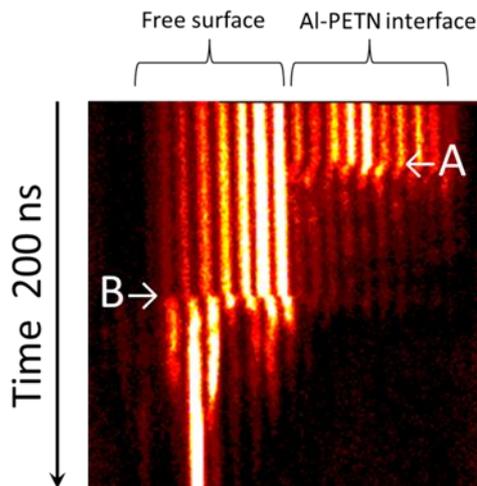


図2 ストリークカメラで記録された画像の例

パルスNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの集光照射によって発生した衝撃波は時刻Aにおいてペンスリット単結晶に進入し、試料中を伝播した後、時刻Bにおいて自由表面に到達していることが分かる。この画像例で示されている通り、

衝撃波がペンスリットの内部を伝搬する過程を測定するためにはレーザー速度干渉計を用いて実時間で粒子速度の測定を行うことが有効であるが、ペンスリット単結晶のような透明体を試料とした場合、試料自体が屈折率が変化する窓材として働く。そのため、時刻A以降においてアルミニウム-ペンスリット界面からの反射光で測定される粒子速度は真の粒子速度とは異なる可能性が考えられる。そこで、本実験では自由表面近似を用い、時刻Bにおいて測定された自由表面速度から粒子速度を導出した。なお、衝撃波速度はレーザー表面形状測定機とマイクロメーターで事前に測定した試料厚さと衝撃波の伝播時間から導出した。結果を図3に示す。

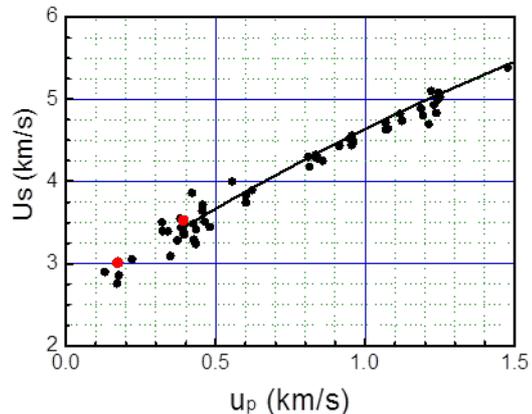


図3 衝撃圧縮されたペンスリット単結晶[110]の衝撃波速度( $U_s$ )と粒子速度( $u_p$ )との関係、●:本実験データ ○:既往のデータ

本実験で得られた結果(●)は、既往のデータ(○)と比較的良く一致した。すなわち、既存の方法と比較し、本方法によって同程度の精度で状態方程式パラメータを測定できる見通しを得た。既往の研究結果には、粒子速度が0.5 km/s以下の領域において比較的大きなデータの分散が認められる。これは状態方程式測定の際に使用した試料のサイズが大きいため衝撃波面背後の部分的な化学反応の影響を受けている可能性が考えられる。本実験で使用した試料の厚さは爆轟誘導距離(例えば、3.95 GPaにおいて5.2 mm)より十分薄いため、部分反応の影響を抑えた未反応ペンスリットの状態方程式を測定できたものと考えられる。

パルスレーザー照射によって発生させた衝撃波を薄板状ペンスリット単結晶の[110]軸方向に伝播させ、衝撃波速度と自由表面速度をレーザー速度干渉計で測定した。その結果、自由表面近似を用いて、衝撃波速度と粒子速度を求めた結果、既往の研究と良く一致することが示された。また、薄板状試料を用いることで未反応物質の状態方程式パラメータを測定することができた。

(3) 衝撃圧縮下におけるペンスリット単結晶のラマンスペクトル測定を行った。レーザー衝撃圧縮実験装置を用い、使用したターゲ

ットおよび、衝撃波発生レーザー、ラマン散乱励起レーザーの照射配置等を図4に示す。

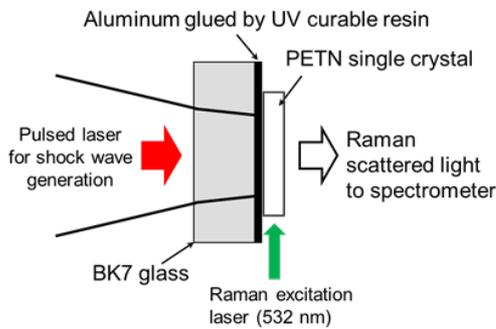


図4 ラマン分光実験で使用したターゲットアセンブリの模式図

この装置はパルスレーザーの集光照射によって発生させたアブレーション反作用力を物質に印加し、衝撃圧縮する装置である。この装置と時間分解型ラマン分光実験装置を組み合わせ、本実験に用いた。衝撃波発生用レーザーであるNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの基本波(波長1064 nm、パルス幅約10 ns、最大1.6 J/pulse)をBK7ガラス基板とアルミニウム箔の界面に直径1~2 mm程度で集光照射し、アブレーション反作用力によって発生した衝撃波をペンスリット単結晶の[110]軸方向へ伝播させた。ラマン散乱励起光(プローブレーザー)にはNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの二倍高調波(波長532 nm、パルス幅6 ns、最大10 mJ/pulse)を用いた。衝撃波発生用レーザーに対し、90度の方向からプローブレーザーを照射した。プローブレーザーに対し90度方向のラマン散乱光をレンズで集め、光ファイバー(GI型、コア径200 μm)を経由して分光器に導入し、インテンシファイドCCDカメラ(ICCD)でラマンスペクトルを記録した。なお、レイリー散乱光はノッチフィルター(Kaiser Optical Systems社製、Super Notch Plus)で除去した。

本実験で測定された200~1400 cm<sup>-1</sup>領域におけるラマンスペクトルを図5に示す。図5(a)は常温常圧状態のペンスリット単結晶にラマン励起光を単発照射した測定結果であるが、十分な信号強度のラマンスペクトルを測定できることが示された。図5(b)は衝撃波発生用レーザーの照射から50 ns後に測定された結果である。図5(b)は高圧力パルスをペンスリット単結晶の[110]軸方向に印加し、衝撃波が結晶内部を伝搬している最中に測定されたスペクトルである。従って、ペンスリットの状態方程式と試料の厚さを考慮すると、図5(b)には衝撃波面前後の未圧縮領域と圧縮領域の両方の成分が含まれていると考えられる。しかしながら、同じ衝撃圧力で衝撃圧縮した場合においても、振動モードによってスペクトル形状の変化は異なっていることが示された。特にニトロ基の伸縮振動が関連する1293cm<sup>-1</sup>ピークは衝撃圧縮下

においてピーク形状の変化が明瞭に観測されており、この振動モードは他の振動モードと比較して衝撃圧に敏感に反応していることが確認された。二つのローレンツ関数で圧縮領域と未圧縮領域の二つの成分を分離したところ、圧縮領域成分のピークは約9.7 cm<sup>-1</sup>高波数にシフトしていることが示された。衝撃銃によって測定されたラマンシフト量と衝撃圧との関係式を用いると、本実験におけるペンスリット内部の平均衝撃圧は2.9 GPa程度であると推定された。

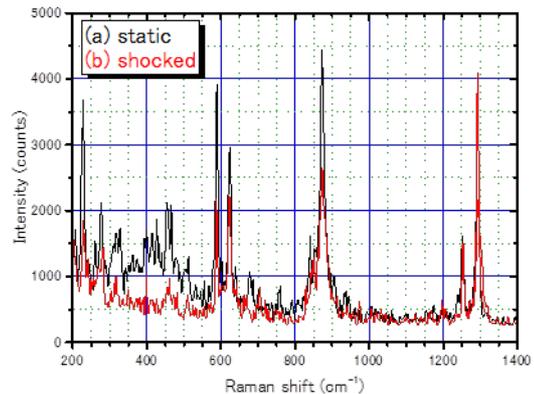


図5 測定されたラマンスペクトル (a): 常温常圧状態、(b): 衝撃圧縮状態

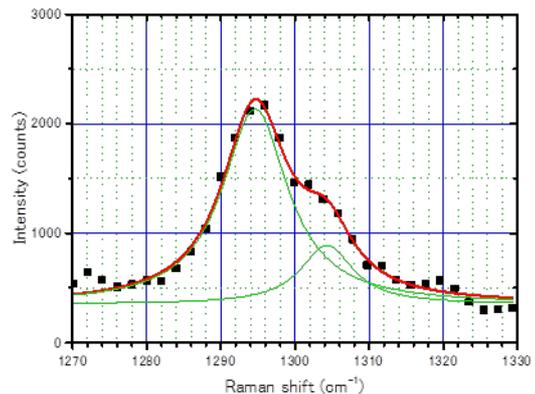


図6 1270~1330 cm<sup>-1</sup>領域のラマンスペクトル

レーザー誘起衝撃波によって[110]軸方向に衝撃圧縮されたペンスリット単結晶のラマンスペクトル測定を実施した。パルス幅6 ns程度の単発励起光照射でラマンスペクトルが測定できること、また2.9 GPa程度の衝撃圧縮下においても十分なS/Nのスペクトルが測定できることが分かった。衝撃圧縮誘起の振動数シフトが観測され、シフト量は振動モードに依存することが示された。特にニトロ基が関連する振動モードは衝撃圧に敏感に反応するが、低波数領域に観測されたピーク等の変化は明瞭ではないことが分かった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計3件)

若林邦彦、「衝撃圧縮下におけるペンスリット単結晶のラマンスペクトル測定」、平成28年度衝撃波シンポジウム、2017年3月9日、ヴェルクよこすか(神奈川県横須賀市)

若林邦彦、「衝撃圧縮された薄板状ペンスリット単結晶の状態方程式パラメーターの測定」、平成27年度衝撃波シンポジウム、2016年3月8日、熊本大学黒髪キャンパス(熊本県熊本市)

若林邦彦、杉山勇太、松村知治、中山良男、「レーザー加速飛翔体によって[110]軸方向に衝撃圧縮されたペンスリット単結晶の屈折率」、第55回高圧討論会、2015年11月23日、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若林 邦彦 (WAKABAYASHI, Kunihiko)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・安全科学研究部門・研究グループ長  
研究者番号：00371089