

# 学 位 論 文

衝撃波による超硬物質粉末の  
加工プロセスに関する研究

2009年3月

田中 茂

# 目次

## 第1章 緒論

1.1 研究の背景	1
1.2 研究目的	3
1.3 参考文献	4

## 第2章 理論

2.1 緒言	5
2.2 衝撃高圧力	5
2.3 衝撃圧力の考え方	6
2.4 音波の理論	7
2.4.1 音速	
2.4.2 音波	
2.5 衝撃波理論	10
2.5.1 衝撃波	
2.5.2 平面定常衝撃波 (Rankine-Hugoniot 式)	
2.5.3 Hugoniot 曲線	
2.5.4 稀薄波について	
2.5.5 傾衝撃波について	
2.5.6 飛翔板による発生する衝撃波	
2.5.7 火薬類中の衝撃波	
2.5.8 火薬類による高圧力の発生	
2.5.9 爆薬中の衝撃波とインピーダンスミスマッチ	
2.6 爆轟理論	24
2.6.1 爆轟の定義	
2.6.2 爆轟理論	
2.6.3 爆轟波の構造	
2.7 数値解析理論	28
2.7.1 計算コード及び基礎方程式	
2.7.2 Mie-Grüneisen 状態方程式	
2.8 参考文献	34

## 第3章 円筒圧縮法によるダイヤモンド合成

3.1 緒言	36
3.2 ダイヤモンドの衝撃合成に関する理論	36
3.2.1 衝撃によるダイヤモンド合成	
3.2.2 衝撃によるダイヤモンド合成法の種類	
3.2.3 円筒法による合成	
3.2.4 空隙のある固体の Hugoniot 関係の求め方	
3.3 実験方法	42
3.3.1 実験試料	
3.3.2 装置設計	
3.3.3 実験装置	
3.4 実験結果	49
3.4.1 酸処理	
3.4.2 X線回折	
3.5 参考文献	51

## 第4章 円筒圧搾装置による超硬合金粉末の衝撃固化成形

4.1 緒言	52
4.2 実験方法	53
4.2.1 円筒圧搾装置の概要	
4.2.2 原料粉末	
4.2.3 実験条件	
4.3 実験結果	56
4.3.1 断面観察	
4.3.2 硬度測定	
4.3.3 熱処理	
4.3.4 X線回折試験	
4.4 参考文献	61

## 第5章 金属板へのダイヤモンド粒子打ち込みの研究

5.1 緒言	62
5.2 実験方法	64
5.2.1 実験装置	

5.2.2	使用粉末	
5.2.3	実験条件	
5.3	実験結果	68
5.3.1	試料写真	
5.3.2	X線回折	
5.3.3	磨耗試験	
5.3.4	熱測定	
5.3.5	酸処理によるダイヤモンド粒子の取り出し	
5.3.6	光学観測による水中衝撃波の観測と圧力測定	
5.3.7	数値解析	
5.4	参考文献	80

## 第6章 総括

6.1	まとめ	82
6.2	謝辞	83

## 第1章 緒論

### 1.1 研究の背景

火薬類をはじめとするエネルギー物質にはエネルギーを非常に短時間に放出するという特性がある。20世紀後半になると、この特性を発破や煙火以外にも利用しようという研究が活発に行われるようになってきた。火薬類の爆発によって生じる高圧あるいは衝撃波を利用した製品、あるいは自動車用エアバックやシートベルトのプリテンショナ、強力な力を有するカッターなどの分野においても火薬類が応用され、医療用には水中衝撃波を利用した結石破砕の技術<sup>1)</sup>も実用化されている。火薬類の利用は多岐に渡っている。

爆薬等の火薬類の爆発現象を利用して高圧力を発生させる方法は、アメリカやソ連で1950年頃から開始され、日本ではそれから20年ほど遅れて始められた。火薬類によって発生するエネルギーや衝撃波を利用した各種加工法には、金属・非金属粉末の固化成形<sup>2)</sup>、球殻・美術品などの爆発成形<sup>3)</sup>、異種若しくは同種の金属板同士の接合技術である爆発圧着<sup>4)</sup>、金属円筒管の穴あけ加工<sup>5)</sup>などが挙げられ、これらは爆発加工と呼ばれている。爆発加工では加工対象物に極めて高い圧力が衝撃波として材料内部に伝わる。衝撃波を利用しているため比較的小さく薄い材料にも適応可能である。水中衝撃波を利用した場合、材料に及ぼす熱的影響が少なく、圧力を比較的長く作用させることが出来る。このような効果は、他の加工法では見られない特徴を材料に発現させる。

上述したように、火薬類の爆発エネルギーを利用した応用例は数々あるが、材料加工の技術として実際に実用化され世間一般的に知られている例は少ない。なぜかという、火薬類の爆発エネルギーを利用して、各種の加工を行うことは、他のエネルギー源によって加工する場合とは異なり、a) 設計と爆発のための爆薬と被加工物を組み合わせる作業で処理の成否が決定され、制御によって修正することが出来ない b) 高圧力の作用時間が極めて短いため、適用出来る加工の種類が限られる

などの欠点がある。これらの制約が、衝撃高圧力技術の企業化を非常に難しくしている。また、特殊なエネルギー源を使用している以上、製造される製品は、その時代にあった高い付加価値を有していなければならない。近年では、製造コストを考慮することは当然のこと、環境問題の中に付加価値を見出す必要がある。例えば、爆発エネルギーを使用して製造される製品が省エネを達成するための主要な部材として使用される、通常廃棄されるものから有用なものを作り出す、製造に係る時間や電力量を著しく減少させる、などである。産業化には高いハードルがあるにもかかわらずいくつかの例が見られるのは、他の方法では出来ない加工が可能なことと、局所へ大エネルギーを集中して作用させることが出来る利点があることから、今後に大きな可能性が見出せることへの期待が、衝撃高圧力を捨てられない物としている面がありえる。

一般的に爆薬で生じる爆轟形態は、Chapman-Jouguet爆轟状態（c-j爆轟状態）<sup>6)</sup>と呼ばれる状態である。c-j爆轟状態では、爆薬固有の爆轟速度、爆轟圧力を有する爆轟波が爆薬中を伝播する。現在では爆薬の開発が進み、PBXなどの高性能爆薬を用いることで約40GPa程度のc-j圧力を発生することが出来る。しかしながら、このような爆薬は主に軍用に開発されたものが多く、大学等の研究機関が日常的に使用することは困難である。そのため上記の様な爆発加工において、爆薬の使用の制限、即ち使用可能な圧力の上限が課せられた。

近年、コンピューターの高速化や大容量化が飛躍的に進歩し、高性能なコンピューターを比較的安価に手にすることが可能となったため、実験での断片的な計測に加えて詳細な理解を得るためには数値解析の定量化が必要不可欠となっている。衝撃分野においても例外ではなく、様々な衝撃問題に対して数値解析が行われている。衝撃分野の数値解析を大別すると、Eulerの式を用いる方法とLagrangeの式を用いる方法の2つに分けることが出来る。前者は、空気や水の衝撃波現象のように、物理場に一つの物質が存在しその流れのみを考えるような場合に適しており、後者の方法は、一般に固体物質の変形過程を数値的に計算する場合に適している<sup>7)</sup>。最近で

は、EulerとLagrangeの特徴を組み合わせたALE(Arbitrary Lagrangian-Eulerian)<sup>8)</sup>法や計算メッシュを必要としないSPH (Smoothed Particle Hydrodynamics) 法<sup>9)</sup>といった方法があり、それぞれの利点を活かして衝撃現象の解析に用いられている。

## 1.2 研究目的

本研究で対象とした粉末材料は、ダイヤモンドとタングステンカーバイドである。ダイヤモンドの特性は、硬度：地球上の物質中で最も硬い、熱膨張係数：最小、熱伝導率：最高、屈折率：高い、分散：適当、弾性率：最小、圧縮率：最小、電気抵抗：大半は絶縁体、IIb型のみ半導体<sup>10)</sup>である。タングステンカーバイドの特性は、硬度：HRA80～94、強度：抗折力がおおむね2GPa (200kg/mm<sup>2</sup>) などである。衝撃波を用いてダイヤモンド粉末からダイヤモンドのバルク体を得る研究は行われているが<sup>11)</sup>、上記したように使用出来る圧力に上限がかけられている状況では、100GPa以上の高圧力を必要とするダイヤモンド粉末の衝撃固化には多くの課題がある。しかしながら、ダイヤモンドの特化した性能を活かしたまま、それを金属中に複合化したり、ダイヤモンド粉末の製造やタングステンカーバイドの粉末固化は十分に可能である。

本論文では、これまでに開発されてきた衝撃合成及び衝撃固化技術を用い、ダイヤモンド粉末の合成とタングステンカーバイドの衝撃固化実験を行った結果を、それぞれ第3章と第4章で述べ、第5章では、これまでにまったく行われていない粉末粒子の複合化技術を述べる<sup>12)</sup>。

### 1.3 参考文献

- 1) 高山和喜 編、衝撃ハンドブック、Springer Verlag (1995)
- 2) 外本和幸、伊東繁、藤田昌大、千葉昴、爆発成形法による高速度鋼粉末の固化、鉄と鋼、80, pp.57-67 (2003)
- 3) 苧阪浩男、藤田昌大、花崎紘一、藤中雄三、爆発成形における制御された水中衝撃波圧力の影響、工業火薬協会誌、52, 1, pp.41-50 (1991)
- 4) M.Fujita, An investigation of the combined underwater explosive bonding and forming process, Proceeding of the Symposium on High Energy Rate Fabrication, 103th Winter Annual Meeting of ASME, PVP-77, pp.29-37 (1982)
- 5) 伊東繁、長野司郎、穴あけ加工装置の圧力特性、火薬学会誌、61, 1, pp.43-48 (2000)
- 6) 火薬学会 編、エネルギー物質ハンドブック、共立出版 (1999)
- 7) 片山雅英、高速衝突と爆発現象の数値シミュレーション、日本シミュレーション学会誌「シミュレーション」, 22-2, pp.38-42 (2003)
- 8) A.A.Amsden, H.M.Ruppel and C.W.Hirt, SALE: A simplified ALE computer program for fluid flow at all speeds, LA-8095, UC-32 (1980)
- 9) J.J.Monaghan, An introduction to SPH, Computer Physics Communications, 48, pp.89-96, (1988)
- 10) 瀬高信雄、難波義捷、松永正久、若槻雅男編:人造ダイヤモンド技術ハンドブック (1989)
- 11) K. Hokamoto, M. Fujita, S. Tanaka, T. Kodama, Y. Ujimoto, High-temperature shock consolidation of ダイヤモンド powders using converging underwater shock wave, Scripta Materialia, Vol. 39, Issue 10, pp. 1383-1388 (1998)
- 12) S.Tanaka, K.Hokamoto, S.Itoh, Analysis of particle penetration into aluminum plate using underwater shock wave, Proceedings of 15th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter (2007)

## 第2章理論

### 2.1 緒言

衝撃波に関する研究は、多くの研究者によって行われ、理論的に様々な討論が行われてきた<sup>1)</sup>。本研究で対象としているものは、火薬類の爆轟によって発生する衝撃波の各種媒体中における伝播と、飛翔体の衝突によって発生する固体中の衝撃波である。そして、それら衝撃波を利用した金属加工及び粉末処理の研究を行った。本論文では、衝撃合成によるダイヤモンド粉末粒子製造の研究、タングステンカーバードの衝撃粉末固化に関する研究、ダイヤモンド粒子の金属板への打ち込みの研究を報告し、本章では、それらに必要な理論を説明する。ダイヤモンド合成に関する混合粉体中の衝撃波の伝播については、第3章に詳しく記す。

### 2.2 衝撃高圧力

瞬時にして巨大な建造物や山などの地形を破壊するなど、小さい空間に巨大なエネルギーを集中出来る火薬類の爆発エネルギーを利用して、各種の加工を行うことは、他のエネルギー源によって加工する場合とは異なり、以下のような利点と欠点がある。

#### 利点

- a) 小さな空間に大きなエネルギーを集中することができ、その特性を利用して、他の方法では出来ない特殊加工が可能となる。
- b) 加工がほとんどの場合、爆発の瞬間で終了するため、加工過程の制御を必要としない。
- c) 上記により、設計が適切であれば、再現性の良い施行が可能である。
- d) 前後処理以外の本工程に時間がかからない。
- e) 施行設計によっては、高圧力と共に、他の方法では困難な数千度に及ぶ高温を発

生出来る。

#### 欠点

- a)法規制が厳しく、取扱資格取得と維持、火薬類の取得と取扱い、保安に多くの努力を要する
  - b)取扱、保管と使用に危険を伴う。
  - c)利点の裏返しとして、設計と爆発のための爆薬と被加工物を組み合わせる作業で処理の成否が決定され、制御によって修正することが出来ない。
  - d)エネルギー源の性格上、自動化作業が困難である。
  - e)高圧力の作用時間が極めて短いため、適用出来る加工の種類が限られる。
  - f)爆発音、爆風、飛散物への対策が必要なことから、施行場所の制約が大きい。
- 以上により、作業者には、資格保有者、熟練者を必要とする。

これらの多くの制約が、衝撃高圧力技術の企業化を非常に難しくしているが、それにも関わらずいくつかの例が見られるのは、他の方法では出来ない加工が可能であることと、利点の a)に挙げた、局所へ大エネルギーを集中して作用させることが出来ることからである。以下、衝撃圧力の考え方と各種の適用について説明する。

### 2.3 衝撃圧力の考え方

衝撃圧力の概念は、身近なことから類推すれば、ハンマーで叩いたときにどれだけの力が叩かれたものに加わったか、ということで代表出来る。ハンマーの材質が、鋼、Al、木、プラスチック、ゴムで変わるし、叩いた時の速度やハンマーの質量によっても変わりそうである。それを如何に定量的にとらえるかということが、身近なことでの例となる。但し、ハンマーで叩く時の速度は高々数 10m/s のことであろうが、銃によって発射された弾丸や、爆薬の爆発で飛ぶ金属板の場合は、数 100m/s から数 1000m/s にも及ぶ。

衝撃圧力、特に爆発衝撃については、一般になじみが無く捉えにくい。まず、衝撃波と音波の違いについて説明し、次いでそれを数式で説明するための Rankine-Hugoniot 状態方程式について説明していく。

## 2.4 音波の理論

### 2.4.1 音速

気体中に微小な擾乱が起こると、疎密波（縦波、応力波）として圧力の変化が四方に伝わり、我々はこれを音として感じる。この応力波のことを音波といい、伝播速度を音速という。

簡単に理解をするために、Fig. 2.1 のような断面積を  $A$  とする一様な管内の平面波を考える。

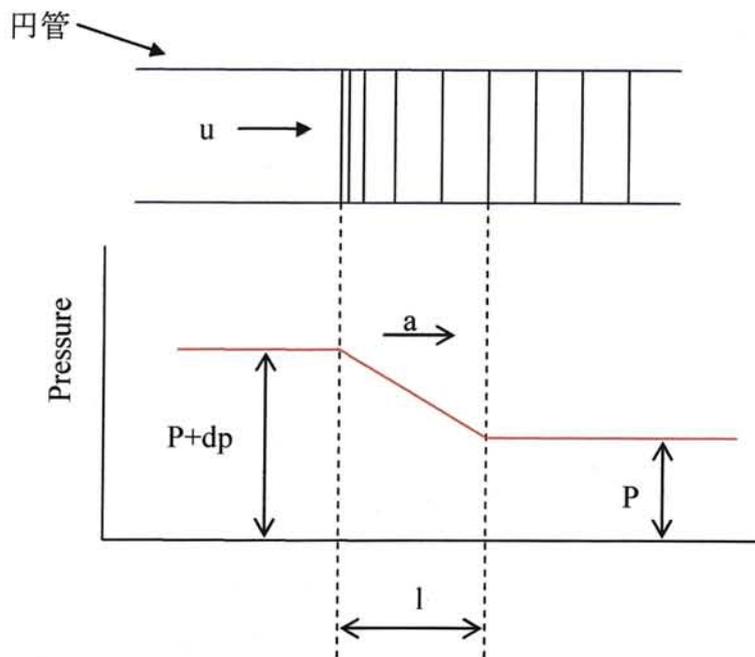


Figure 2.1 応力波の伝播

擾乱のために圧力が  $dp$ 、密度が  $\rho$  だけ増加し、これが音速  $c$  の速さで進んできた面との間に、圧力勾配のできた長さ  $l$  の区間があるとする。圧力増加がこの部分を通過

する時間が  $t = l/a$  であるから、この部分の質量は単位時間に  $Aldp/t = Acdp$  増加する。これを補充するために、左面から  $u$  の速さで  $Au(\rho + dp) \approx Aup$  の質量の気体が入り込む。即ち、この場合の連続の式は

$$Acdp = Aup \quad \therefore cdp = up \quad (2.1)$$

この部分の流体は  $t$  時間に  $0$  から  $u$  までの速度変化をする。即ち、加速度  $u/t = uc/l$  をもち、質量は  $dp$  を  $\rho$  に比べて無視して、 $A\rho l$  とみなせば運動方程式は

$$A\rho \frac{uc}{l} = A dp \quad \therefore \rho cu = dp \quad (2.2)$$

式(2.1)、式(2.2)から  $u$  を消去すると、

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (2.3)$$

が得られる。次に流体の体積弾性係数を  $K$  とすれば、 $K = \rho \frac{dp}{d\rho}$  と表せるので、 $\frac{dp}{d\rho} = \frac{K}{\rho}$  となる。よって、

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (2.4)$$

が得られる。

#### 2.4.2 音波

物質を非常に小さい粒子（分子や原子という意味ではない）の集まりとして考える。これらの粒子は圧力や熱を加えれば運動し、その位置は変化する。この運動を考えるために、それらの粒子のある時刻  $t$  ( $t = 0$ ) における位置  $r$  により定める Lagrange 座標系を考える。もし物質が非圧縮性ならば、その運動は質点の力学で表せる。ここでは、圧縮性を考慮するが、音波では粒子の運動速度（または変形速度）は音速に比べて非常に小さいので、各粒子の位置変化は無視出来る。静止している観測者から見た運動している粒子の座標を Euler 座標系で  $x$  と表す。時刻  $t = 0$  ならば、Euler 座標系と Lagrange 座標系は一致する。そこで、Lagrange 座標系  $r$  の位置にある粒子を観測者から見た値  $x = x(r, t)$  と表せる。ここで先ほど述べたように  $r = x_{t=0}$  である。  $x$  を  $t$  で微分すれば速度になるので、粒子の移動速度  $u$  は

$$u = \frac{\partial x(r,t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

と表せる。ニュートンの第2法則より、単位面積を通過する各粒子の加速度に密度  $\rho$  を乗じた項はその粒子の位置する点での圧力勾配に等しく、粒子は圧力の高い方から低い方へ加速されるので、

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.6)$$

式(2.6)は単位時間当たりの運動量であり、Lagrange 流体力学式における運動量保存式である。

次に固体において、体積歪み  $e$ 、歪み率 (応力波)  $\epsilon$ 、比体積を  $V (= 1/\rho)$  とすると静水圧力  $P$  はフックの法則より

$$P = K\epsilon \quad (2.7a)$$

$$\epsilon = 1 - e = 1 - \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (2.7b)$$

と表される。ここで、 $K$  は体積弾性率、 $\rho_0$  は圧縮を受けていないときの初期密度を示す。式(2.6)、式(2.7b)、 $\epsilon = \frac{\partial x}{\partial r}$  より (音波では圧縮率はほとんど小さいので  $\epsilon \ll 1$  とする)

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{1}{1-e} \frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.8)$$

を得る。また式(2.5)より

$$\frac{\partial}{\partial t} \epsilon = -\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial x}{\partial r} \right) = -\frac{\partial^2 x}{\partial x \partial r} = -\frac{\partial u}{\partial r} \quad (2.9)$$

さらに  $\frac{\partial^2}{\partial r \partial t} = \frac{\partial^2}{\partial t \partial r}$  を利用して、

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial t^2} = -\frac{K}{\rho} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial r^2} \quad (2.10a)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{K}{\rho} \frac{\partial^2 p}{\partial r^2} \quad (2.10b)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{K}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (2.10c)$$

が得られる。式(2.10)は波動方程式なので、例えば(2.10a)の一般解は

$$\epsilon = f\left(t - \frac{r}{c}\right) + g\left(t + \frac{r}{c}\right) \quad (2.11)$$

のようになる。ここで、 $c$ は前述した音速

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S} \quad (2.12)$$

となる。右辺の添字 $S$ は等エントロピーを意味している。

## 2.5 衝撃波理論<sup>2)~4)</sup>

### 2.5.1 衝撃波

圧縮波または膨張波が一様な静止媒体中を伝播するとき、媒体粒子は圧縮波ならば波の進行方向と同じ方向に動き、膨張波ならば波の進行方向とは反対の方向に動き出す。波の進行速度は、媒体粒子の速度とその媒体の音速との和となるので、圧縮波の場合では後から来る波の速度が前方の波の速度より速くなり、後の波が前の波に追いつき、重なり合って、より強い波になる。ところが、後の波は前の波の流速に加わって速くなるが、前の波を追い越すことは出来ない。そのために波は集積して、極めて短い距離で密度・圧力・温度・媒体粒子の速度が急激に変化する波となる。これが衝撃波である。

この衝撃波は、媒質中をそれ自身の音速よりも速い速度で伝わる波であり、その特徴は極めて広範囲の圧力を極短時間だけ与えるという点にある<sup>5)</sup>。衝撃波は常に縦波（疎密波）であるが、衝撃波も音波も現象としては空間中の圧力（固体中では応力）変化の様相とみなすことが出来る。一般に、衝撃波は単一の波から成り、最初の波の立ち上がり部分の圧力変化は非常に急激で、ここでの圧力の大小が衝撃波の強さを決定する。このような衝撃波の切り立った部分を波面と呼び、波面での圧力を波頭圧力という。衝撃波の伝わる速さは波頭圧力によって変化する。また、衝撃波は長い距離を伝わっていくうちに徐々にその圧力変化がなだらかになり、ついには音波になる。

衝撃波は気体・液体・固体のいずれにも発生させることが出来る。気体中の衝撃波は高圧ガスを用い、衝撃波管によって発生させうる。液体や固体に衝撃波を発生

させるには強力なエネルギー源が必要である。これには、大電流の液中放電を使う方法と爆薬の爆発を使う方法とがある。放電法は設備が高価であるうえに、発生源が点に近いので適用範囲が狭い欠点がある。これに対して、爆薬は容易に任意の形状に成形出来るので、平面・円筒・球状などの任意の形の衝撃波を比較的簡単につくれる利点があり、そのうえ超高圧を容易に発生しうるので工業上最も多く利用されている。

### 2.5.2 平面定常衝撃波 (Rankine-Hugoniot 式)

圧縮性流体の中を1次元定常状態で進む平面衝撃波の理論が衝撃波理論の基礎をなすものであるから、以下それについて述べる。媒体が固体であっても液体であっても超高圧になれば圧縮性を示すものであるから、原則的には以下の考えを適用することが出来る。

いま、衝撃波が静止媒体中を速度  $U_s$  で進むものとする。この場合、この衝撃波面の上に立った観測者からみると、媒質が波面に進入してくる速度は  $U_s$  であるから、媒質の密度を  $\rho_0$  とすると、 $dt$  時間には  $\rho_0 U_s dt$  の質量が波面の単位面積を通ることになる。 $U_s$  で進む衝撃波背後の粒子速度 (衝撃波の通過した後では、最初に静止していた媒質が突然にある速度を得て流動するようになる。この速度のことを粒子速度または物質速度という) を  $u_p$  とすると、波面通過後の媒質の運動速度は、この観測者に対しては  $U_s - u_p$  であり、その場合の媒質の密度を  $\rho_1$  とすると、質量保存の法則より

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - u_p) \quad (2.13)$$

が成立しなければならないことになる。

波面前方では媒質は静止しているから、運動量は 0 であるが、波面が通過後は媒質は  $\rho_0 U_s u_p dt$  となる。このような運動量の変化は波面の単位面積に作用する力積に等しいから、いま、波面前後の圧力差を  $P_1 - P_0$  で表すと (ただし、 $P_0$  は波面直前の圧力、 $P_1$  は波面直後での圧力)、運動量保存の法則より次の式が成立することにな

る。

$$P_1 - P_0 = \rho_0 U_s u_p = \rho_1 u_p (U_s - u_p) \quad (2.14)$$

次に、エネルギーの保存は、圧力 $P_1$ によりなされた仕事 $P_1 u_p dt$ が、媒質の位置エネルギーおよび運動エネルギーの増加に等しいことを考慮して、その関係式を導くことが出来る。いま、波面前後における媒質の単位体積に対する位置エネルギーをそれぞれ $E_0$ 、 $E_1$ で表すことにすれば、単位体積に対する位置エネルギーの増加は $E_1 - E_0$ で表されることになり、また一方、単位体積に対する運動エネルギーの増加は $\frac{1}{2} u_p^2$ であるから、単位面積を単位時間に流れる質量 $\rho_0 U_s dt$ に対しては次の式が成立することになる。

$$P_1 u_p = \rho_0 U_s \left( E_1 - E_0 + \frac{1}{2} u_p^2 \right) \quad (2.15)$$

いま、比体積を $v$ で表すと、 $v = \frac{1}{\rho}$ であるから、この関係を使って、上記の式(2.13)、式(2.14)、式(2.15)の各式を書き換えると、それぞれ次のように表すことが出来る。

$$U_s = v_0 \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1}} \quad (2.16)$$

$$u_p = (v_0 - v_1) \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1}} = \sqrt{(P_1 - P_0)(v_0 - v_1)} \quad (2.17)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} (P_1 + P_0)(v_0 - v_1) \quad (2.18)$$

ここに示した式(2.16)、式(2.17)、式(2.18)の各式は衝撃波の基礎式であり、式(2.16)および式(2.17)を Riemann 式、また式(2.18)を Rankine-Hugoniot 式 (R-H 式) と呼んでいる。

### 2.5.3 Hugoniot 曲線

前節に示した Rankine-Hugoniot 式 (R-H 式) は、内部エネルギー $E$ が $P$ と $v$ との関数としてわかっておれば、ある初期値( $P_0, v_0, E_0$ )に対し、 $P - v$ あるいは $P - u_p$ グラフとして図示することが出来る。

例えば、空気中の衝撃波などで、媒質が理想気体とみなされる領域では、定圧比

熱 $C_p$ と定容比熱 $C_v$ との比を $\gamma$ で表したとき、内部エネルギー $E$ は、

$$E = C_v T = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P}{\rho} \quad (2.19)$$

で表される<sup>6)</sup>。ただし、 $T$ は絶対温度である。この関係を式(2.18)に代入すると、衝撃波面前後の圧力比 $P_1/P_0$ と、密度比 $\rho_1/\rho_0$ との間の関係式として、次式が得られる。

$$\frac{P_1}{P_0} = \left\{ \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \frac{\rho_1}{\rho_0} - 1 \right\} / \left\{ \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} - \frac{\rho_1}{\rho_0} \right\} \quad (2.20)$$

そこで、 $v = 1/\rho$  の関係を用いて、式(2.20)を書き換えると、

$$\frac{P_1}{P_0} = \left\{ \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} - \frac{v_1}{v_0} \right\} / \left\{ \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \frac{v_1}{v_0} - 1 \right\} \quad (2.21)$$

となる。したがって、式(2.21)で表される関係を $P-v$ グラフ上に描けば、理想気体中における衝撃波に対する $P-v$ 関係が図示されることになる。このように、一般に、 $P-v$ 関係をグラフ上に描いたものを Hugoniot 曲線という。

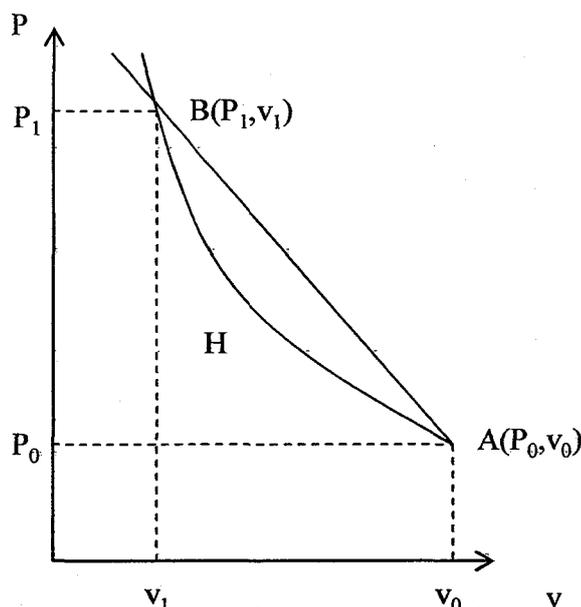


Figure 2.2 衝撃波の Hugoniot 曲線

Fig. 2.2 において、太い実線で表した H 曲線が Hugoniot 曲線であるが、その上に衝撃波面の前の初期の状態  $A(P_0, v_0)$  および波面の後の状態  $B(P_1, v_1)$  をとってみる。このとき、AB を結ぶ直線のことを Rayleigh 線という。Rayleigh 線の勾配は式(2.16)

から明らかのように衝撃波の速度 $U_s$ と深い関係があり、この線が横軸となす角度を $\delta$ とすると、衝撃波の速度 $U_s$ は

$$U_s = v_0 \sqrt{\tan \delta} \quad (2.22)$$

で表すことが出来ることがわかる。

また、式(2.14)より

$$\frac{P_s - P_0}{\rho_0 U_s} = \rho_0 U_s \quad (2.23)$$

が得られるが、この $\rho_0 U_s$ の値をショックインピーダンスと呼んでいる。ショックインピーダンスの大きい媒質ほど衝撃波の発生が困難となるから、ショックインピーダンスの大小は衝撃波の発生の難易を示す1つの尺度とみなすことが出来る。

なお、衝撃波速度と粒子速度の間には式(2.24)に示すような1次的な関係があることが実験的に知られており<sup>7)</sup>、式(2.24)における定数 $C_0$ 、 $S$ の値が多くの物質について既に実験的に求められている<sup>8),9)</sup>。

$$U_s = C_0 + S u_p \quad (2.24)$$

Table 2.1 に各種材料の係数を示す。式中 $C_0$ は、本来圧力0での音速であるが、衝撃波測定結果を回帰分析した結果、近い場合もあるが、やや離れている場合も認められる。表中 $C_b$ としてある値が、圧力0での音速であり、固体中の音速を意味する。

Table 2.1 各種材料の  $U_s$ - $U_p$  の係数<sup>10)</sup>

Material	Density kg/m <sup>3</sup>	$C_1$ m/s	$C_t$ m/s	$C_b$ m/s	$C_0$ m/s	$S_1$	$S_2$
Al2024	2785	6390	3250	5250	5328	1338	
A1921-T	2833	6340	3140	5200	5041	1420	
Copper	8930	8930	2330	3930	3940	1489	
Iron	7850	7850	3260	4590	3574	1920	-0.068

ここで、 $C_b$ は断熱状態での体積弾性変化に伴う音速、 $C_t$ はその縦波の音速、 $C_s$ は同じく横波の音速で、共に超音波によって測定したもので表される。ただし、Table

2 に示す値と共に、技術的な実用性からは、 $C_0$ と $S_1$ 以外は殆ど必要ない。

Table 2 には、一般的な金属材料の Us-Up 関係係数を示す。各種の材料について、Hugoniot 曲線が分かれば、それらの混合物や合金の Hugoniot 曲線が推定でき、空隙のある状態の Hugoniot 曲線も推定出来る。

Table 2.2 各種材料の Us-Up 関係係数 <sup>11),12)</sup>

Material	Density (kg/m <sup>3</sup> )	$C_b$ (m/s)	$C_0$ (m/s)	$S_1$	$S_2$
Co	8820	4630	4652	1.506	
Cr	7130		5176	1.537	
Mg	1735	4450	4493	1.266	
Ni	8860		4667	1.410	
Ti	4510		4786	1.066	
W	19224		4029	1.237	
WC	15020		4920	1.339	

$C_0$ 、 $S_1$  及び  $S_2$  は何れも実測値から最小自乗法で求めたものである。

#### 2.5.4 稀薄波について

直方体の端面に衝撃が加わって伝播する場合、衝撃が伝わった圧力  $P$  の部分は、その側面の圧力 0 の部分に拡がろうとする。それと共に既に伝わった圧力は低下し、圧力低下は、高圧部分に伝わる。その圧力低下が伝わる動きが稀薄波で、その速度は音速である。

音速は、その時の圧力を密度で微分したものの平方根に比例するので、圧力が高い時には速く、低くなると共に遅くなる。つまり、稀薄波は、最初に速い波が走り、その後を徐々に圧力が低下する波が追う。

自由面で発生した稀薄波は、衝撃波が進行してきた、既に圧縮されている媒体中に戻っていき、その圧力を低下させると共に、自由面での現象と同様に、これまで圧縮のみによって加速されてきた材料の速度を、膨張によって更に加速する。とこ

ろが、加圧した面でも、圧力が去ると共に稀薄波が発生するので、そこから圧縮された材料中を進んできた稀薄波とであろうと、その点で引張応力を発生し、材料中に亀裂を生じて破断させる。その現象をスポールと称する。スポール破壊は、材料の性質や形状、負荷された衝撃の強度によって発生状況が異なったり、発生しないこともある。特に材料の板厚が薄い場合は発生しにくい。

#### 2.5.5 傾衝撃波について

ここでは、衝撃が連続して移動する場合、例えば爆薬と固体が接していて、爆薬が一端から他端へ、個体の表面に沿って爆発していくような場合に発生する、傾衝撃波について説明する。Fig. 2.3 は、爆速  $D$  が金属中の衝撃波速度  $U_s$  よりも速い場合〔式(2.25)の場合〕における、金属上に板状の爆薬が張り付けられ、その一端から爆発が進行してきた状況を示し、 $D$  は爆薬の爆速、 $DF$  は爆轟波面(Detonation Front)、 $SF$  は衝撃波面(Shock Front)を表している。

$$D > U_s \quad (2.25)$$

Fig. 2.4 の状況は、式(2.26)で表される爆薬の爆発速度  $DV$ (Detonation Velocity)が爆発圧力  $P_d$  によって金属中に発生する衝撃波速度  $U_s$  より速い場合に見られるもので、傾斜衝撃波が発生するのは、古典的なホイヘンスの波動理論で説明出来る。

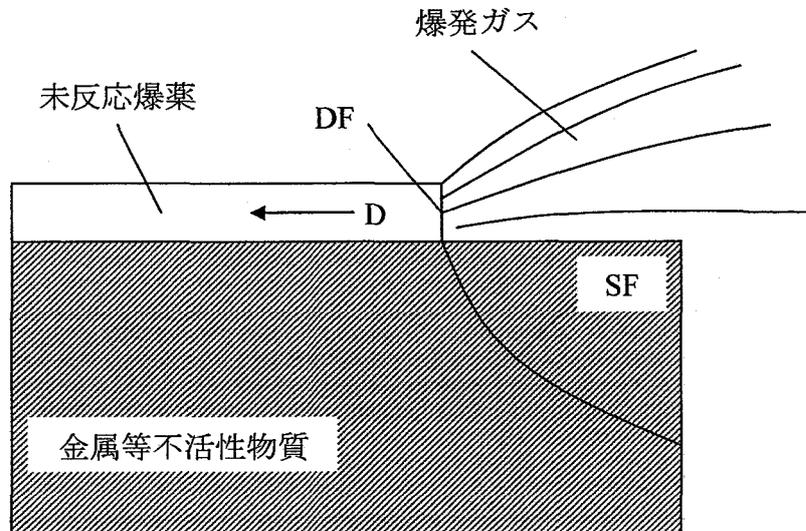


Figure 2.3 斜衝撃波の発生

衝撃波面 SF が図の下方に行くに従って湾曲しているのは、衝撃波が媒体中を伝播するうちに、媒体の圧縮にエネルギーを消費するため、衝撃圧力が低下し、それに伴って衝撃波速度が低下するためである。

傾斜衝撃波においても、波面に直角な成分は、平面波と同様に扱える。即ち、Fig. 2.3 のように衝撃波が湾曲している場合、波面の微小部分をとれば、その部分については平面波として扱える。

傾斜衝撃波が発生する条件を式(2.26)が成り立つ場合を考える

$$D < U_s \quad (2.26)$$

この場合は、爆発圧力によって発生した圧力変動の伝播速度は、爆発速度  $D$  より大きいため、Fig. 2.4 に示すように応力変動は爆発点より先に進んでしまい、傾斜衝撃波は発生しない。しかし、圧力負荷点より先に進むと言っても、圧力減衰を伴うため、Fig. 2.4 に仮想的な等圧線で示すような、圧力負荷点を中心としたなだらかな圧力変動として圧力負荷点、この場合爆轟波面と共に進行する。また、圧力負

荷点よりもある程度先行したところで、圧力が減衰することによって、圧力変動の進行速度が圧力負荷点の進行速度と等しくなる点があり、そこでは圧力は急激に立ち上がり、立ち上がりについては衝撃波と等しい。ただし一般の衝撃波の場合は、圧力の急激な立ち上がりの後に早い圧力の減衰が続くが、この場合は、圧力のだらだらとした立ち上がり続き、圧力負荷点付近で最高圧となり、その後緩やかな圧力低下が続く。このようななだらかな圧力変動は、衝撃負荷の場合のように最終圧力までジャンプすることはなく、最初の立ち上がりの後は、Hugoniot 曲線に沿った圧力上昇を示すため、疑似等エントロピ圧縮とも呼ばれる。爆発圧着や特殊な衝撃負荷法の場合このような衝撃形態を伴う。

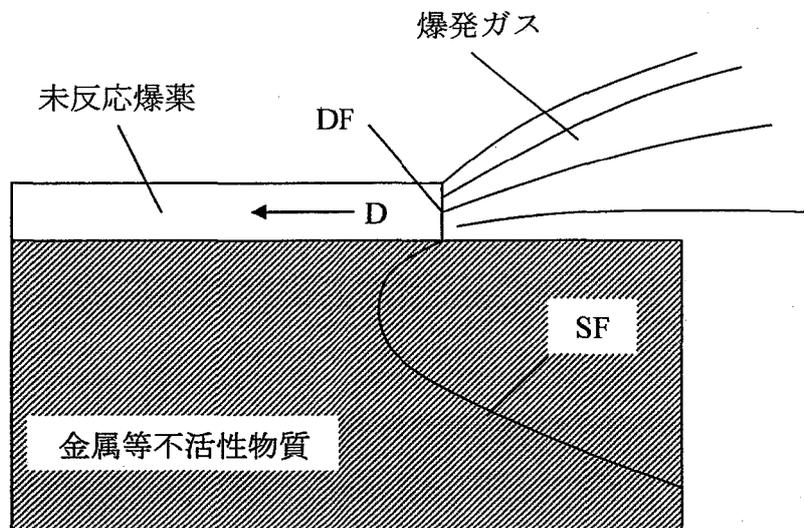


Figure 2.4 疑似等エントロピ波の発生( $U_s > D$ )

### 2.5.6 飛翔板による発生する衝撃波

これまで説明してきたような、爆薬の爆発を直接被衝撃体に伝える方法を、直接加圧法、直接負荷法あるいは接触爆発法と称する。それに対して、爆薬の爆発で物体（多くは金属板、特殊な場合他の材料を使うこともある）を加速し、それを被衝

撃体に衝突して加圧する方法を飛翔板加圧、飛翔板負荷法、間接法等と称する。その主な理由は、直接法による負荷出来る圧力は、爆薬の Hugoniot 曲線と被衝撃体のそれが交わる点の圧力までしか負荷出来ないが、爆薬の爆発で飛翔する金属板は、飛翔距離と共にその速度を増すため、高速になってから衝突させることによって、より高い圧力を負荷出来るからである。飛翔板が速度を増す理由は、板の中で衝撃波が往復し、その度に速度が増すためとされる。その例が Fig. 2.5 で、飛翔距離と共に曲線の傾斜が急になっていることから、速度が増していることが分かる。

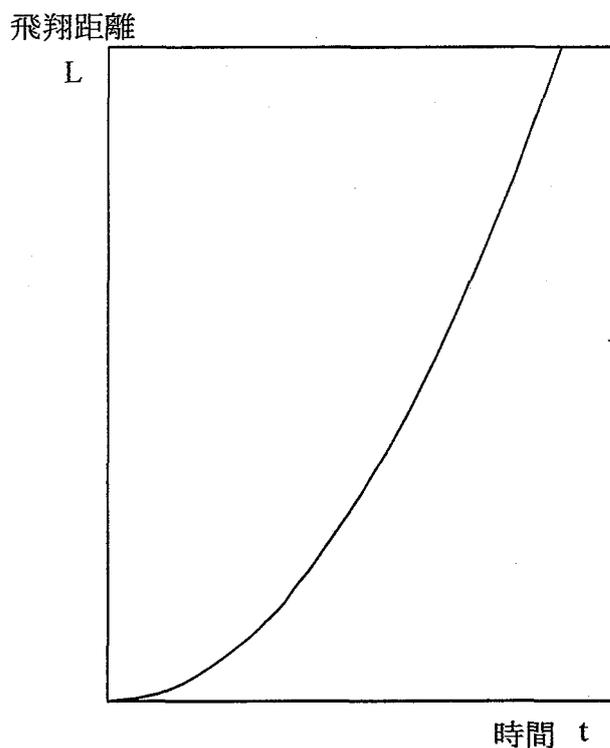


Figure 2.5 爆発により飛翔する金属板の加速

### 2.5.7 火薬類中の衝撃波

ここで、火薬類、火薬及び爆薬の定義をする。

### 1) 火薬類

火薬、爆薬、加工品の総称

### 2) 火薬

外部から酸素の補給なしに化学反応（燃焼）を継続でき、その際火薬中に固体衝撃波を発生しない。

### 3) 爆薬

外部から酸素の補給なしに化学反応（爆轟）を継続でき、その際爆薬中に固体衝撃波を発生する。

## 2.5.8 火薬類による高圧力の発生

### 1) 火薬

火薬は、化学反応（燃焼）によって発生する大量のガスとそのガス圧を利用して高圧を発生する。火薬中には衝撃波を発生しないため、高圧を伝えたい材料に貼り付けるような使い方はせず、たとえば銃砲状の加速器に米平頭の弾丸を、火薬から発生するガス圧で高速に加速し、被衝撃体に衝突させ、衝突による衝撃で衝撃波を発生するような使い方をする。例えば 5km/s 以上といった、きわめて高速に加速する場合、火薬の発生圧を水やヘリウムのような低粘性ガスに伝えて、火薬ガスで直接加速するより高速に加速する 2 段軽ガス銃や 3 段軽ガス銃があるが、工業的に使われることはほとんどないので、ここでは省略する。

### 2) 爆薬

爆薬は、爆薬中に発生する衝撃圧を直接被衝撃体に伝達することが出来る。その際伝達される圧力は、爆薬中に発生する圧力そのものではなく、インピーダンスミスマッチによって発生する圧力となる。

インピーダンスミスマッチの考え方は、次のように説明することが出来る。2 つの物質が接している場合、その境界では圧力が等しく、一方から他方へ伝えられる運動量は保存されると考えることが出来る。その考え方は、爆発ガスについてもど

うようである。爆発ガスも物質であり、衝撃波を伝えることから、他の材料と同様に、Hugoniot 曲線を描くことが出来る。ただし、ガスであるため、熱力学的には気体の方程式によって解かれることが多く、式(2.27) の気体ポリトロピック定数を爆薬毎に測定し、或いは計算した結果が公表されている。Table 2.3 に爆薬毎の諸数値を示す。

$$P_e = \alpha \rho^\gamma \quad (2.27)$$

$\alpha$  : 係数、 $\rho$  : 気体の密度、 $\gamma$  : 1 から 5/3 の値を取る係数、空気の場合 1.4

Table 2.3 一般的な爆薬の性質<sup>13)</sup>

Explosive	$\rho_0$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{cj}$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (GPa)	$u_{cj}$ (m/s)	D (m/s)	$\gamma$	$\rho D^2/4$ (GPa)
RDX	1767	2375	33.79	2213	8639	2.904	32.97
TNT	1637	2153	18.91	1664	6942	3.172	19.73
64/36 comp B (64%RDX, 36%TNT)	1713	2331	29.22	2127	8018	2.77	27.53
77/23 cycloto (77RDX, 23TNT)	1743	2366	31.25	2173	8252	2.798	29.67

Table 2.3 中、 $c_j$ と記載されているのは、爆薬の有効な爆発圧力に達する、チャップマン－シージェー(Chapman-Jouget)面、略して c-j 面での値であることを示す。爆轟波の圧力は c-j 面での値を用いることが一般的な取扱である。しかし、その幅は狭く、エネルギー量は少ないため、すぐ減衰するので、物理的な仕事は無視するのが一般的である。その c-j 面に選考する圧力波を、スパイクと呼ぶことがあり、仕事量としては僅かであっても、高い圧力の影響を消すため衝撃を伝える材料と爆薬の間に薄いプラスチックシートを介在させて、そこで圧縮エネルギーとして消費し、影響を除くこともある。

爆速Dと爆薬の初期密度 $\rho_{e0}$ から、大雑把に爆発圧力 $P_e$ を求めるきわめて簡略な方法として式(2.28) によって求めることが出来る。

$$P_d = \rho_{e0} D^2 / 4 \quad (2.28)$$

Table 2.3 に、各種爆薬について式(2.28) でもとめた圧力を対比してある。式(2.27) によって求められたより詳細な値と比べて、式(2.28) でも誤差が約 2%から 5%程度で、一応近い値が得られるため、概略の計算を行うには便利な式である。特に、理論的な c-j 面での値は、爆薬を理想的な状態で爆発させた場合は非常に近い値が期待出来るが、通常は理想的な状態で爆発させることは期待出来ない。例えば、爆薬の充填密度や、円柱形爆薬の場合はその直径、板状の場合は、その厚さ、爆薬が裸であるか、容器に充填されているか、容器に納められた場合は、容器の材質や厚さ、爆発を開始する方法、爆発を開始してからの距離によって大きく異なり、そのような場合、式(2.28) で近似的に求めた値を実用に供することが出来る。

#### 2.5.9 爆薬中の衝撃波とインピーダンスミスマッチ

爆薬は化学反応を未反応の爆薬中に伝達することによって爆発する。その反応は衝撃波を発生するが、爆薬に関してはそれを爆轟波と称する。爆薬の反応機構については、省略し、ここでは爆轟波の物理的性質に絞って説明する。前項で説明したように、爆薬の爆発ガスについても Hugoniot 曲線を求めることが出来るが、理想的な値として求めたものと、現実に得られる性能は異なることが多い。例えば、Losalamos National Scientific Laboratory から発表されているプログラム CHEETAH によって、充填密度  $1140\text{kg/m}^3$  の ANFO 爆薬を爆発させると、 $5853\text{m/s}$  の爆発速度で爆発することになっているが、実際には、充填密度  $1140\text{kg/m}^3$  に調整した ANFO を爆発させても、 $4300\text{m/s}$  の爆発速度でしか爆発しない。従って、工学或いは技術的な目的で爆薬の Hugoniot 曲線を求めるには、実測によるものが最も確実で、それも爆薬の充填密度と、爆発速度から式(2.28) でもとめた圧力によって概略の曲線を描けば、実用上の支障はない。

しかし、さらに信頼性の高い値を得たい場合は、インピーダンスミスマッチ法によって求めることが出来る。Fig. 2.6 はインピーダンスミスマッチ法で AI 同士の衝

突によって起こる圧力を示す例である。Al2024 が 3km/s で飛翔し、Al2024 に衝突した場合、図の青の実線は Al2024 の P-Up の Hugoniot 曲線を示し、赤の実線は、3km/s で飛翔する Al2024 の Hugoniot 曲線を示している。その赤の実線は、Al2024 の Hugoniot 曲線の Y 軸で対称としたもので、3km/s の速度で飛翔していることから、初期の粒子速度を 3km/s としたもので、グラフにおいては X 方向へ 3km 移動したものとなる。衝突により発生する圧力は、この 2 曲線の交点が示すものとなる。本来この方法は、未知の金属について Hugoniot 曲線を求めるためのものであるが、金属板の性質が既知である場合、測定した値を用いて、接する爆薬の Hugoniot 曲線を導くことが出来る。ただし、気をつけなければいけないことは、金属の衝撃波が表面で反射稀薄波として戻り、反対側の面でまた圧縮波として戻ってきて、再び測定側の表面に到達すると、そこで反射波が戻ってまた帰ってくるまでの時間は計算出来るので、適切な時間範囲の測定値だけ使用することは難しいことではない。

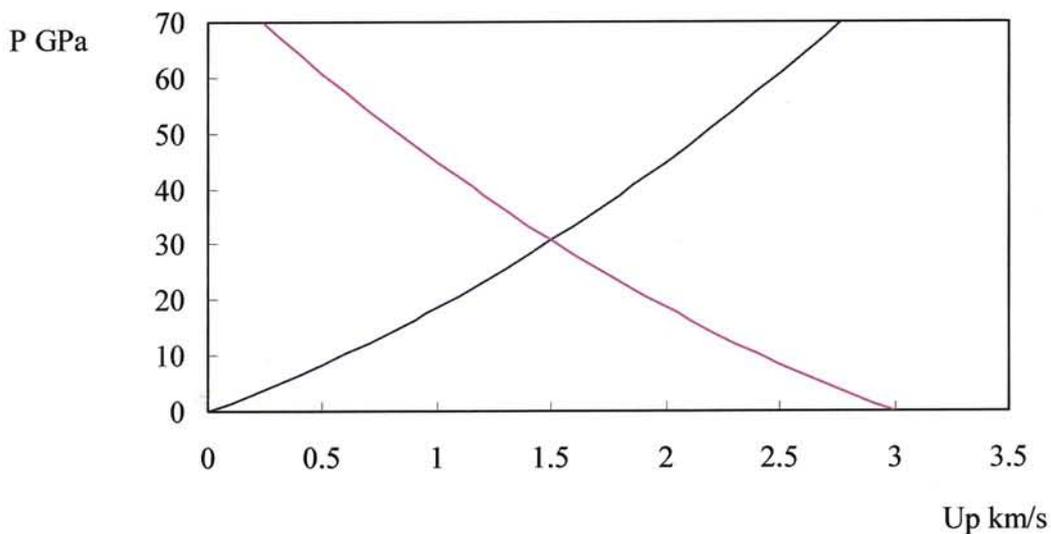


Figure 2.6 Al2024 のインピーダンスミスマッチ

## 2.6 爆轟理論<sup>4), 14), 15)</sup>

### 2.6.1 爆轟の定義<sup>16)</sup>

爆薬とは火薬類の一種である。火薬類とは利用価値のある爆発物であって、その一部に熱または衝撃を加えるときは化学変化を起こし、熱量を遊離すると同時に多量のガスを発生して局部的に急激な圧力の上昇を起こし、高温ガス中の活性分子の作用によって、他の部分に引き続き急激な分解を起こすものである。火薬類は火薬類取締法で、火薬、爆薬、加工品の3つに分類されている。

火薬は物体を推進させることを目的とするもので、分解による火炎の伝播速度がその媒質中の音速よりも低い。この反応形態は燃焼と呼ばれている。

爆薬は分類上、破壊することを目的とするものであるが、最近では材料の加工や合成などにも利用されている。爆薬の場合には、分解による火炎の伝播速度がその媒質中の音速よりも速いため、火炎の直前に圧力の不連続な隆起を伴う衝撃波が生じる。このときの反応形態を爆轟という。また、爆薬の化学反応を伴う衝撃波のことを爆轟波、爆轟波の伝播する速度を爆轟速度（爆速）という。さらに、爆轟によって生じるガスのことを爆轟生成ガスと称する。

### 2.6.2 爆轟理論

爆薬中を伝播する爆轟波は化学反応を伴う衝撃波であるから、前述した衝撃波の理論が適用出来る。衝撃波速度 $U_s$ の代わりに爆速 $D$ 、粒子速度 $u_p$ を衝撃波面直後の爆轟生成ガスの流速 $\omega$ として式(2.13)、式(2.14)を書き換えると、

$$\rho_0 D = \rho_1 (D - \omega) \quad (2.29)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 D \omega \quad (2.30)$$

が得られる。また、式(2.18)は反応による生成熱 $Q$ を加えて、

$$E_1 - E_0 + Q = \frac{1}{2} (P_1 + P_0) (v_0 - v_1) \quad (2.31)$$

となる。式(2.31)、式(2.40)は爆轟波に関する Rankine-Hugoniot の式と呼ばれ、この関係を $P-v$ グラフ上に示した曲線は、衝撃波の場合と同様に Hugoniot 曲線と呼ば

れている。

以上の3式に爆轟生成ガスの状態方程式を加えても、爆轟の状態を定める未知数  $D, \omega, v_1, P_1$  を決定することは出来ない。そこで、Chapman は Hugoniot 式にあう  $D$  のうち最小のものが安定爆速を与えると仮定し、Jouguet は安定爆速が次式で与えられると仮定した。

$$D = c + \omega \quad (2.32)$$

ただし、 $c$  は爆轟生成ガスの音速である。Chapman と Jouguet の両者の示した仮定が理論的に同じものであることがわかったため、これは Chapman-Jouguet の条件(c-j 条件)といわれている。

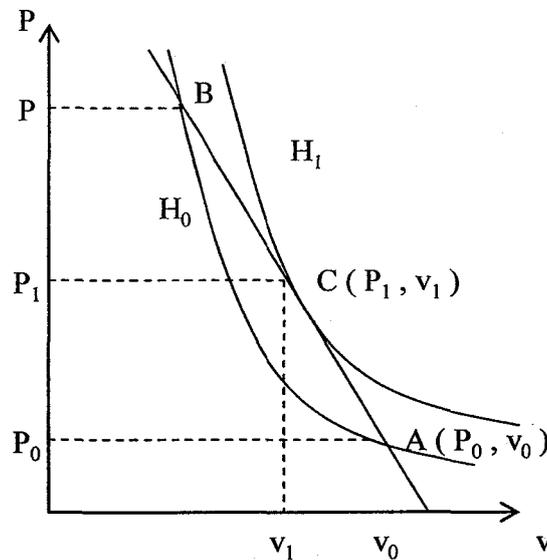


Figure 2.7 爆轟波の Hugoniot 曲線

Fig. 2.7 は Hugoniot 曲線を  $P-v$  グラフ上に表したものである。曲線  $H_1$  は式(2.31)の関係を示している。したがって、爆発前の状態  $(P_0, v_0)$  を表す A 点は式(2.31)では  $Q = 0$  の場合に相当するので、A 点は  $H_1$  曲線上にはなく、先行する衝撃波についての Hugoniot 曲線  $H_0$  の上にあることになる。A 点から  $H_1$  曲線に接線を引き、その接点を

$C(P_1, v_1)$ とすると、式(2.22)から明らかなように、直線ACが横軸となす勾配は爆速Dと密接な関係を持ち、しかもC点における直線ACの勾配が最小の値をとるから、C点は最低の爆速即ち安定爆速を与える点であることがわかる。

つまり、C点はChapman-Jouguetの条件を満たす点ということが出来るので、C点のことをChapman-Jouguet点(c-j点)<sup>17)</sup>といい、このときの爆轟生成ガスの圧力を爆轟圧(あるいはc-j圧)と呼び、 $P_{cj}$ と表記する。爆轟圧の値は爆速がわかれば、c-j条件と式(2.29)、式(2.30)を用いて次式で求めることが出来る。

$$P_{cj} = \frac{P_0 D^2}{\gamma + 1} \quad (2.33)$$

ここで、 $\gamma$ は比熱比で、気体爆轟の場合は約1.3、凝縮系爆薬の場合は約3.0であることが知られている。

なお、図のB点は爆轟波に先行する衝撃波中の状態を示したものであるが、衝撃波は爆轟波と同じ速さで進むので、B点は直線ACの延長上になければならないことになる。また、爆轟波に先行する衝撃波の圧力 $P$ は、爆轟波中の反応完結点であるC点の圧力 $P_1$ よりも大きい。この尖頭圧 $P$ と $P_1$ の関係は、近似的には

$$P = 2P_1 \quad (2.34)$$

で表されると考えている。

### 2.6.3 爆轟波の構造

Fig. 2.8は、密閉された状態のもとで、その一端から爆轟が始まったときの円筒形装薬中の圧力変化を模式的に示したものである<sup>18)</sup>。Fig. 2.8中のBCDの部分は他のスケールよりはるかに拡大して描かれている。未分解の爆薬CD帯は反応を行う前にまず先行する衝撃波によって激しい衝動を受け、その結果鋭い尖頭圧(Pressure Spike)を生じ、この尖頭圧の値はChapman-Jouguet点における圧( $P_{cj}$ )よりも数%から2倍近い大きい値をとる。この未反応部分の爆薬CD帯の幅は約0.1 $\mu$ m程度であるといわれている。次いで、BC帯で化学的分解反応を受けて、その作用中に圧力は $P_{cj}$ 圧の値にまで下がる。このBC帯の幅は、爆薬の種類によって異なり、

1mm~10mm といわれている。BA 帯の部分はガス生成物が流動膨張しつつある部分で、AO 帯は生成ガスの流動が終わった状態での圧力を示し、この圧力は最後には完全に密閉された容器中のどこにおいても均一化されているものと考えられ、この値が静的な爆発圧力 $P_s$ の値である。

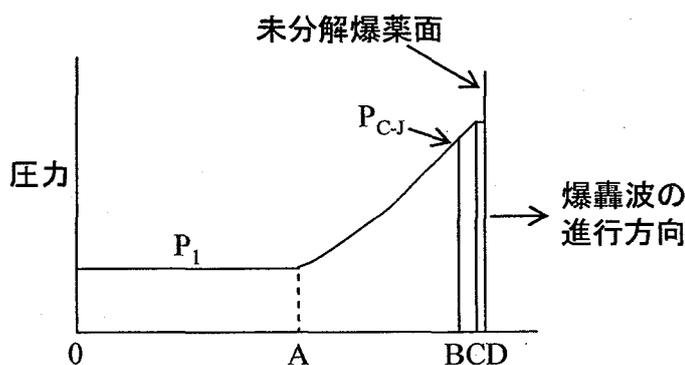


Figure 2.8 円筒形爆薬の爆轟圧の展開

爆轟が完了するまでの密閉状態におかれた爆薬内での爆轟圧の展開の様相及び爆轟波の構造は以上に示した通りであるが、爆速は爆薬の持つエネルギーが爆轟波の形式をもって周囲の媒質に対してどのような速度で解放されていくかを示す尺度であって、この爆轟波が爆薬の未反応部分に対して与える衝動の強さに応じて尖頭圧や $P_{ej}$ の値が規制されることになるから、動的爆轟圧の値には、爆薬のもつ爆速値が大きく関与していることがわかる。これに対して、静的なガス圧の場合には、反応生成物の量や状態、容器の大きさなどが関係してくる。

Fig. 2.9 に示すように、爆薬が空気中で爆発した場合には、爆轟波の進行とともに空気中にも衝撃波が投射される。また、衝撃波が空気中に投射されることによって、爆発生成ガス中には逆に希薄波が発生する。希薄波の内部は圧力が急に低くなっているため、反応を弱める働きを持っており、その意味で爆薬を被覆している容器の強さが爆速にまで影響を及ぼすことになる。

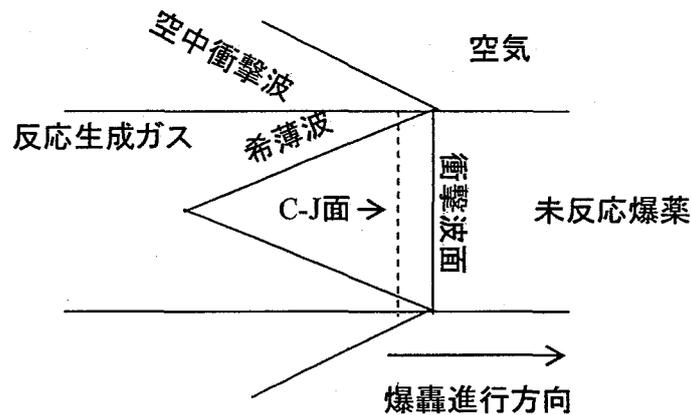


Figure 2.9 空気中での爆轟

## 2.7 数値解析理論

### 2.7.1 計算コード及び基礎方程式

近年コンピューターの高性能化、低価格化が過度に発達し、比較的安価に数値解析が行えるようになってきた。そのため市販のパソコンの性能であっても、様々な現象の数値解析を容易に扱えるようになった。数値解析の利点は、物理現象を十分精度良くシミュレーション出来る方法を一度確立すれば、様々な条件での現象を容易かつ正確に予測することが可能であるということと、現在の技術では測定不可能な現象を可視化することができ、現象の予測が出来るということである。また、実験では、材料や装置の準備のための費用がかかるため、より効率よく実験を勧めることが重要である。特に爆薬のエネルギーにより発生する衝撃波に関する研究などは、材料や装置の再利用が困難である場合が多く、数値解析によせる期待が大きい。本研究では市販解析ソフトウェアである LS-DYNA3D を使用した数値解析を行った。

LS-DYNA は、米国のローレンス・リバモア国立研究所(LLNL)の Dr.Hallquist が開発した DYNA-3D (Public Domain)をさらに改良した物で、構造の大変形応答を解析するための汎用陽解法有限要素解析プログラムであり、衝撃問題から準静的な塑性

加工問題までの解析が可能である。有限要素法とは、無限の自由度を持つ連続体を、ある指定された有限個の未知量を含む部分領域、あるいは要素の集合体を用いて近似し、工学問題を解く一つの手段である。時間積分に中央差分による収束計算が不要な陽解析を用い、更に質量マトリックスを作成しないため計算時間が大幅に短縮される。また、領域積分に置いて剛性マトリックスを作成しないため計算時間の節約とコアメモリーの低減を図っている。

本研究の対象となる衝撃解析コードにおいては、連続体力学に基づき、質量、運動量、エネルギーの3つの保存則を示す基礎式を連立させる。さらに、固体の場合には物質の強度を規定する構成則も連立させる。基礎式の立て方には、空間座標を時間の関数として記述し、その座標系の上に物理量が乗って移動するかのように扱う Lagrange の方法と、物理量を空間座標と時間の関数として表現する Euler の方法が知られている。Lagrange の方法の場合には物質の変形と共に座標系も変化するのに対し、Euler の方法の場合には座標系は空間に固定される。両方法を比較してみると、Lagrange の方法では、変形が著しい場合、計算メッシュに潰れや重なりが生じて計算で出来なくなり処理が止まってしまう危惧が存在するのに対し、Euler の方法では、メッシュ自身の変形することがないため、どのような変形に対しても対応出来る。しかし、Euler の方法は Lagrange の方法と比べて、物質の境界が不明確である。処理時間や記憶容量を多く必要とする、移流計算による計算誤差を生じるといった欠点が存在する<sup>19)</sup>。一般的には、固体に対しては Lagrange の方法が、流体に対しては Euler の方法が適していると言われているが、超高速衝突のように Hugoniot 弾性限界(HEL)を超える現象の場合には固体も流動的な挙動を示すため、適用に際しては、様々な要因を考慮した総合的な判断が必要となる。本研究では、HEL を超える衝突問題を数値解析によって求めている。大変形を伴う解析には、上記の方法以外に SPH 法がある。SPH 法は、運動量保存則、エネルギー保存則などを表わす偏微分方程式を Kernel 積分式によって近似的に解く。SPH 法と、従来の Lagrangian 差分法との基本的な違いは、差分法が格子ベースの空間導関数の近似を

用いるのに対して、SPH 法は内部にランダムに分布した点（粒子）より近似関数の構築を行うところにある。偏微分方程式を空間格子をもちいて積分する差分法などの格子ベースの方法では、隣接する粒子はそのまま固定され続けるが、SPH 法では評価点である粒子がランダムに分布し時間発展にしたがって移動する。このため SPH 法は格子ベースの Lagrange 法では難しかった超大変形問題を扱うことが可能となるなど、従来の解析手法にはみられなかったいくつかの特色をもち、流体解析<sup>20) 21)</sup>のみならず、個体の衝撃解析<sup>22) 23)</sup>、大変形解析<sup>24)</sup>、熱伝導解析<sup>25)</sup>など多くの分野への適用研究が進展しつつある。

流体力学の基礎式であるナビエーストークス方程式は流体の圧縮性と粘性を含む完全な方程式として知られている。LS-DYNA3D で適用される、ナビエーストークスの式から粘性項を省き圧縮性流れの考慮が可能な Euler、Lgrange、SPH の各方程式を以下に示す。

#### a) Euler 法

質量保存則

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \cdot \text{div}(\mathbf{v}) - v_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \quad (2.35)$$

運動量保存則

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \sigma_{i,jj} - \rho \cdot v_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad (2.36)$$

エネルギー保存則

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} = \rho_{,j} \varepsilon_{ij} - \rho v_i \frac{\partial e}{\partial x_i} \quad (2.37)$$

#### b) Lagrange 法

運動量保存則

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \sigma_{i,jj} \quad (2.38)$$

エネルギー保存則

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} = \sigma_{i,jj} \cdot \varepsilon_{ij} \quad (2.39)$$

#### c) SPH 法

質量保存則

$$\rho \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \cdot \text{div}(\mathbf{v}) \quad (2.40)$$

運動量保存則

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{P}) + \rho \cdot \text{div}(\boldsymbol{\tau}) + \rho \mathbf{F} \quad (2.41)$$

エネルギー保存則

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} = -\mathbf{P} \cdot \text{div}(\mathbf{v}) - \text{div}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\tau} \cdot \text{div}(\mathbf{v}) \quad (2.42)$$

ここで $\rho$ は密度、 $\sigma$ は Cauchy 応力、 $\mathbf{v}$ は流体速度を示している。また LS-DYNA3D を用いた Lagrange 法において質量は自動的に保存される。これらの微分方程式は離散化され、計算場に含まる各媒体に応じた状態方程式を組み合わせで解かれる。

### 2.7.2 Mie-Grüneisen 状態方程式

爆薬の爆轟現象を解析する場合、爆轟ガスの他に爆薬を充填している容器も計算場で取り扱わなくてはならない。そこで、それぞれの物質に応じて状態方程式が必要であり、重要となる。数値解析を行う上で状態方程式が必要となった物質は、Al (JIS:A1050) である。Al (JIS:A1050) について採用した状態方程式を説明する。一般に固体は流体と異なり、静水圧成分以外の応力成分を考えなければならない。しかし、爆薬の爆轟によって発生するような衝撃波を含む現象においては偏差応力を無視することができ、固体は流体的な挙動を示す。このような場合には、状態方程式における圧力は静水圧成分を用いる。圧力 $\mathbf{P}$ と比内部エネルギー $e$ は、0 K において熱エネルギーを全く無視出来る状態での圧力 $\mathbf{P}_c$ および内部エネルギー $e_c$ 、原子の熱運動量に基づく圧力 $\mathbf{P}_T$ および内部エネルギー $e_T$ に分けて考えることが可能である。即ち圧力とエネルギーは次式のようになる。

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_c + \mathbf{P}_T, \quad e = e_c + e_T \quad (2.43)$$

熱力学関係式 $Tds = dE + Pd\mathbf{v}$ より、温度 $T$ が0Kのとき $\mathbf{P} = \mathbf{P}_c$ 、 $e = e_c$ であるから次式

が成り立つ

$$P_c(v) = -\frac{de_c(v)}{dv} \quad (2.44)$$

ここで $v$ は比容積である。 $P_c$ は温度が0Kのままに圧力を $P_c(v)$ まで等温圧縮し、その後等容のままに温度 $T$ まで加熱したときの圧力増分である。 $P_T$ は格子熱振動則より次式で表される。

$$P_T = \Gamma(v) \frac{e_T}{v} \quad (2.45)$$

ここで $\Gamma(v)$ は Grüneisen 係数とよばれ、 $\frac{\Gamma(v)}{v} = \frac{\Gamma_0}{v_0}$ と仮定することが多い。

式(2.43)、(2.45)より次式が得られる。

$$P - P_c(v) = \frac{\Gamma_0}{v_0} (e - e_c(v)) \quad (2.46)$$

この式が Mie-Grüneisen 状態方程式と呼ばれている。状態方程式において圧力 $P$ に静水圧成分のみを考慮すればよい場合、流体の衝撃波面前後で成立する Rankine-Hugoniot の式(2.18)と式(2.46)より $e$ を消去すると、圧力と密度の関係式が得られる。これは衝撃波面上で実現する圧力と密度の関係で、 $P - v$ 面上で一本の曲線を示す。この曲線を Hugoniot 曲線と呼び、 $P = PH(v)$ で表す。各種の材料について Hugoniot 曲線を求める実験が多くの研究者によって行われデータにまとめられている<sup>20),21)</sup>。

$PH(v)$ は Mie-Grüneisen 状態方程式を満足するから、 $PH(v)$ を用いて Mie-Grüneisen は次式で表せる。

$$P - P_c(v) = \frac{\Gamma_0}{v_0} (e - e_H(v)) \quad (2.47)$$

式(2.13)に式(2.24)を代入すると、

$$U_s = \frac{c_0}{1-s\eta} \quad , \quad u_p = \frac{c_0 \eta}{1-s\eta} \quad (2.48)$$

が得られる。ここで $\eta = 1 - \rho_0/\rho$ である。

$P_0 = 0, P_1 = P_H, u_{p1} = u_p, u_{p0} = 0$ とすると次式が得られる。

$$P_H = \rho_0 U_s u_p = \frac{\rho_0 (c_0)^2 \eta}{(1-s\eta)^2} \quad (2.49)$$

エネルギー保存則により

$$e_H = \frac{P_H \eta}{2\rho_0} \quad (2.50)$$

と表せ、式(2.47)に式(2.49)と式(2.50)を代入すると Mie-Grüneisen 状態方程式は最終的に次の式のように表される。

$$P = \frac{\rho_0 C_0^2 \eta}{(1-\eta)^2} \left[ 1 - \frac{\Gamma_0 \eta}{2} \right] + \Gamma_0 \rho_0 e \quad (2.51)$$

本論文中の数値解析では、Al にこの状態方程式を適用した。各定数を Table 2.4 に示す。

Table 2.4 Mie-Grüneisen 状態方程式係数

Materials	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_0$ (m/s)	S	$\Gamma_0$
A1050	2712	5340	1.34	2.0

## 2.8 参考文献

- 1) 高山和喜 編：衝撃波ハンドブック, Springer Verlag,(1995).
- 2) 工業火薬協会 編：新・発破ハンドブック,山海堂,(1989).
- 3) 日本材料学会高圧力部門委員会 編：高圧実験技術とその応用,丸善,(1969).
- 4) 須藤秀治,大久保正八郎,田中十三 編：火薬と発破,オーム社(1971).
- 5) 河村龍馬：高速流体力学,工業物理学講座,J-7,日刊工業新聞社,(1956).
- 6) 原田幸夫：流体機械 (SI 単位版),朝倉書店,(1986).
- 7) Bradley, R. S. : High Pressure Physics and Chemistry,vol.1,Academic Press,London,(1963).
- 8) S.P.Marsh : LASL Shock Hugoniot Data,University of California Press,(1980).
- 9) R.Kinslow : High-Velocity Impact Phenomena,Academic,New York,(1970).
- 10) R.G.McQueen, S.P. Marsh, J.W. Taylor, J.N.Fritz and W.J.Carter, Ther Equation of State of Solids From Shock Wave Studies, in : High-Velocity Impact Phenomena, Ed. R.Kinslow (Academic Press, New York and London), pp..293-568, (1970)
- 11) M.H.Rice, R.G.McQueen and J.M.Walsh, Solid State Physics, Compression of Solids by Strong Shock Waves (Academic Press, Inc., New York), Vol.6 pp.1-63, (1958)
- 12) R.G. McQueen and S.P.Marsh, J.of Appl. Phys. 31, 1253 (1960)
- 13) G.E.Duvall, Response of Metals to High Velocity Deformation, Interscience, (1961)
- 14) Taylor, J. : Detonation in Condensed Explosives,Oxford at the Clarendon Press,(1952).
- 15) 工業火薬協会 編：工業火薬ハンドブック,共立出版,(1966).
- 16) 日本火薬工業会資料編集部 編：一般火薬学,(2001).
- 17) 火薬学会 編：エネルギー物質ハンドブック,共立出版,(1999).
- 18) Brown,F.W. : Quarterly of the Colorado School of Mines,51-3(1956),173.
- 19) 片山雅英、流体と固体の衝撃シミュレーション、高圧力学会誌「高圧力の科学と技術」、8-4, pp.251-259, (1998)
- 20) S.P.Marsh, LASL Shock Hugoniot Data, University of California Press (1980)

21) R.Kinslow, High-Velocity Impact Phenomena, Academic, New York (1970)

## 第3章 円筒圧縮法によるダイヤモンド合成

### 3.1 緒言

爆薬の爆発時に発生するエネルギーを金属、粉体等に作用させると超高压が発生する。その超高压は、衝撃固化、相転換を伴う物質の合成等に利用されている。そのときに発生する圧力・温度は、被加圧体の初期密度、物質の特性、衝撃波速度等で決まり、超高压の作用時間は、その発生装置に依存している。また、衝撃波が、作用した被加圧体を確実に回収することは重要なことである。そのためには、その目的にあった超高压発生方法を使用しなければならない。本章では、ダイヤモンドの衝撃合成に関する理論と、本研究で使用した円筒圧搾法による実験及びその結果について述べる。

### 3.2 ダイヤモンドの衝撃合成に関する理論

#### 3.2.1 衝撃によるダイヤモンド合成

昔から、ダイヤモンドは炭素を原料として高温高压で合成されることが知られている。プレスで高压を発生してダイヤモンドを合成するのに成功したのは、1950年代であったが、爆薬の爆発で合成に成功したのは、1960年代になってからである。当初は、爆発で合成したダイヤモンドは、不定形で鋭い切れ刃や角がないため、切れ味が悪く、宝石などの特殊なものの研磨に用いられただけであったが、近年、コンピューター部品の精度、ひいては面の滑らかさに対する要求が非常に厳しくなったため、鋭い角がなく深い傷が付きにくい衝撃合成ダイヤモンドの需要が増加している。また、当初の切れ味が悪いという判断とは逆に、面精度が細かくなってくるにしたがって、不定形のため研磨点が多い衝撃合成ダイヤモンドのほうが、静圧合成による単結晶ダイヤモンドより切れ味が良いという定評が出てきた。

### 3.2.2 衝撃によるダイヤモンド合成法の種類<sup>1)</sup>

#### a) グラファイトの直接衝撃

1920年 G.A.Parson<sup>2)</sup>はグラファイトを銃撃してダイヤモンドを合成しようとした。現在では、そのような方法で発生する圧力-温度は低すぎて、到底ダイヤモンドを合成出来ないことが分かっている。

最初の成功例は、Standorod Reserch Institute の P.S.De Carli が 1963 年に特許出願<sup>3)</sup>したものである。方法は、Fig. 3.1 に示すように、グラファイトの塊に高性能爆薬を密着させて爆発させるか、Fig. 3.2 のように、爆薬の爆発によって高速で飛翔する金属板をグラファイトに衝突させて高温高圧とし、水中に打ち込んで回収した。水中から回収した未転換のグラファイトと衝撃の高温高圧によってグラファイトから転換したダイヤモンドの混合体は、酸処理し、ダイヤモンドの方が酸によって酸化される速度が遅いことを利用して、グラファイトが酸化されて残ったダイヤモンドを得た。得られたダイヤモンドは、数 10nm の多結晶体で、開発された当時は殆ど利用対象がなかった。

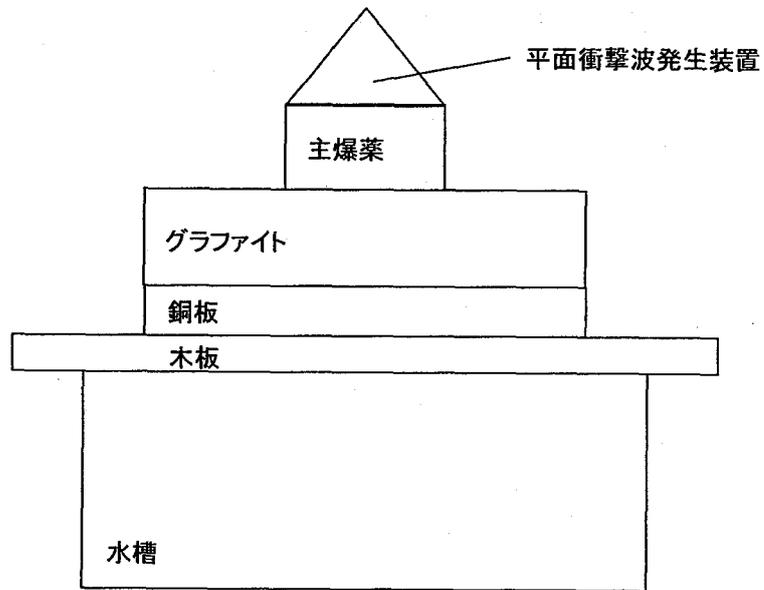


Figure 3.1 DeCarli によるダイヤモンドの衝撃合成法（直接法）

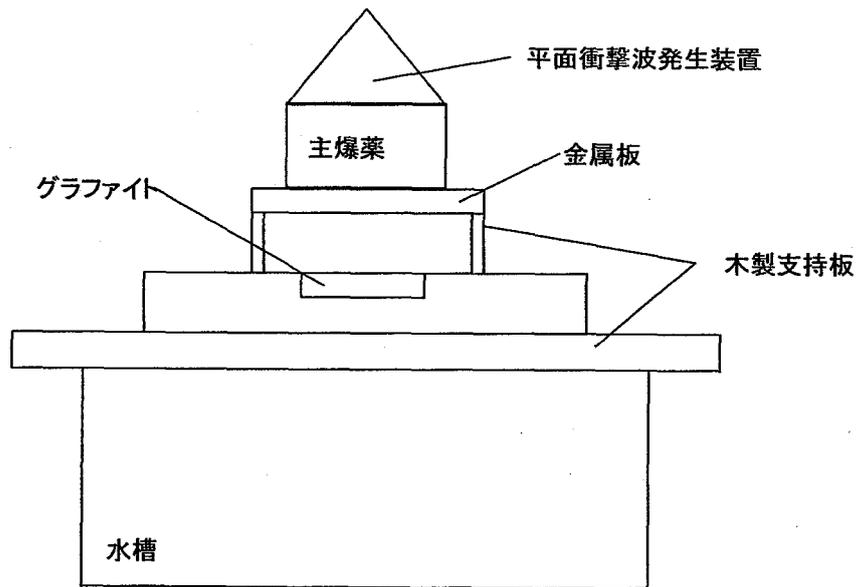


Figure 3.2 DeCarli によるダイヤモンドの衝撃合成法（間接法）

#### b) グラファイトと金属混合体の衝撃

De Carli の方法より工業的な方法として、DuPont 社の G.R.Cowan, A.H.Holtzman らが 1965 年に出願した方法<sup>4)</sup>で、グラファイトと金属粉を混合した成形体を、De Carli がグラファイトに衝撃圧を負荷したのと同様な方法で処理して、ダイヤモンドを合成した。グラファイトに金属粉を混ぜる理由は以下による。衝撃圧力を受けると、グラファイトは大きな圧縮ひずみを受け、それによって高压とともに高温に到達する。一方、グラファイトと混合された金属粉の方は、グラファイトより圧縮される量が少なく、温度上昇も少なく、グラファイトの到達する温度が 2000℃を超えるほどにも達するのに対し、金属の方は数 100℃程度と見積られる。衝撃圧縮によって負荷された高压の持続時間は、精々1 マイクロ秒程度でその後急速に常圧に戻るのに対し到達した温度は、そのまま自然冷却されるまで持続する。ところが、ダイヤモンドは常圧では不安定相で、高温によって元のグラファイトに戻ってしまうため、何らかの方法で急速に、1000℃以下の常圧でもグラファイトに戻らない温度まで冷却しなければならない。そこに金属粉があると、上述したように、金属は数 100℃までしか温度が上がらないため、ダイヤモンドの熱を奪って、即ちヒートシンクとなって、ダイヤモンドがグラファイト化することを防ぐ。更に金属粉は、圧縮しにくいいため圧力が上がり易く、グラファイトがダイヤモンドに転換する圧力に容易に到達させることにも意味があると考えられる。

DeCarli の方法では、グラファイトからダイヤモンドへの転換率は、最高で 9%となっているが、DuPont 社の方法（グラファイト粉末に金属粉を混合させる方法）では、80%に及ぶとされている。ただし、同法では金属粉が入っている分、グラファイトの容積が減る。

#### 3.2.3 円筒法による合成

円筒法は、試料粉末を効率よく回収するために開発されたもので、直接法と間接法に分けることが出来る。Fig. 3.3 は、円筒法装置概略と、粉末内部の衝撃波の

伝播を示したものである。炭素粉末は、金属管に充填され、その周囲は爆薬で覆われている。起爆は装置上方より始まり、爆速  $D$  で爆轟していく。粉末内部へは斜衝撃波  $EQ, FQ$  が発生し、中心軸上の  $Q$  点で反射衝撃波  $RQ, SQ$  が発生する。

間接法の場合、材料を充填した金属円筒の外周に空間を置いて、新たに円筒を配し、その外周を覆った円筒状爆薬の爆発で密接した円筒を急進的に炭素粉末を充填した金属円筒へ飛翔・衝突させ、衝撃を負荷している。この状況で材料に負荷される衝撃圧力が低いと、状況は既に説明した直説法と同じになるが、十分に強い衝撃圧力が付加された場合は、斜衝撃波が立ってきて、衝突点より前に進む円筒軸に直角な平面波となり、円筒中を爆薬の爆速  $D$  と等しい速度で進行する。従って、この条件では爆速  $D$  と衝撃波速度  $U_s$  が等しいという、次式が成立する

$$D = U_s \quad (3.1)$$

では、式(3.1) が成立するためには、どの程度の圧力  $P$  を付加すると良いか、ということになるが、それは式(3.2)

$$P - P_0 = \rho_0 U_s U_p \quad (3.2)$$

に材料の  $\rho_0$ 、 $U_s$  及び  $U_p$  を入れて計算し、 $P$  を求めればよい。しかし、材料の充填密度  $\rho_0$  は円筒の容積と充填した材料の量から分かるし、 $U_s$  は(3.1) から爆薬の爆速  $D$  を入れればよいが、材料の  $U_s$  と  $U_p$  の関係が分からないので、 $U_p$  に入れるべき値が分からない。また、材料中に必要な圧力  $P$  を度のようにして発生させられるかがわからない。そこで、まず材料の  $U_s$ - $U_p$  関係を求めることにする。DuPont 社の方法では、グラファイトと金属粉を混合した材料に衝撃を負荷してグラファイトをダイヤモンドに相転換させ、金属粉で高温のダイヤモンドを冷却して、常圧では不安定なダイヤモンドがグラファイトに戻るのを防止するが、それぞれの  $U_s$ - $U_p$  関係、即ち、Hutoniot 関係は多くの測定例があり分かっている。ただし、グラファイトは衝撃を受けてダイヤモンドに転換するので、Hugoniot 関係はダイヤモンドのものを、金属粉は殆どの場合、Fe か Cu を用いる。何種類かの材料に衝撃を加えた場合の Hugoniot 関係は、式(3.3)、(3.4)から与えられる。

$$1/\rho_k = V_k = \sum m_i V_i(P) \quad (3.3)$$

$$E_k = \sum m_i E_i(P) \quad (3.4)$$

$m_i$ :  $i$  番目の成分の構成比率、 $V_i$ :  $i$  番目の成分の特定圧力での比容積、 $E_i$ :  $i$  番目の成分の特定圧力での内部エネルギー

これらの式の意味は、特定圧力での混合体の容積と内部エネルギーは、それぞれの構成成分の特定圧力下での比容積と内部エネルギーに構成率をかけて集計したものに等しいという、極当然のことを示している。

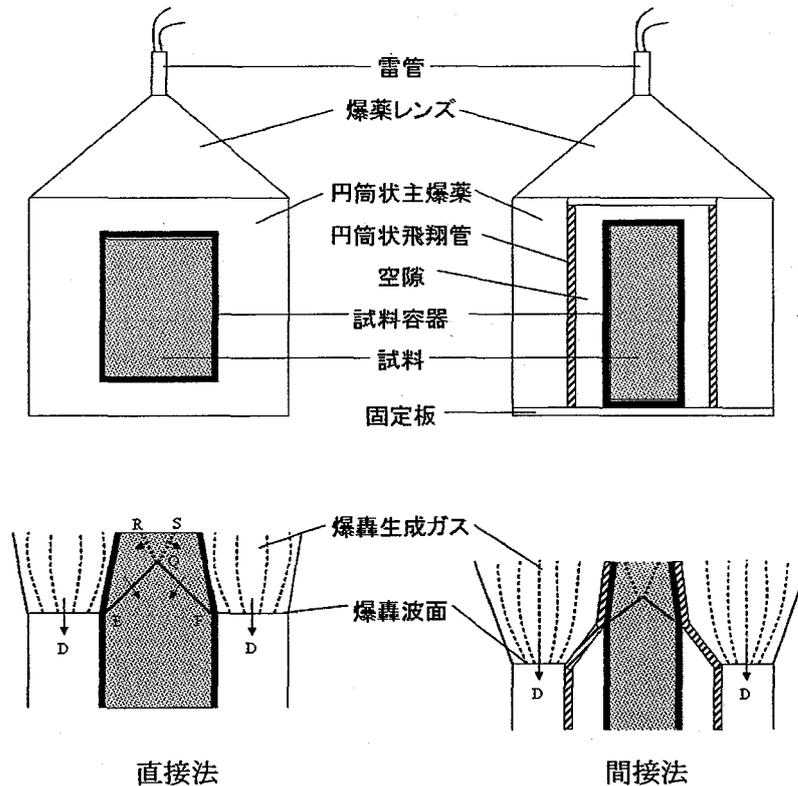


Figure 3.3 円筒法装置概略及び粉末中の衝撃波の伝播

### 3.2.4 空隙のある固体の Hugoniot 関係の求め方

これら前項の式では、ダイヤモンド合成に使用される材料の Hugoniot 関係を求めることは出来ない。というのは、既に測定された材料の Hugoniot 関係は、主として、真密度の材料か、空隙を持った材料のデータがあっても、任意の空隙率の材料にそ

のまま当てはまるとは限らないからである。そのような場合については、式(3.5)によって、真密度を持つ材料の Hugoniot データを元に、空隙を持った材料のデータを求めることが出来る。

$$P = Ph[1 - (\rho\gamma)(V_0 - V)/2] / [1 - (\rho\gamma)(V_0^* - V)/2] \quad (3.5)$$

この場合の P は、ここで計算に使用した特定の比容積での空隙を持った材料の圧力であり、空隙がない場合の圧力 Ph より高くなる。Γ は、Gruneisen 係数と呼ばれ、式(3.6)で示される性質のものとされる。

$$\rho\gamma = \rho_0\gamma_0 \quad (3.6)$$

これは、密度が変わっても、密度と Gruneisen 係数の積は常に一定であるという仮定で、多くの実験結果から妥当なものであるとされている。従って、ある一点の密度での Gruneisen 係数がわかれば、圧力又は密度の全領域での Gruneisen 係数を求めることが出来るし、式(3.7)については、 $\rho\Gamma$  を  $\rho_0\Gamma_0$  で置き換え、係数のようにして扱うことが出来る。Γ<sub>0</sub> の値は、多くの材料について求められているが、不明な場合は、次式から求めることが出来る。

$$U_s = C_0 + S_1Up + S_2Up^2 \cdots \cdots (3.7)$$

において、殆どの場合 S は 0 かそれに近いため無視して、

$$U_s = C_0 + SUp \quad (3.7')$$

と置き、

$$\gamma = 2S - 1 \quad (3.8)$$

となる。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 実験試料<sup>4)</sup>

青森県は、リンゴ果汁の生産が主要産業のひとつであり、このためリンゴの搾り汁残渣が大量に排出され、その処分に年間約 10 億円の費用がかかっているのが現状である。これを有益に利用するために、リンゴの搾りかすからのウッドセラミッ

クスの製造を試みている。ウッドセラミックスとは、木炭の原料である木材または木質材料（おが屑、古紙など）にフェノール樹脂を含浸し、これを燃成して製造する多孔性炭素材料のことである。性質は、軽い、熱に強い、多数の小さい孔がある、遠赤外線を放射するなどさまざまである。

リンゴウッドセラミックスの生成方法は、リンゴ絞り汁の残渣を用いて、乾燥させ粉末にしたものと、つなぎとして古紙、接着剤として粒状フェノール樹脂を十分混合してボードを製造した後、フェノール樹脂を含浸、硬化させ、ウッドセラミックス焼成装置にて焼成させるものである。本研究では、焼成温度を 800, 1200, 3000℃としたリンゴウッドセラミックスを出発炭素材料として用いた。

これらのリンゴウッドセラミックスは、フリッチュ社製 MONO ミル pulverisette6 を使用し、粉砕した。粉砕時間及条件は 6 時間、300rpm とした。本装置は、遊星型運動方式が採用されており、粉末粉砕中に強い遠心力が発生し、容器中の試料とボールが高エネルギーでぶつかり合い、短時間に粉砕・混合することが出来る。また、オートリターンシステムが取り入れられており、ボールと試料が容器中で一方向だけでなく逆方向にも運動することになり、粉砕・混合効果を高める利点がある。処理後の各リンゴウッドセラミックスの粒径は 1~50 $\mu\text{m}$  となった。

今回、これらのリンゴウッドセラミックス粉末に電解鉄粉を混合し衝撃波を負荷した。条件の詳細は後に記す。

### 3.3.2 装置設計

本項では、空隙が 2 種類以上の混合物の Hugoniot 関係を求める。後に詳細を示すが、本研究に用いられた金属粉末は粒径 100 $\mu\text{m}$  の電解鉄粉で、出発原料粉末は数  $\mu\text{m}$  のリンゴウッドセラミックスである。電解鉄粉とリンゴウッドセラミックスは、4 : 1 の重量比率で混合され、全ての実験において初期充填密度が 50%となるように金属管内に充填した。空隙は、リンゴウッドセラミックに含まれると仮定し、また使用する Hugoniot データはグラファイトのものをしようした。まず混合体に空隙がな

いと仮定した場合の密度を求める。電解鉄粉の初期密度を  $7874\text{kg/m}^3$ 、グラファイトのそれを  $2260\text{kg/m}^3$  とすると、 $1000\text{kg}$  の混合体の体積  $V_{om}$  は、

$$V_{om}=800/7874+200/2260=0.190096\text{m}^3/\text{kg}$$

であり、密度  $\rho_{om}$  は、

$$\rho_{om}=1000/0.190096=5260\text{kg/m}^3$$

となる。これから空隙率 50%の初期充填密度  $\rho_{op}$  を求めると、空隙を含めた混合物の体積の 50%が空隙、残りが真密度の固体であるから、

$$\rho_{op}=1000/(0.190096/0.5)=2630\text{kg/m}^3$$

が得られる。空隙はグラファイト側に含まれ、電解鉄粉は真密度と考えて計算するから、真密度の混合物の体積  $V_{om}$  と、空隙のある場合の体積  $V_{op}$  の差は、グラファイト側に含まれる物とする必要がある。そこで、空隙を含めたグラファイトの体積を  $V_{gp}$  とすると、

$$V_{gp}=200/2260+(0.190096/0.5-0.190096)=0.278591\text{m}^3/\text{kg}$$

であり、したがって空隙の全てをグラファイトに含ませた場合のグラファイトの初期密度  $\rho_{gp}$  は、

$$\rho_{gp}=200/0.278591=717.8974\text{kg/m}^3$$

となつて、真密度  $2260\text{kg/m}^3$  の 31.76%にしかならないこととなる。グラファイトの密度が  $270\text{kg/m}^3$  から  $1000\text{kg/m}^3$  と  $1490\text{kg/m}^3$  から  $1930\text{kg/m}^3$  までの 2 つの領域について、圧力と初期密度  $\rho_0$  から衝撃波速度  $U_s$  を求めることが出来る。

まず、グラファイトの密度が  $270\text{kg/m}^3$  から  $1000\text{kg/m}^3$  では、

$$U_s=1.13(PV_0)^{1/2}+118 \quad (3.9)$$

が与えられ、 $1490\text{kg/m}^3$  から  $1930\text{kg/m}^3$  まででは、

$$U_s=1.064(PV_0)^{1/2}+1064 \quad (3.10)$$

で得られる。 $1000\text{kg/m}^3$  から  $1490\text{kg/m}^3$  の間については、式 (3.9) と式 (3.10) で計算して、その中間の値をとれば実用的には十分である。

ここでは、グラファイトの初期密度は  $717.8974\text{kg/m}^3$  であるから式 (3.9) で計算

する範囲に含まれる。まず、圧力 10GPa 時の衝撃波速度  $U_s$  は、

$$U_s=4335\text{m/s}$$

$$U_p=P/\rho_0 U_s=3212\text{m/s}$$

となり、衝撃負荷時の比容積  $V$  は、

$$V=V_0(U_s-U_p)/U_s=0.001393\text{m}^3/\text{kg}$$

が得られる。このようにして、10GPa から 100GPa の範囲で、衝撃波速度  $U_s$ 、物質速度  $U_p$ 、比容積  $V$  並びに密度  $\rho$  を求めたものが Table3.1 である。

Table 3.1 空隙のあるグラファイトの Hugoniot 関係 ( $\rho_0=717\text{kg/m}^3$ )

Ph (GPa)	$U_s$ (m/s)	$u_p$ (m/s)	$V$ ( $\times 10^{-4}\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\rho$ ( $\text{kg/m}^3$ )
10	4335	3213	3.6064	2773
20	6082	4580	3.4398	2907
30	7422	5630	3.3648	2972
40	8552	6515	3.3196	3012
50	9548	7294	3.2886	3041
60	10448	7999	3.2657	3062
70	11276	8647	3.2478	3079
80	12046	9250	3.2333	3093
90	12770	9817	3.2213	3104
100	13454	10353	3.2112	3114

ここで、電解鉄粉とグラファイトを空隙がある状態で混合した材料に衝撃を負荷した場合の Hugoniot 関係を、それぞれの Hugoniot 関係から合成して求める準備は出来た。2 種類以上の混合物の Hugoniot 関係を求めるには、

$$1/\rho = V = \sum m_i V_i(P) \quad (3.11)$$

$$E = \sum m_i E_i(P) \quad (3.12)$$

これらの式の意味は、比容積と内部エネルギーをそれぞれの持分に応じて加えた物が全体の比容積と内部エネルギーになるという、極当たり前のことを言っている

物である。これについて以下の Table 3.2 を作成した。電解鉄粉については、0Gpa では 100%電解鉄粉の場合  $1/1271 \text{ m}^3/\text{kg}$  の容積をもっているはずであるが、この場合、全体の 80%が電解鉄粉であるので、その値は、 $1.01680 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$  となる。即ちどの圧力点でも、混合物全体に占める電解鉄粉の比容積は、100%の場合の比容積に対して重量比を掛ければよく、それはグラファイトの場合でも同様で、混合物全体としては、両者を足し合わせたものとなる。

Table 3.2 電解鉄粉 80 重量%とグラファイト 20 重量%の混合物の Hugoniot 関係

P (GPa)	Iron Specific vol. ( $\times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	Graphite Specific vol. ( $\times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	Mixture Specific vol. ( $\times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	Mixture $U_s$ (m/s)	Mixture $u_p$ (m/s)
0	1.0168	2.7859	3.8027		
10	0.9592	0.7213	1.6805	4671	393
20	0.9146	0.6880	1.6026	5386	681
30	0.8755	0.6730	1.5484	5940	927
40	0.8418	0.6639	1.5057	6399	1147
50	0.8135	0.6577	1.4712	6806	1348
60	0.7906	0.6531	1.4438	7190	1531
70	0.7732	0.6496	1.4228	7566	1698
80	0.7613	0.6467	1.4079	7946	1847
90	0.7547	0.6443	1.3990	8342	1980
100	0.7537	0.6422	1.3959	8762	2094

本研究で使用した爆薬の爆速は、約 4400m/s であるため、試料には 10Gpa 程度の圧力が作用する計算になる。

### 3.3.3 実験装置

Fig. 3.4 に本研究で使用した実験装置の概略を示す。

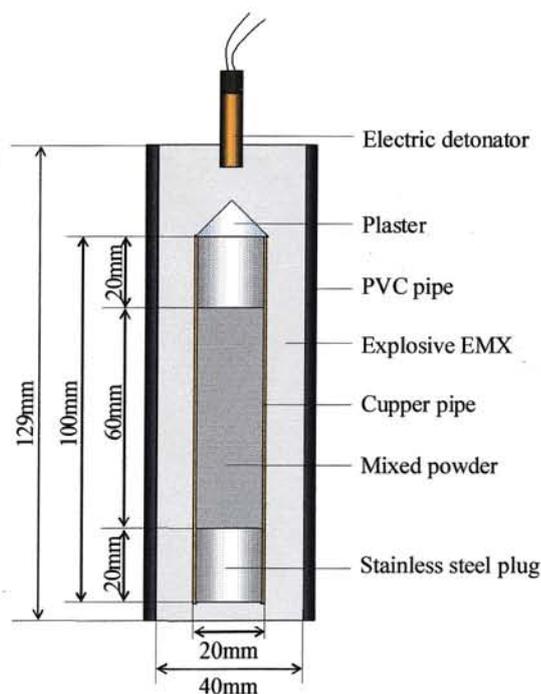


Figure 3.4 実験装置概略

装置は円筒圧縮法を用いている。試料であるグラファイトと電解鉄粉（平均粒径 150 $\mu$ m）の混合粉末は、銅製パイプとステンレス製の蓋よりなる粉末容器内に充填している。その周囲に爆薬として日本油脂株式会社製 EMX（爆速 4400m/s、密度 900kg/m<sup>3</sup>）を配置した。起爆は旭化成ケミカルズ製 6 号電気雷管により行われる。爆薬の周囲は PVC パイプにて拘束されている。爆轟波は粉末容器の周囲を一端面から軸対象を維持しながら伝播し、それに従って爆轟によって発生した衝撃波も管壁面から逐次粉末内部に伝播する。粉末はこの衝撃波が通過する際に発生する超高圧により管の外壁面から中心部に向かって圧縮される。粉末容器上部の石膏で製作されたコーンは圧縮波の流れを円錐状にするために取り付けている。この装置で圧縮され高温・高圧となったグラファイトに相転換を誘起させ、ダイヤモンドの合成

を行う。

実験は容器回収のため、砂中に埋めて行われた。

粉末の充填については、充填する試料の初期密度を高めるため、油圧式ジャッキを用い、40MPaの力を加え圧搾充填した。条件を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 実験条件

No.	Composition (g)	Porosity (%)
1	Apple wood ceramic carbonized at 800°C (10) + Electrolysis iron (40)	50
2	Apple wood ceramic carbonized at 1200°C(10) + Electrolysis iron (40)	50
3	Apple wood ceramic carbonized at 3000°C(10) + Electrolysis iron (40)	50

### 3.4 実験結果

#### 3.4.1 酸処理

衝撃処理後の試料は、銅製パイプより回収され、混入されている電解鉄粉を塩酸水（水：100ml、塩酸：120ml）によって酸溶解した。作業はドラフトチャンバー内で行われた。

#### 3.4.2 X線回折

酸処理後の試料に対して、X線回折を行った。その結果を Fig. 3.5 に示す。

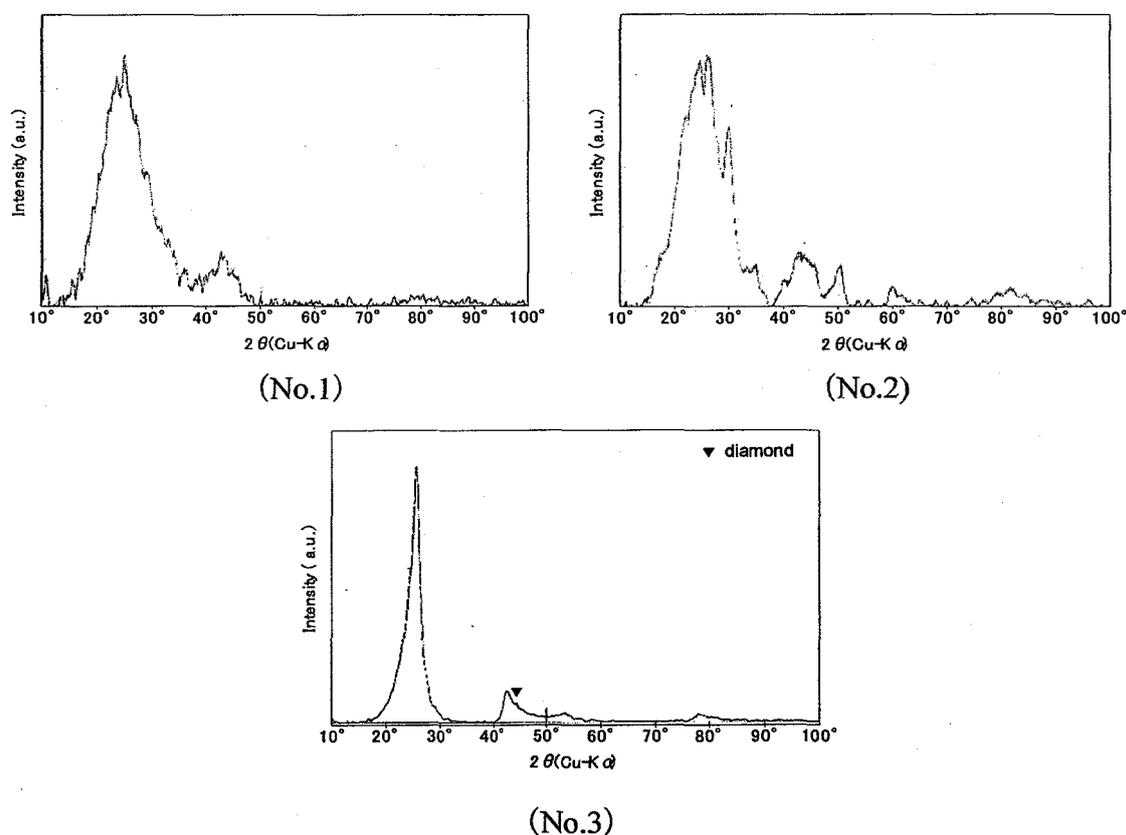


Figure 3.5 X線回折結果

実験 No.1, 2 の結果では、大きく分けて二つのブロード状のピークが現れていることが分かる。左側から1つ目の大きなピーク域にはグラファイトのピーク値を含

んでおり、2つ目のピーク域にはダイヤモンドのピーク値を含んでいる。このようなブロード状のピークが現れる原因は、一般的に衝撃圧縮法で合成されるダイヤモンドが、10nm程度の超微細な結晶が緻密に凝集した多結晶であることから、単一のピークが出ないものと考えられる。また、原料と生成物、グラファイトの未転換物等が混合された状態であることも起因していると考えられる。実験 No.3 の結果では、ダイヤモンドの第1ピークが確認された。出発原料の焼成温度が3000℃であったため、他の2つの粉末よりも結晶性が良く、一部のグラファイトのダイヤモンドへの相転換が起こったものとする。しかしながら、その転換率は強度値から推測して数%程度と考えられる。

### 3.5 参考文献

- 1) 瀬高信雄、難波義捷、松永正久、若槻雅男編:人造ダイヤモンド技術ハンドブック、pp.93-104 (1989)
- 2) C.A.Parsons, Proc.Roy.Soc.A, 67, (1920)
- 3) P.S.De Carli, US Pat. 3, 238, 019
- 4) G.R.Cowan, N.J.Bruce and A.H.Holtzman, US Pat. 3, 401, 019
- 5) Shigeru Tanaka, Megumi Nakamyousu, Shigeru Itoh and Yutaka Kuroyama, Shock Synthesis ダイヤモンド from Apple Wood Ceramics, MRS-J, 32, No.4, pp 1059-1062, (2007)

## 第4章 円筒圧搾装置による超硬合金粉末の衝撃固化成形

### 4.1 緒言

現代の自動車部品や航空機部材など各種の摺動部には、耐摩耗性を保持させるために、工業用クロムめっきが多く採用されている。しかし、クロムめっきは有害な6価のクロム酸を多量に含んでいるため、環境への配慮から、クロムめっきの使用が将来規制される可能性がある。そこで、クロムめっきに代わる耐摩耗性に優れた材料として超硬合金が挙げられる<sup>1)</sup>。超硬合金は、高硬度、強度に優れた機械的性質により切削工具、金型等の耐摩耗工具として広く用いられている。超硬合金は、希少金属を使用しているため非常に高価である。また、超硬合金自身の特徴や、製造方法から超硬合金の薄い層を形成することが極めて困難である。様々な工具製品において、そのわずか一部にしか超硬合金の特徴を必要としないのに、大部分を超鋼合金で製造される場合がある。そのような状況の中で、金属母材の表面に超硬合金の皮膜を形成することができれば、経済性・省資源の観点から、利用価値の高いものとなる。

本研究では、第3章で詳しく述べた円筒型の圧搾装置を用い超硬合金粉末の固化成形を行なった。この方法は、比較的簡単に施工出来るという利点を有しているが、円周部から中心部への衝撃波の収束に伴う応力分布の不均一によって均一な成形体を得ることが難しい。詳しくいうと、中心軸上にはマッハステム(mach stem)<sup>2),3)</sup>が生じ、中心部が吹き飛ばされるような現象がしばしば認められる。本研究では、衝撃波が集中する中心軸に金属棒を挿入し、粉体中での不均一な圧力分布の緩和を試みた。

衝撃粉末固化装置は、大きく二種類に分類される。ひとつは、爆薬からの衝撃波を直接被衝撃体に加える方法を直接加圧法とし、それに対して、爆薬の爆発により発生した衝撃波で物体(金属管)を飛翔させ、それを被衝撃体に衝突させて加圧する方法を間接法(飛翔管加圧法)としている<sup>4)</sup>。間接法では、金属管の飛翔速度を加速

させればさせるほど被衝撃体に負荷する圧力は高くなる。被衝撃体に負荷される圧力はインピーダンスマッチング法<sup>5)</sup>によって容易に求めることが出来る。空隙を有する混合粉末の Hugoniot 係数の求め方は、第3章で詳しく述べているので本章では省略するが、同様にして求めることが出来る。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 円筒圧搾装置の概要

Fig. 4.1 と Fig. 4.2 には、それぞれ本研究で使用した実験装置の概略と粉末容器の詳細を示している。爆薬には、主爆薬である SEP 爆薬(旭化成ケミカルズ株式会社製、PETN 65%、Paraffin 35%の高性能可塑性爆薬：爆速 6970m/s、密度 1310kg/m<sup>3</sup>)を用いた。起爆は、旭化成ケミカルズ株式会社製 6号電気雷管を用いた。爆薬容器の最上部には周起爆を得ることを目的として爆薬レンズを用いている。起爆が行われると発生した爆轟波が爆薬内を下方へ伝播し、直接法であれば爆轟波は粉末容器管内で衝撃波となり粉体に作用されるが、間接法の場合は、飛翔管が円の中心軸方向へ加速され、粉末容器と衝突することで衝撃波を発生するという構造になっている。本研究では、金属管及び中心に設置された金属棒には、SUS304 を用いた。間接法では、飛翔管の寸法を変化させることで、飛翔管の飛翔速度をコントロール出来る。この速度を変化させることによって、粉体に作用する圧力を変化させることが出来る。発生する圧力は、インピーダンスミスマッチング法<sup>5)</sup>により求めることが出来る。飛翔速度については、ガーニー速度<sup>6),7)</sup>と呼ばれる式(4.1)に各種寸法等を代入することによって、飛翔管が粉末容器に衝突するときの速度を求めることが出来る。

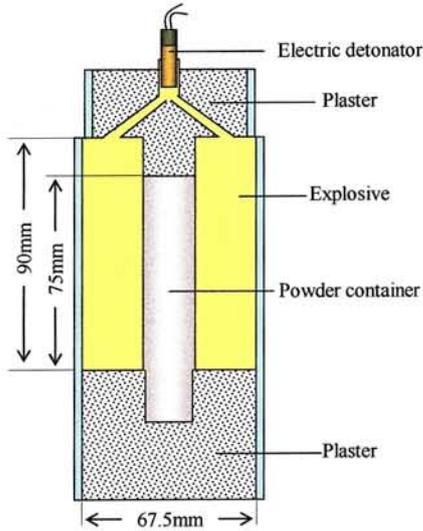


Figure 4.1 実験装置概略

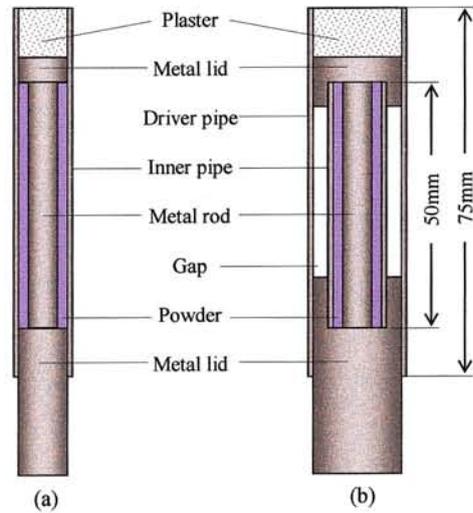


Figure 4.2 粉末容器詳細[(a)直接法、(b)間接法]

$$V_p = \sqrt{2E} \left[ \frac{3}{5\left(\frac{m}{c}\right) + 2\left(\frac{m}{c}\right)^2 \frac{R+r_0}{r_0} + \frac{2r_0}{R+r_0}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

$\sqrt{2E}$ : Gurney energy  
 R: Explosive radius  
 $r_0$ : Flyer tube radius  
 $m/c$ : The Ratio between the mass of the flyer tube and the mass of the explosive

#### 4.2.2 原料粉末

Fig. 4.3 に、WC の焼結にバインダーとして用いられる Co の重量比と、焼結体の破壊靱性の関係を示す。WC に対して Co の重量比を多くすれば、高強度になるが、その一方硬度は下がる。逆に、少なくすれば、高硬度になるが、強度は下がる。本研究では、Co の重量比を硬度と破壊靱性の直線の交点が最適であると考え、粉末の組成を WC-15wt%Co とした。

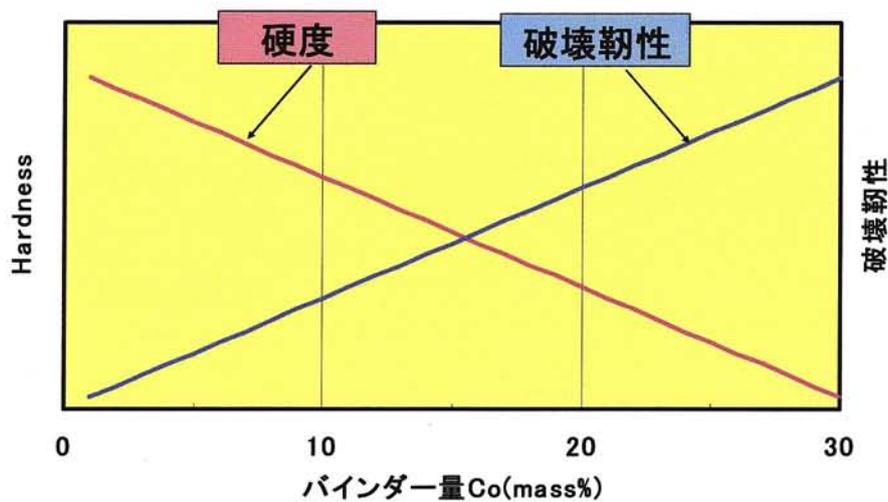


Figure 4.3 バインダー量と機械的性質の関係

#### 4.2.3 実験条件

Table 4.1 に実験条件の詳細を示す。実験 No.1 は直接法、実験 No.2~3 は間接法で行った実験である。粉末に負荷する圧力を変化させる目的で、飛翔管、粉末容器の寸法を表に示しているように変化させている。粉末の初期充填密度は、全て 50% としている。Gap は飛翔管と粉末が充填されている管 (Inner pipe) との間隙を示し、 $V_p$  及び  $P$  は、飛翔管の衝突速度と Inner pipe に作用する圧力をそれぞれ示している。これらは、式(4.1)とインピーダンスミスマッチング法により求めたものである。

Table 4.1 実験条件

No.	Powder porosity (%)	Inner pipe size (mm)	Driver pipe size (mm)	Gap (mm)	Vp (m/s)	P (GPa)
1	WC-15wt%Co 50	JIS: SUS304 14×12×L75	—	—	—	10.5
2	WC-15wt%Co 50	JIS: SUS304 14×12×L75	JIS: SUS304 14×12×L75	1	1675	38
3	WC-15wt%Co 50	JIS: SUS304 14×12×L75	JIS: SUS304 14×12×L75	2	2185	53.5
4	WC-15wt%Co 50	JIS: SUS304 14×12×L75	JIS: SUS304 14×12×L75	3	2515	64

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 断面観察

直接法により回収された成形体(実験 No.1)の断面顕微鏡写真を Fig. 4.4 に示す。試料には金属光沢が確認され、良好に固化が行われている様子が確認されたが、大きなクラックの発生も確認された。Fig. 4.5 には、同試料の拡大顕微鏡写真を示す。試料には多くの空孔の存在が確認された。

Fig. 4.6 に間接法により回収された成形体(実験 No.2)の断面顕微鏡写真を示す。試料には金属光沢が確認され、良好に固化が行われている様子が確認された。また、クラックの発生は確認されなかった。Fig. 4.7 には、同試料の拡大顕微鏡写真を示す。同じく空孔の存在が確認されたが、実験 No.1 で回収された試料よりもその割合は非常に少なく、粒子同士が隙間なく緻密に固化している部分が多く確認され、非常に良好な断面組織を有する成形体の回収に成功した。

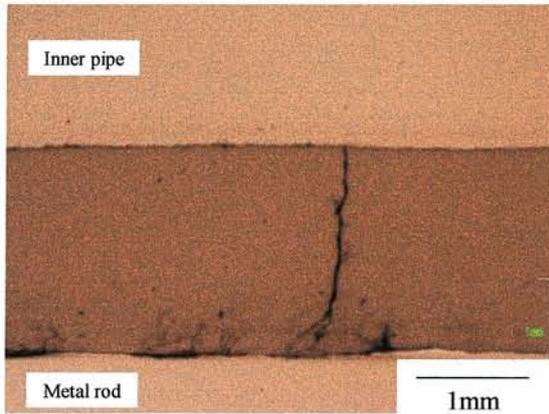


Figure 4.4 断面顕微鏡写真(実験 No.1)

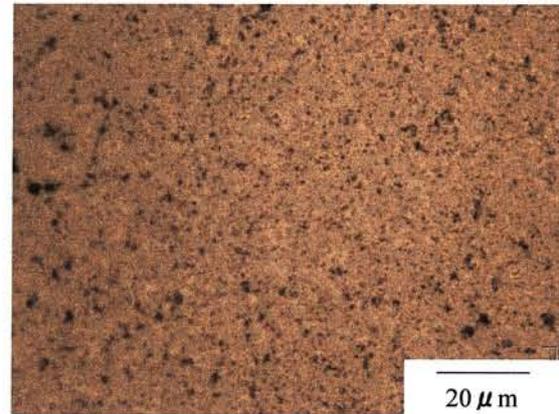


Figure 4.5 拡大顕微鏡写真(実験 No.1)

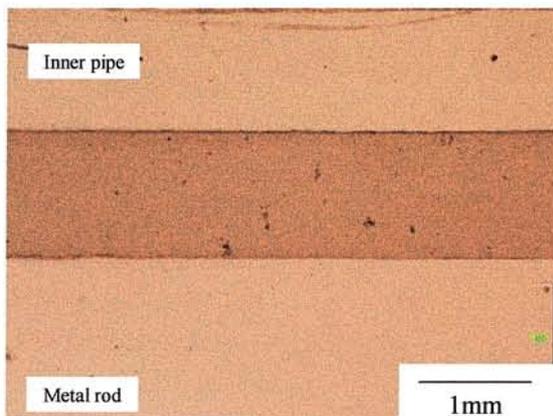


Figure 4.6 断面顕微鏡写真(実験 No.2)

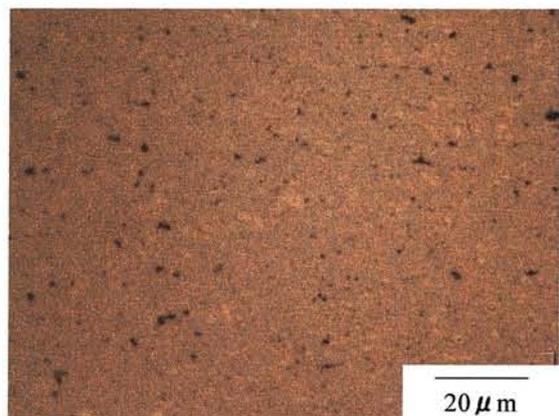


Figure 4.7 拡大顕微鏡写真(実験 No.2)

#### 4.3.2 硬度測定

回収された試料の WC-Co 層に対して、ビッカース硬度試験を行った。その結果を、Fig. 4.8 に示す。硬度試験は、成形体の外側(爆薬側)からステンレス棒がある中心部にかけて 0.3mm 間隔で行われた。いずれの試料も WC-15wt%Co 焼結体の硬度を超える結果は得られなかったが、間接法による試料が直接法よりも高い硬度値を

示した。特に実験 No.2 で回収された試料は、Hv1200～Hv1300 の範囲でほぼ均一な硬度値を示した。

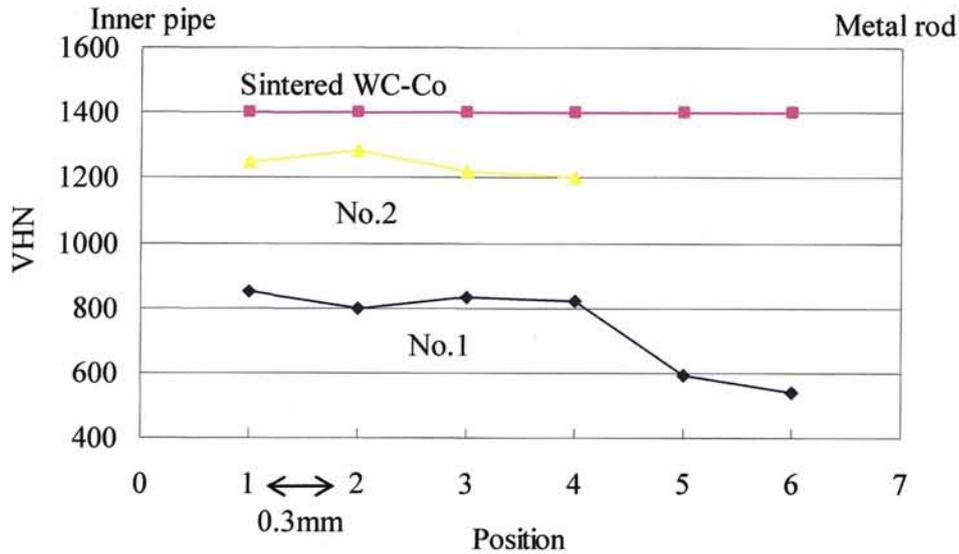


Figure 4.8 ビッカース硬度試験結果（実験：No.1、No.2）

#### 4.3.3 熱処理

実験 No.2 で回収された試料に対して熱処理を行った。熱処理は、昇温速度を  $600^{\circ}\text{C}/\text{h}$  とし、 $1100^{\circ}\text{C}$  まで加熱した。保持時間を 2 時間として、 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の速度で  $600^{\circ}\text{C}$  まで冷却した後、自然冷却させた。加熱・除冷いずれもアルゴンガス雰囲気中で行った。

熱処理後の断面写真及び微細組織写真を Fig. 4.9 に示す。Fig. 4.9(a)からは、衝撃波負荷後に見られなかったクラックが所々に発生している様子が確認出来る。SUS304 製管及び棒と WC-15wt%Co を同時に、熱処理を行ったため、ステンレスと WC-15wt%Co 成形体の熱膨張係数の違いにより引張応力が発生しクラックが生じたと考えている。Fig. 4.9(b)からは、熱処理前の試料に比べて空孔の割合が減少し緻密に固化している様子を確認出来た。

Fig. 4.10 に熱処理後に得られた成形体のビッカース硬度試験を行った結果を示す。

試験は、成形体の外側(爆薬側)からステンレス棒がある中心部にかけて 0.1mm 間隔で行われた。熱処理後には、WC-15wt%Co 焼結体の硬度値をはるかに超えた Hv1600 ~ Hv1800 の範囲でほぼ均一な硬度値を示した。熱処理を行ったことで、機械的性質が向上した。

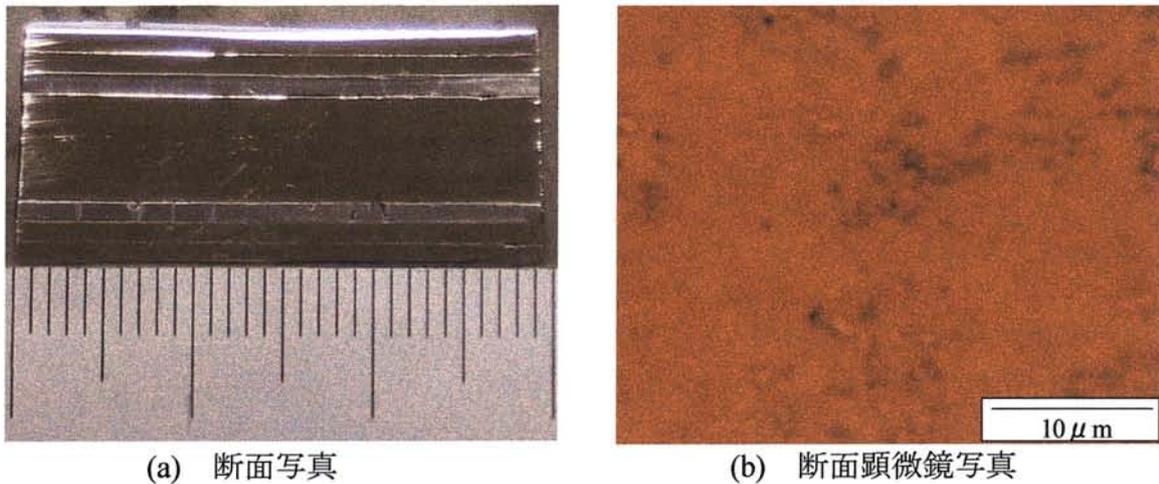


Figure 4.9 熱処理後の成形体断面写真 (No.2)

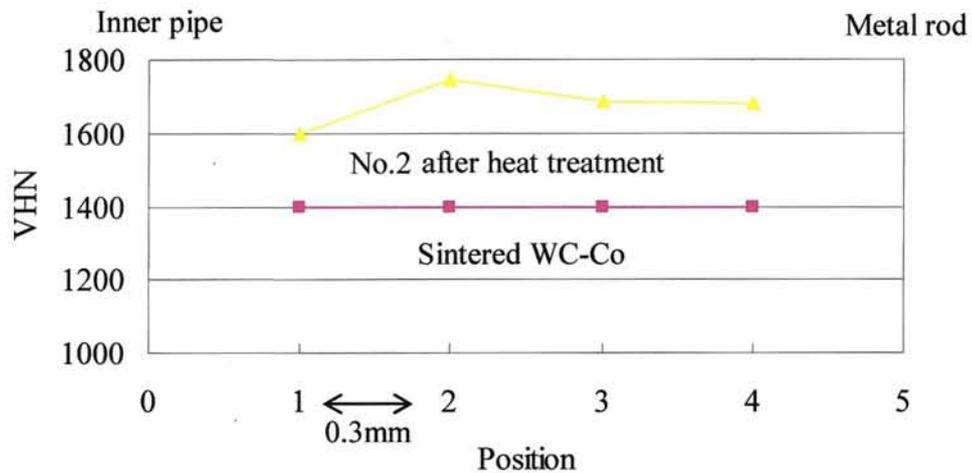


Figure 4.10 熱処理後のビッカース硬度試験結果 (No.2)

#### 4.3.4 X線回折試験

Fig. 4.11 に熱処理後の成形体の X 線回折結果(実験番号 No.2)を示す。その結果、WC、Co、SUS304 以外の反応生成物のピークは確認されなかった。

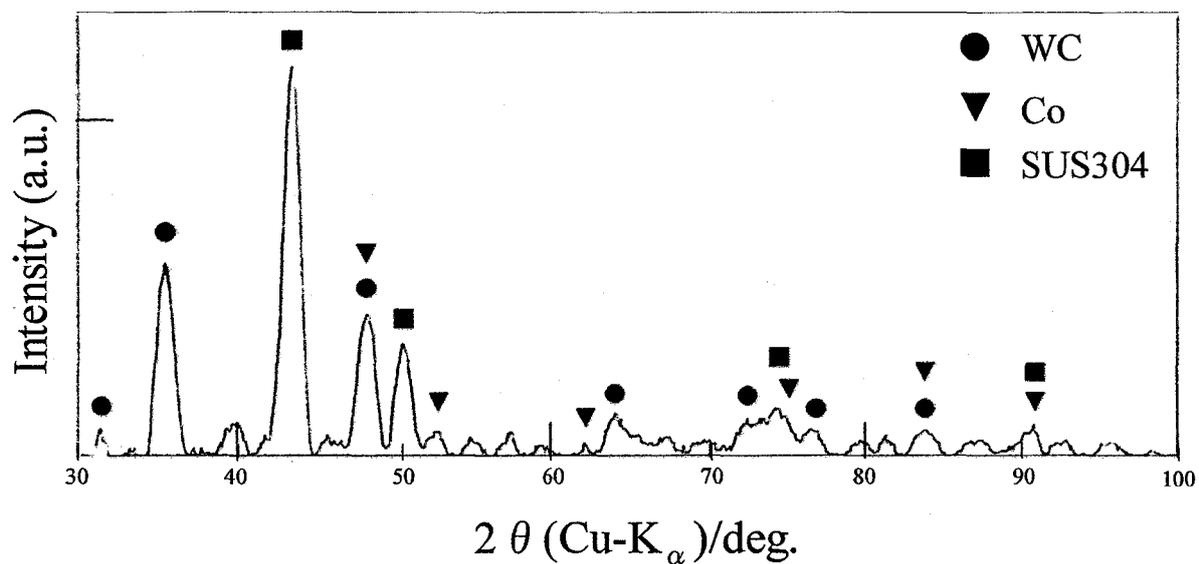


Figure 4.11 熱処理後試料の X 線回折結果 (No.2)

#### 4.4 参考文献

- 1) 松田喜樹,野口裕臣 : 電気 Ni-W 合金めっきによる耐磨耗性皮膜の形成,(2003)
- 2) 澤岡昭 : 日経サイエンス,10(1984),26.
- 3) 澤岡昭 : 動的超高压の応用(2) 材料合成と粉末の加工,日本金属学会会報,23-9(1984),750-756.
- 4) M. A. Meyers and S. L. Wang, "An improved method for shock consolidation of powders,"Acta Metall.,36, No. 4, 925-930 (1988).
- 5) 瀬高信雄・松永正久・若槻雅男 人造ダイヤモンド技術ハンドブック 出版社 サイエンスフォーラム(1989)
- 6) M. A. Meyers and V. F. Nesterenko, "Self-organization of shear bands in titanium and Ti-6Al-4V alloy,"Acta Materialia,50,575-596(2002)
- 7) Shigeru Tanaka, Kazuyuki Hokamoto, Shigeru Itoh, Shock compaction of WC-Co powder in metallic tube,Materials Science Forum, Vol. 566, pp. 333-338, (2008)

## 第5章 金属板へのダイヤモンド粒子打ち込みの研究

### 5.1 緒言

爆薬の爆発の際に発生する衝撃波を利用した応用例には様々なものがあり、前章でも述べたが、グラファイトからダイヤモンドへの衝撃合成<sup>1),2),3)</sup>、難焼成粉末の衝撃固化<sup>4),5),6)</sup>、異種金属板同士の接合技術である爆発圧着<sup>7),8),9)</sup>などである。また、基礎研究の段階においては、爆薬の爆発によって発生する爆轟ガスの膨張エネルギーを使用して、粉末粒子を加速させ、軟鋼中に打ち込む研究が行われている<sup>10)</sup>。

爆発圧着には、水中衝撃波を利用する研究も進んでいる。この一般的な方法は、安定な爆轟を持続出来る高性能爆薬を水中に設置し、そこからある程度の距離を離れた位置に試料となる金属板を設置する。しかしながら、一般的な高性能爆薬の爆速は、接合対象となる金属の音速よりも速く、その爆薬を試料に対して平行に設置すると、衝突点移動速度が接合対象の金属の音速よりも速くなってしまい良好な接合は得られないため、爆薬は試料に対してある傾きを設けて設置される工夫がなされている。それにより、爆発圧着の接合条件を得ている。水中衝撃波を使用する利点は、試料にかかる熱的な影響の緩和や、圧力持続時間の増加である。これら利点により、金属薄板の接合<sup>11)</sup>や、セラミックと金属の接合が可能<sup>12)</sup>となった。

本章で提案する技術<sup>13)</sup>は、ダイヤモンド粉末粒子を2枚のAl板で挟んだものを試料としており、水中衝撃波をその試料に作用させるものである。本方法は、爆発圧着に類似している点があるが、主爆薬として使用した高性能爆薬(爆速:6970m/s、殆どの金属の音速よりも速い)を試料に平行に設置することによって、爆発圧着が起こらない条件を作っている。本方法の目的は、Al板というバルク体に粉末粒子を打ち込んでAl板の表面近傍を改質することである。ダイヤモンドは、熱特性に優れた物質であるので、それを金属と複合化させることにより、熱特性の向上も期待出来る。本方法とは異なるが、銅-ダイヤモンド複合材料で熱伝導率の大幅な向上の報告もある<sup>14)</sup>。この方法の利点は、衝撃波による粉末固化のように、粉末の混合

や粉末を充填する容器の製造を省略することができ、実験装置がいたって簡単であり、理論的には実験の規模を大きくするだけで大型の試料も製造出来るという点である。本章では、実験と各種試験を行ったので、その結果について報告する。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 実験装置

Fig. 5.1 に本研究で使用した実験装置の概略図を示す。実験は水中で行われ、爆薬の爆発の際に発生する衝撃波を水中衝撃波に変換し、試料に負荷する仕組みになっている。爆薬は旭化成ケミカルズ製 SEP (爆速: 6970m/s、密度: 1310kg/m<sup>3</sup>) を 5 ミリ厚に成形し、PMMA 板に貼り付けた。試料は、爆薬から距離 D を設け鉄製アンビル上に設置された。この距離 D を変化させることによって、試料に負荷される圧力のコントロールが可能となる。試料は 2 枚の Al 板 (A1050, 1.5mm thickness) とダイヤモンド粉末、防水目的と 2 枚の Al の間隙を保つ目的のシリコンテープ (0.5mm thickness) によって構成されている。本方法において、Al ダイヤモンドの複合材料が得られる過程を Fig. 5.2 で説明する。シリコンテープには上述したように、0.5mm の厚みをもっているため、両板の間隙は 0.5mm となる (Fig. 5.2 (a))、衝撃波を負荷されると、Flyer plate は急激に加速されダイヤモンド粉末と Base plate に激しく衝突する (Fig. 5.2 (b))。その際、衝突が起こっている箇所は、高温・高圧となるので、Al は塑性流動をおこしながらダイヤモンドを Al 内部へ取り込んで行く。本方法では、爆発圧着の条件を満たさないため、両板は接合する事無く回収される (Fig. 5.2 (c))。回収された量板の表面層には、Al ダイヤモンド複合層が形成される。

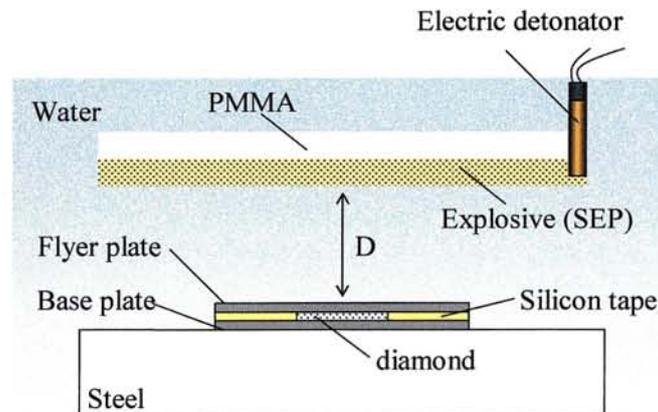


Figure 5.1 実験装置概略

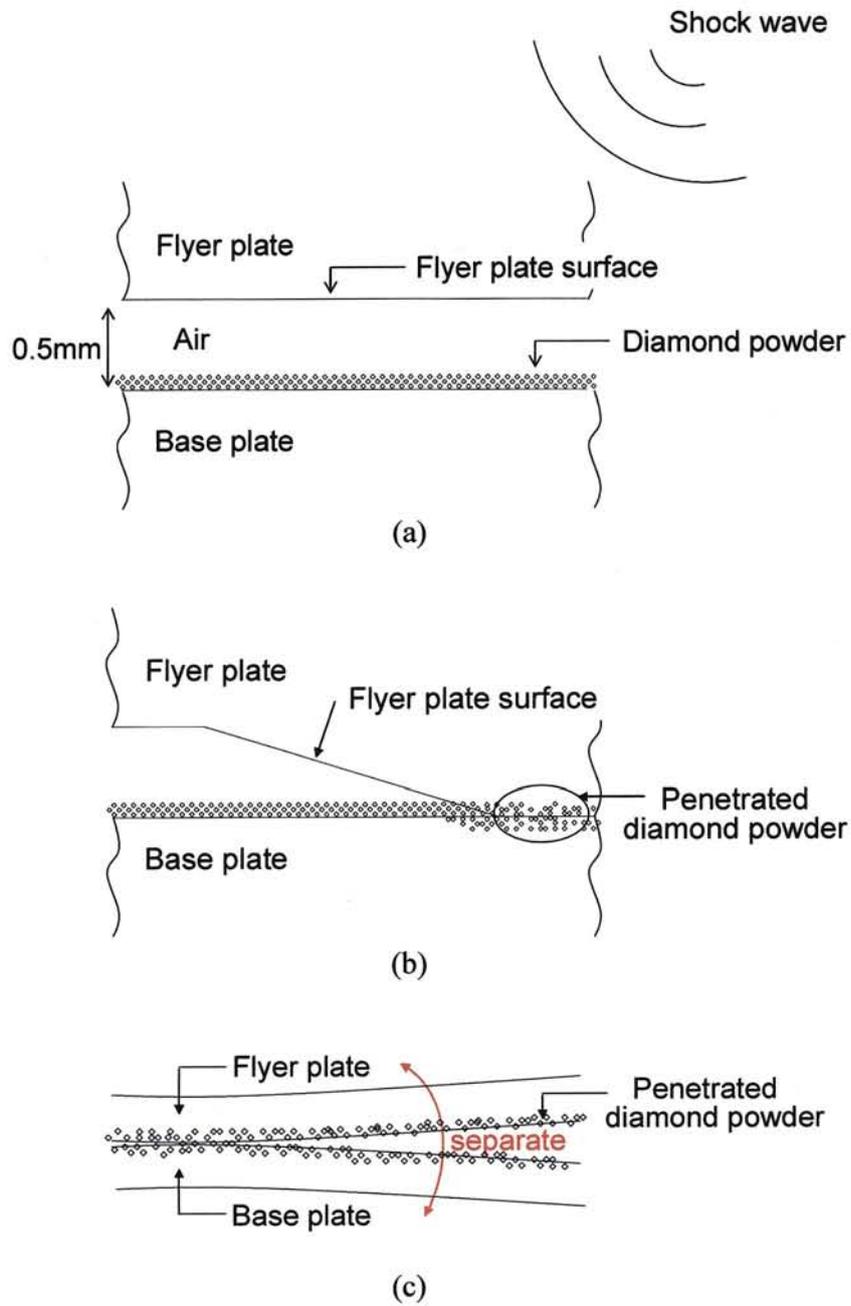
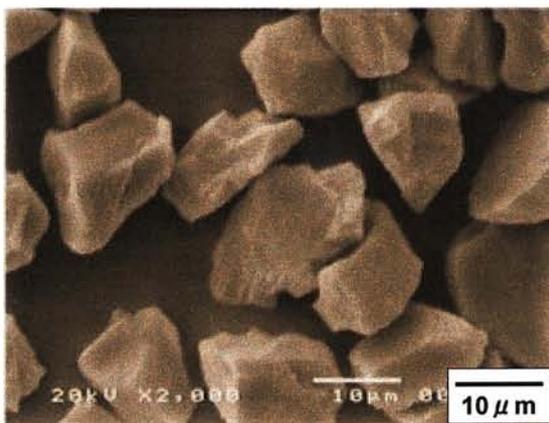


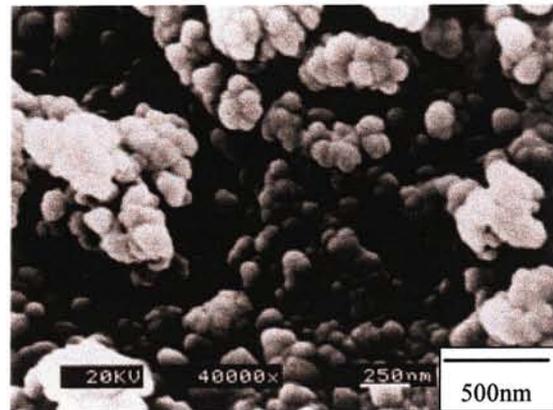
Figure 5.2 複合材料製造過程

## 5.2.2 使用粉末

本研究に使用したダイヤモンド粉末のSEM写真をFig. 5.3に示す。Fig. 5.3(a)には、主に研磨用に使用される米国 Engis 社製他結晶ダイヤモンド（平均粒径  $15\mu\text{m}$ ）を示しており、Fig. 5.3(b)は、中国製ナノサイズのダイヤモンドである。マイクロダイヤモンドは、シャープなエッジを持っているのに対し、ナノダイヤモンドは球状の凝集体であることが分かる。



(a) マイクロダイヤモンド



(b) ナノダイヤモンド

Figure 5.3 ダイヤモンド粒子 SEM 像

### 5.2.3 実験条件

実験条件の詳細を Table 5.1 に示す。ダイヤモンドを設置した面積は 30mm x 30mm としている。

Table 5.1 実験条件

No.	Flyer plate	Base plate	Powder (g)	D (mm)
1	JIS-A1050	JIS-A1050	Micro diamond (0.32)	10
2	JIS-A1050	JIS-A1050	Micro diamond (0.32)	20
3	JIS-A1050	JIS-A1050	Micro diamond (0.32)	30
4	JIS-A1050	JIS-A1050	Nano diamond (0.32)	10
5	JIS-AZ31	JIS-AZ31	Micro diamond (0.32)	10

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 試料写真

実験後回収された試料 (Flyer plate) の外観写真を Fig. 5.4 に示す。マイクロダイヤモンドを使用した実験では、Al 表面にダイヤモンド粒子が存在することが確認出来るが、ナノダイヤモンドを使用した実験では、ダイヤモンドの存在を肉眼では確認出来ない。マイクロダイヤモンドを使用した実験 No.3 の試料について、表面の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 5.5 に示す。Al の表面に隙間無くエッジのあるダイヤモンドが埋まり込んでいる様子が分かる。

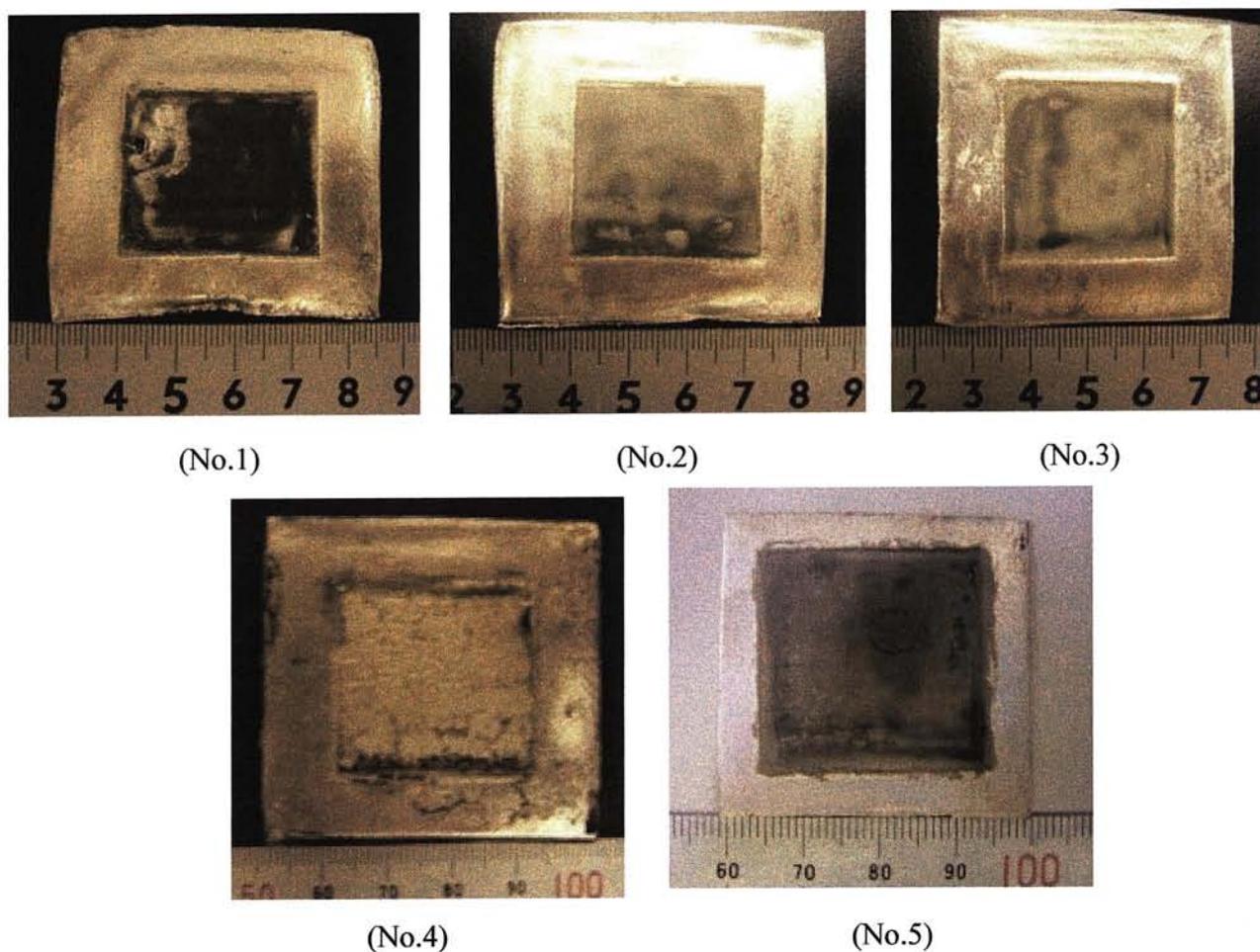


Figure 5.4 試料表面外観写真



Figure 5.5 試料表面 (No.3) SEM 写真

試料を Fig. 5.6 のように切断し、その断面をダイヤモンドの砥粒を使用せずに研磨した。Fig. 5.7 に実験 No. 3 で回収された Flyer plate の表面近傍の断面顕微鏡写真を示す。黒く見える点は、Al の内部へ打ち込まれたダイヤモンド粒子である。Fig. 5.8 は、同試料の断面全体を示している。同様に黒い点は打ち込まれたダイヤモンド粒子を示すが、ダイヤモンド粒子の打ち込みが始まる表面からの距離が増すにつれて、内部へ打ち込まれるダイヤモンド粒子の数は減少している様子が分かる。200 $\mu\text{m}$  までの深さには、Al 中に多くのダイヤモンド粒子が存在し良好な複合材料となっている。Fig. 5.9 には、Al に対するダイヤモンドの体積含有率を示す。Base plate に関する同様の調査も行い、表面近傍にダイヤモンド粒子の打ち込みを確認したが、Flyer plate と比較するとダイヤモンド粒子の打ち込み量は少なかった。実験 No. 5 で回収された試料の断面顕微鏡写真を Fig. 5.10 に示すが、AZ31 表面にダイヤモンドが圧搾されただけで、母材内部への打ち込みは確認されなかった。ナノダイヤモンドを使用した実験 No. 4 試料に関しては、ダイヤモンド粒子が非常に微小であることから断面観察は行っていない。

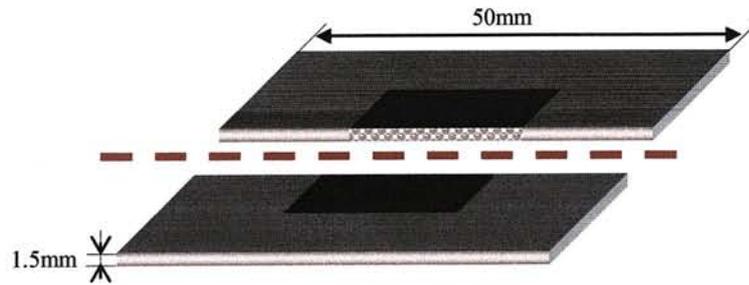


Figure 5.6 試料切断方向

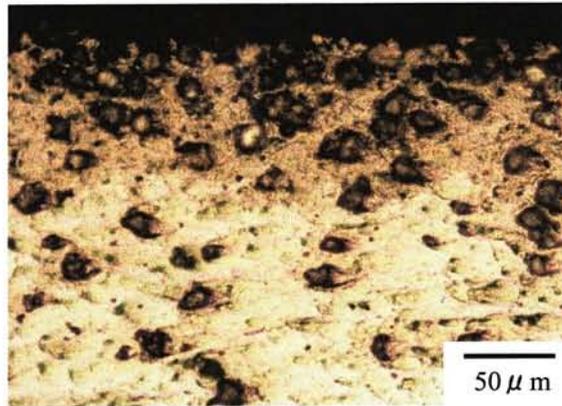


Figure 5.7 断面顕微鏡写真 [表面近傍 (No.3)]



Figure 5.8 断面顕微鏡写真 [全体(No.3)]

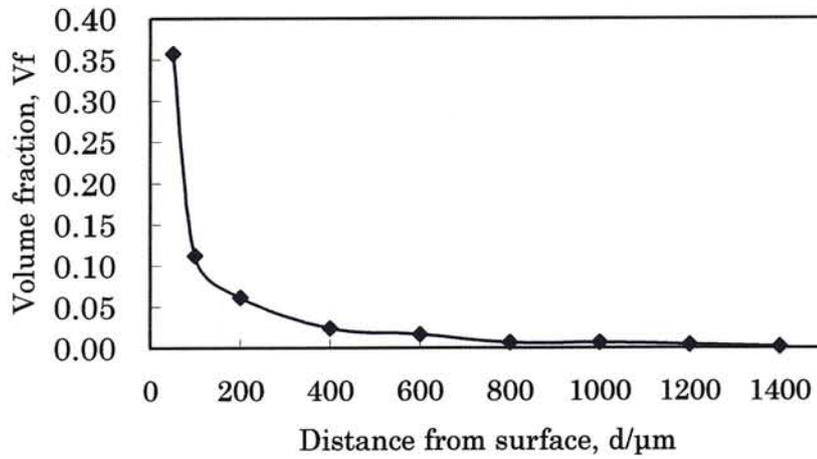


Figure 5.9 深さに対するダイヤモンドの体積含有率

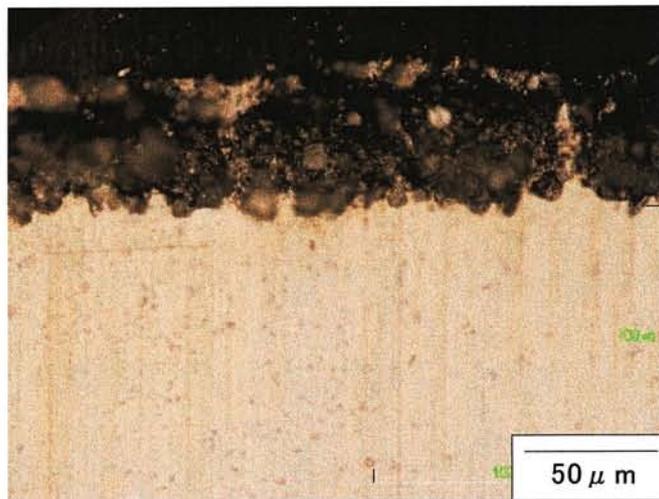


Figure 5.10 断面顕微鏡写真 [表面近傍 (No.5) ]

### 5.3.2 X線回折

ダイヤモンドは、比較的低い温度（700℃付近）でグラファイト化が始まる物質である。本研究では、Flyer plate の激しい衝突により、急激な温度・圧力の上昇が起こるため、ダイヤモンドの相転換及び母材金属との化合物の生成の可能性がある。

特に Al は  $AlC_3$  のような炭化物を生成しやすい。ダイヤモンドの相転換及び化合物の有無を調査するために、実験 No.1, 4, 5 の試料表面の粉末 X 線回折を行った。その結果を Fig. 5.11 に示す。実験 No. 1, 5 の試料からは金属間化合物のピーク及びグラファイトのピークは確認されず、母材のピークとダイヤモンドのピークが確認された。実験 No. 4 の試料の表面は、上述したように肉眼ではダイヤモンドを確認できていなかった。X 線回折結果も同様に、Al のピークだけで、ダイヤモンドのピークは確認できなかった。使用したナノダイヤモンドは微小かつ球状で凝集体の形であるため圧縮されやすい。そのため、Flyer plate の衝突の際、両板から圧縮されるだけで、内部への打ち込みは行われなかったものとする。

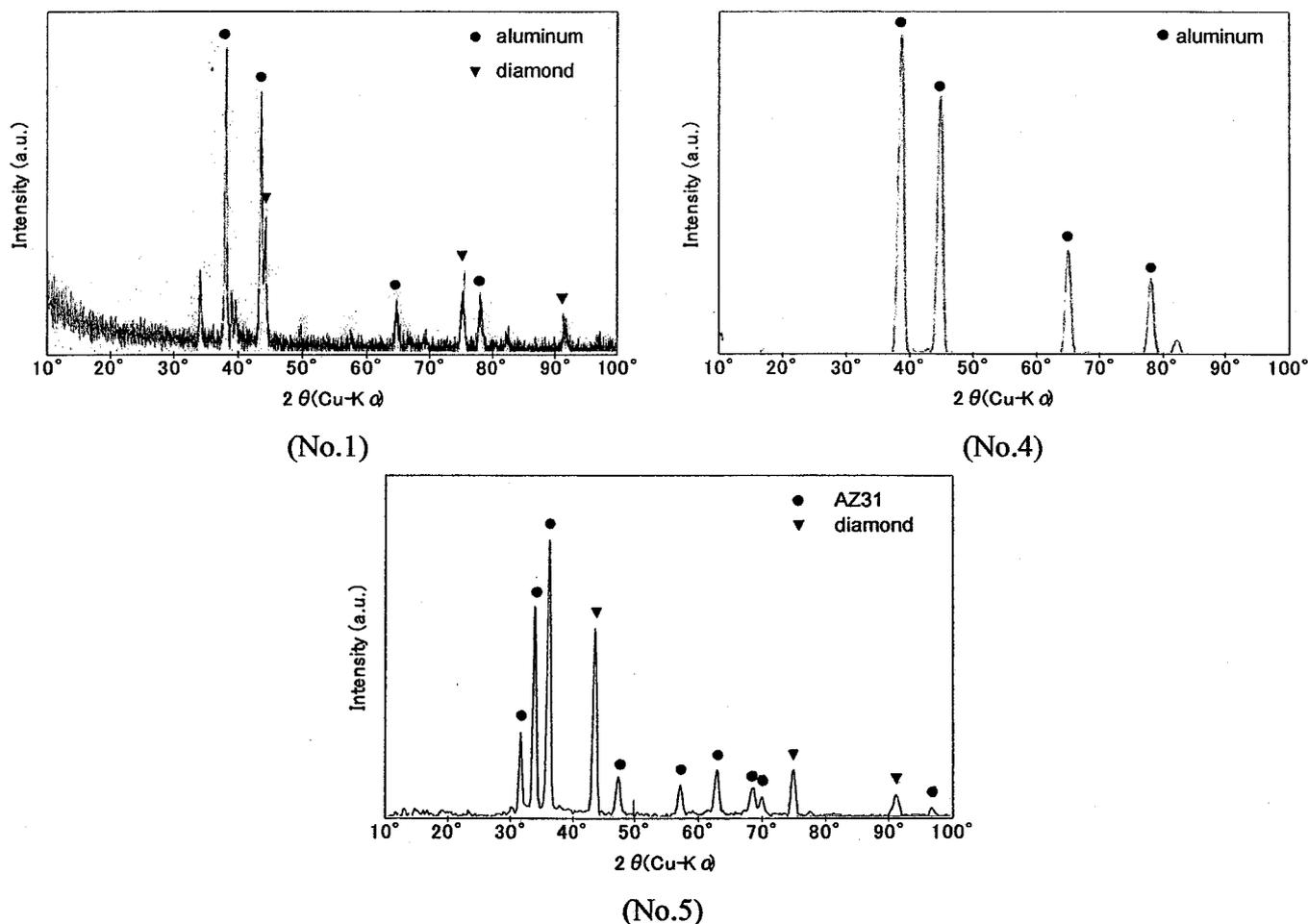


Figure 5.11 試料表面の X 線回折結果 (Cu-K $\alpha$ )

### 5.3.3 磨耗試験

回収された実験 No. 3, 5 試料は、RHESCA 社製フリクションプレーヤー (FPR-2000 型) を使用し、磨耗試験が行われた。試験は、ステンレス製ボールに荷重をかけて試料表面に押し付け、試料を回転し削れる量を測ることで評価した。試験条件の詳細と結果を、Table 5.2 に示す。今回の試験条件において、回収された各種試料は、高い磨耗特性の向上を示した。

Table 5.2 磨耗試験条件及び結果

Sample	Load (g)	Revolutions per minute (rpm)	Radius (mm)	Measurement distance (km)	Mass shrinkage (mg)
JIS-A1050	30	382	2.5	1	1.4
No.3	30	382	2.5	1	0.2
AZ31	30	382	2.5	1	1.8
No.5	30	382	2.5	1	0.1

### 5.3.4 熱測定

実験 No.3 で回収された試料の熱測定を行った。Fig. 5.12 のように試料と熱伝対を設置し、3箇所 (□ダイヤモンド粒子が埋まり込んでいる箇所、□未処理箇所、□試料裏側) の温度を測定した。□の試料裏側の温度は、裏側前面の温度とした。測定の結果を、Fig. 5.13 に示す。ダイヤモンド粒子が打ち込まれている箇所の温度は、Al だけの箇所よりも温度が高く、測定の結果、Al に対して 1.3 倍の熱伝導率の向上を示した。

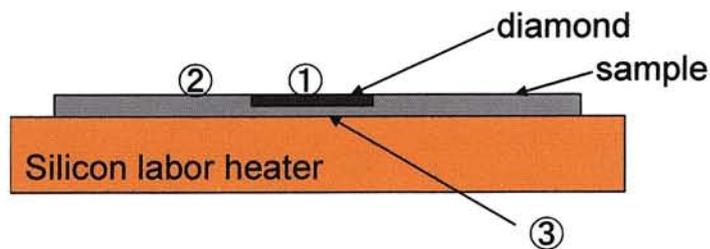


Figure 5.12 温度測定装置概略

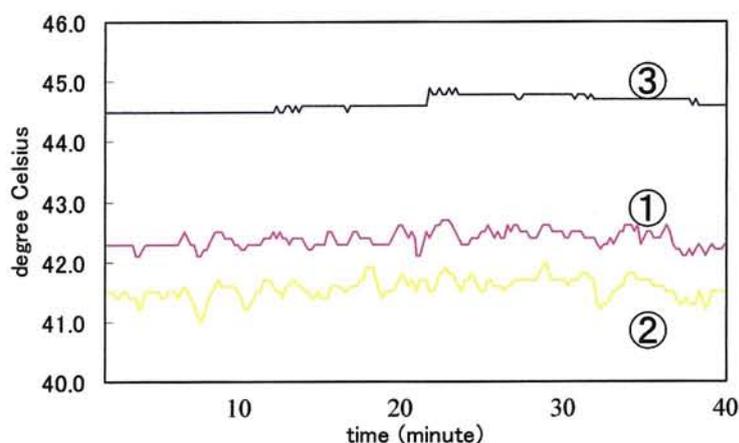


Figure 5.13 温度測定結果

### 5.3.5 酸処理によるダイヤモンド粒子の取り出し

実験前後の AlFlyer plate の重量を測定し、ダイヤモンドの打ち込み量の測定を試みたが、回収された試料の一部には衝撃によってダメージを受けた個所や溶融した箇所があり、比較検証出来る良好なデータは得られなかったため、王水を使用し母材 Al を溶かし、ダイヤモンドの抽出を試みた。その結果を Table 5.3 に示す。爆薬と試料との距離 D に関係なく約 60mg のダイヤモンドを回収した。回収した粒子の SEM 写真を Fig. 5.14 に示す。ダイヤモンド粒子には、酸処理による残留物が付着している様子が確認出来る。また、Fig. 5.3 (a) では、鋭いエッジのあるダイヤモンド粒子を確認したが、回収された粒子には鋭いエッジは確認されなかった。

Table 5.3 酸処理によるダイヤモンド粒子抽出結果

D (mm)	Mass of Al plate before processing $m_b$ (mg)	after processing $m_a$ (mg)	$m_a - m_b$ (mg)	Mass of diamond recovered by dissolution (mg)
10	10098.1	10115.8	17.7	55
20	10055.5	10080.7	25.2	60
30	10089.6	10094.2	4.6	61

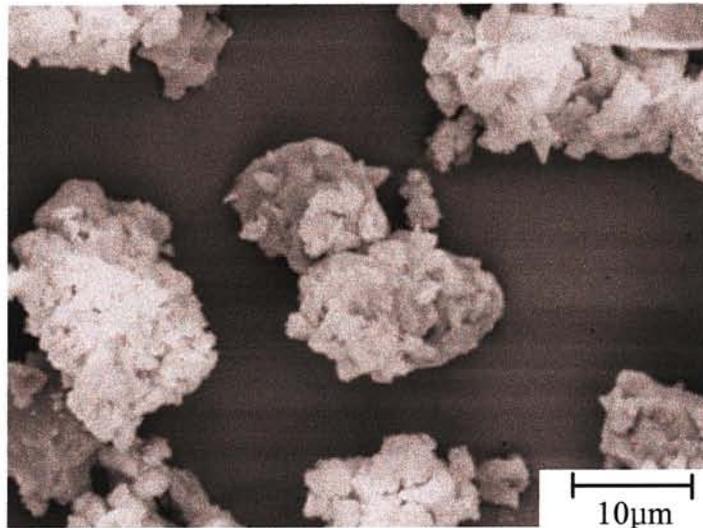


Figure 5.14 酸処理後回収されたダイヤモンド粒子

### 5.3.6 光学観測による水中衝撃波の観測と圧力測定

試料に負荷される水中衝撃波の観測とその圧力を求めるために、光学観測が行われた。観測用装置の概略を Fig. 5.15 に示す。使用された爆薬の寸法は、長さ：140mm、幅：50mm、厚さ：5mm とした。高速度ビデオカメラ（HPV-1:株式会社島津製作所製）のトリガー及び、キセノンフラッシュライトの立ち上がり時間調整のために、導爆線（旭化成ケミカルズ株式会社製、爆速：7000m/s）を設置し、6号電気雷管により起爆を行った。発生する水中衝撃波は、シャドウグラフ法により高速度ビデオカメラを用いて観察された。その配置を Fig. 5.16 に示す。

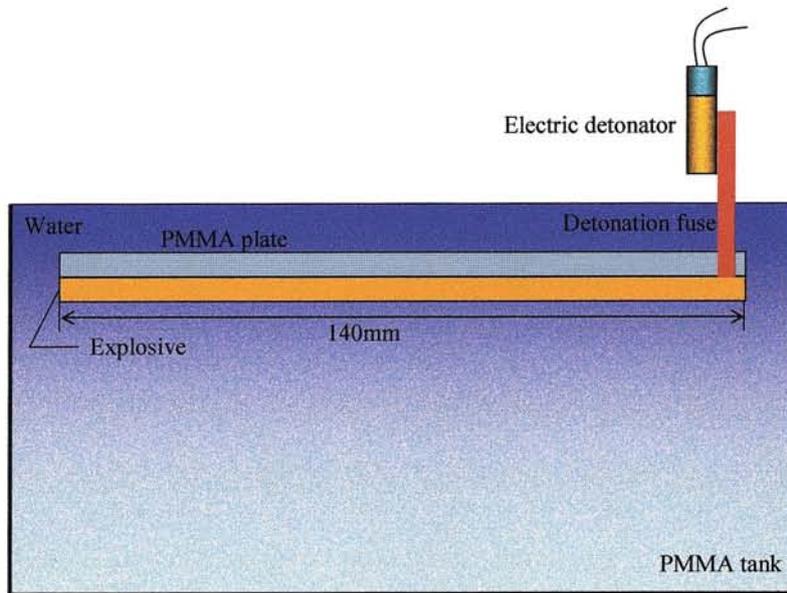
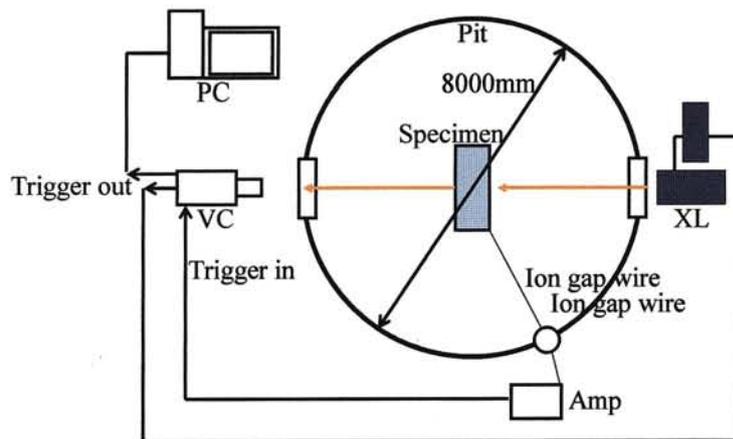


Figure 5.15 実験装置概略



PC: Image Processing software  
 VC: SIMAZU (High-Speed Video Camera)  
 XL: Xenon Flash Light

Figure 5.16 シャドウグラフ法による装置配置

撮影された水中衝撃波写真を Fig. 5.17 に示す。写真右方向から主爆薬 SEP は爆轟して行き、直ちに水中衝撃波となり伝播していく様子が分かる。今回写真下方向へ移動する水中衝撃波成分より爆薬からの距離に対する圧力を求めたので、その結果

を Fig. 5.18 に示す。

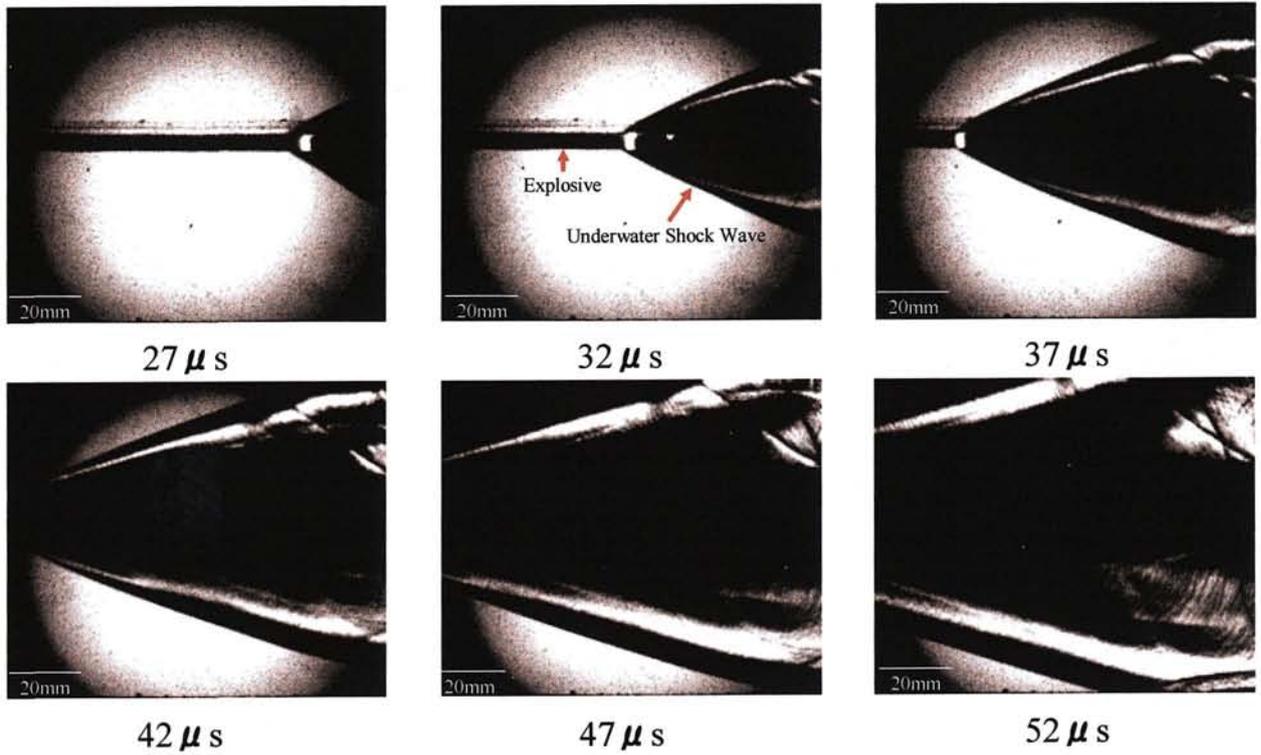


Figure 5.17 水中衝撃波写真

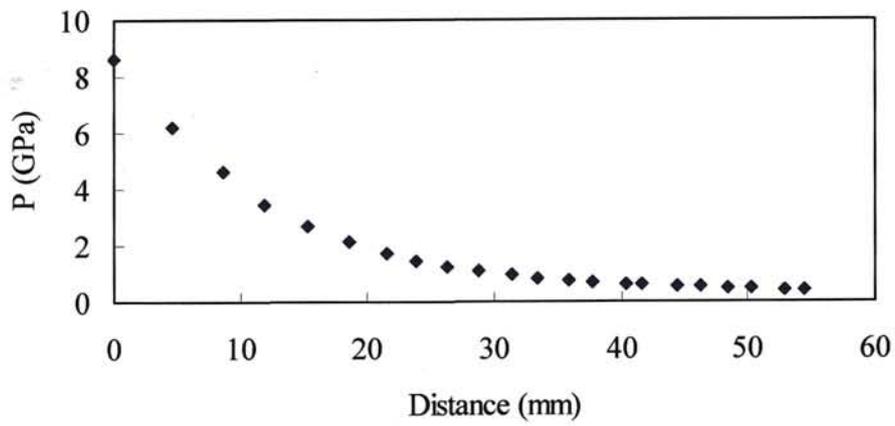


Figure 5.18 爆薬からの距離に対する水中衝撃波圧力

### 5.3.7 数値解析

どのようにしてダイヤモンド粒子の打ち込みが行われているかを明らかにするために、簡易的な数値解析モデルを作成し、汎用解析ソフト Ls-Dyna3D を使用して数値解析を行った。作成したモデルを Fig. 5.19 に示す。モデルは、解析時間の短縮のため二次元で作成され、Flyer plate、ダイヤモンド粒子(diamond)、Base plate によって構成されている。今回、粒子の個数を 1~3 としている。実際には、ダイヤモンド粒子の配列は非常に複雑であるが、ダイヤモンド粒子は幾層にも積み重なって構成されており、最も単純な構成としてこのモデルを作成した。水中衝撃波を利用した爆発圧着実験により、距離  $D=30\text{mm}$  とした時の、板厚  $1.5\text{mm}$  の Al 板の飛翔速度は約  $500\text{m/s}$  であるので、初期条件として Flyer plate に  $500\text{m/s}$  の図の下方方向への速度を与えた。

Al の大変形が予想されるため、Al は SPH 法によって計算されている。ダイヤモンド粒子は、Lagrange 法を用い剛体として計算された。状態方程式には Mie-Grunisen 状態方程式を使用した。

解析の結果を Fig. 5.20 に示す。3つのモデルの何れも、Flyer plate がダイヤモンド粒子と衝突すると激しく塑性変形し、一部は飛び散るような変形を示しながら、ダイヤモンド粒子の周囲を覆っていく様子が確認された。興味深いことは、Base plate よりも Flyer plate の方へのダイヤモンド粒子の打ち込まれる割合が多いということである。3つの粒子を用いた解析では、Flyer plate とダイヤモンド粒子の衝突が起こると、下方にあるダイヤモンド粒子が上方のダイヤモンド粒子を Flyer plate 側へ押し込むような作用をなしていた。その結果、Flyer plate 側への打ち込み量の増加となった。この結果は実際の実験結果とも合致している。実際の実験では、設置したダイヤモンドの層の厚みは  $400\mu\text{m}$  以上となっており、そのダイヤモンドは、Flyer plate 及び Base plate へ打ち込まれるか、両板の間で圧縮されてそのまま留まるかの何れかに分けられる。今回、表面近傍の  $200\mu\text{m}$  深さまでは良好な複合層が得られていることから、打ち込みの深さは、設置するダイヤモンドの層の厚みに関係し

ていると考察出来る。また、解析では、AIの一部が飛び散るような様子が見られた。実験前後で試料の重量の変化は、この AI の破片が母材から離れることが原因とも考えられる。

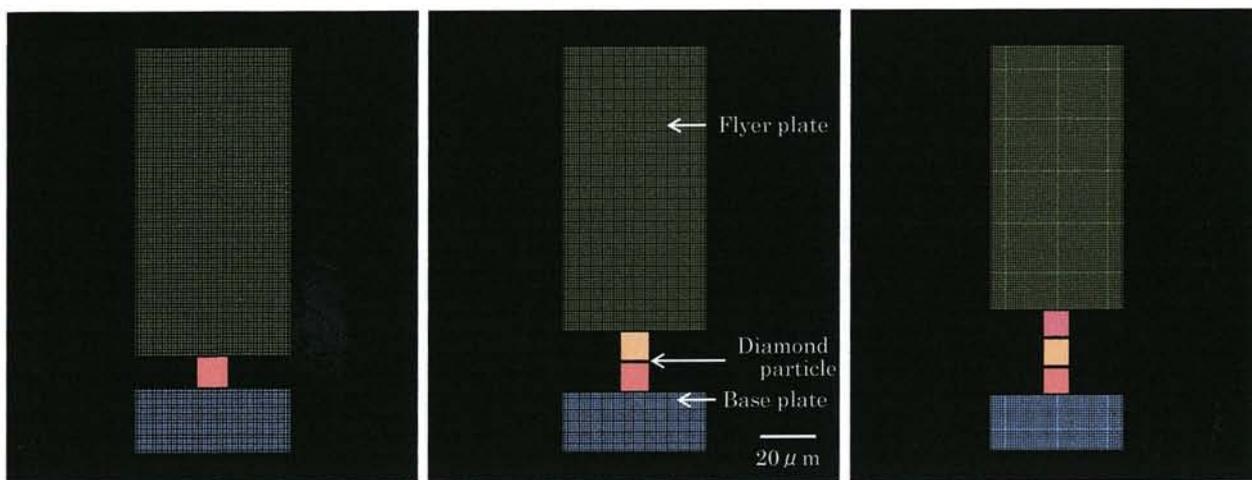


Figure 5.19 簡易解析モデル

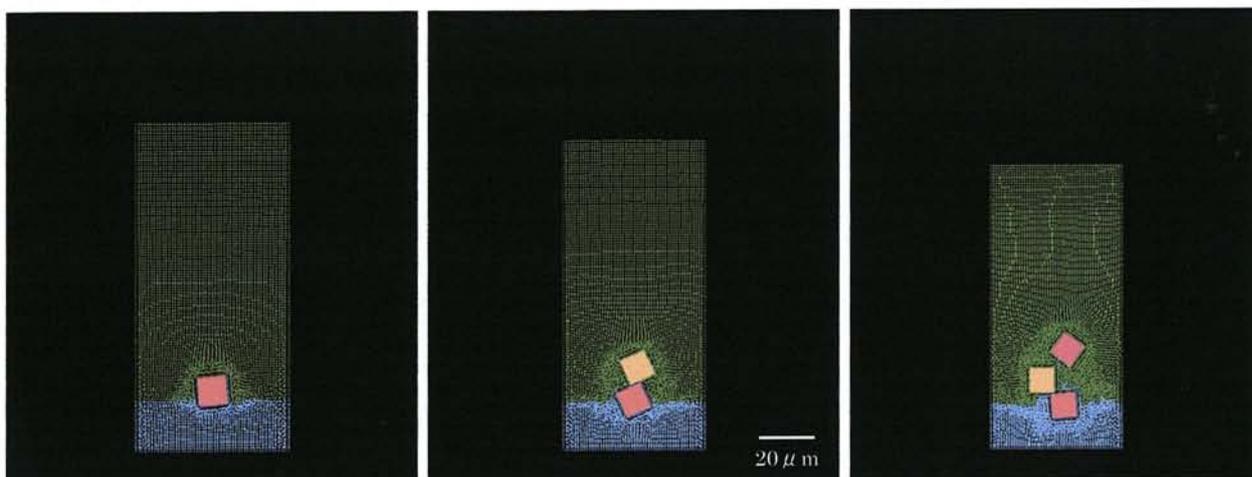


Figure 5.20 解析結果

#### 5.4 参考文献

##### ダイヤモンド合成

- 1) J.B. Donnet, E. Fousson, T.K. Wang, M. Samirant, C. Baras, M. Pontier Johnson, Dynamic synthesis of ダイヤモンドs, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 42, No. 4, pp. 486–489 (2006)
- 2) N. V. Kozyrev, S. V. Sysolyatin, G. V. Sakovich, Synthesis of Ultrafine ダイヤモンドs from Alloys of TNT with Polycyclic Nitramines, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 42, No. 4, pp. 486–489 (2006)
- 3) Faming Zhang, Jun Shen, Jianfei Sun, D.G. McCartney, Direct synthesis of ダイヤモンド from low purity carbon nanotubes, *Letters to the Editor / Carbon* 44, pp. 3113–3148 (2006)
- 4) A.G. Mamalis, I.N. Vottea, D.E. Manolakos, On the modelling of the compaction mechanism of shock compacted powders, *Journal of Materials Processing Technology*, 108, pp.165-178 (2001)
- 5) F.D.S. Marquis, A. Mahajan, A.G. Mamalis, Shock synthesis and densification of tungsten based heavy alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 161, pp.113–120 (2005)
- 6) Kakoli Dasa, Yogendra M. Gupta, Amit Bandyopadhyay, Titanium silicide (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) synthesis under shock loading, *Materials Science and Engineering, A* 426, pp. 147–156 (2006)
- 7) A.A. Akbari Mousavia, S.T.S. Al-Hassanib, Numerical and experimental studies of the mechanism of the wavy interface formations in explosive/impact welding, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53, pp.2501–2528 (2005)
- 8) P. Manikandan, K. Hokamoto, M. Fujita, K. Raghukandan, R. Tomoshige, Control of energetic conditions by employing interlayer of different thickness for explosive welding of titanium/304 stainless steel, *Journal of Materials Processing Technology* (2007)
- 9) F. Grignon, D. Benson, K.S. Vecchio, M.A. Meyers, Explosive welding of aluminum to aluminum:analysis, computations and experiments, *International Journal of Impact*

Engineering 30 pp.1333–1351 (2004)

10) V.I.Zel'dovich, I.V.Khomskaya, N.Yu.Frolova, A.E.Kheifets, S.M.Usherenko, O.A.Dybov, Structural changes in Iron-Nickel alloys under the action of a flux of high-speed powder particles: □effects of ultradeep penetration, *The physics of metals and metallograpy*, 93, 5, pp.476–483 (2002)

11) K. Hokamoto, M. Fujita, H. Shimokawa, H. Okugawa, A new method for explosive welding of Al:ZrO<sub>2</sub> joint using regulated underwater shock wave, *Journal of Materials Processing Technology*, 85, pp.175–179 (1999)

12) M. Gerland, H.N. Presles, J.P. Guin, D. Bertheau, Explosive cladding of a thin Ni-film to an aluminium alloy, *Materials Science and Engineering*, A280, pp.311–319 (2000)

13) S.Tanaka, K.Hokamoto, S.Itoh, Analysis of particle penetration into aluminum plate using underwater shock wave, *Proceedings of 15th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter* (2007)

14) T. Schubert, L.Ciupinski, W. Zielinski, A.Michalski, T.Weibgarber, B.Kieback, Interfacial characterization of Cu/ダイヤモンド composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications, *Scripta Materialia*, 58, pp.263–266 (2008)

## 第6章 総括

### 6.1 まとめ

第3章では、円筒圧搾法を用い、比較的低い作用圧力でのダイヤモンドの合成実験を行った。使用した爆薬は、トンネル発破等に用いられる一般的な含水爆薬で、出発原料となる炭素源は、リンゴの搾りかすから焼成したリンゴウッドセラミックスである。今回実験に用いたリンゴウッドセラミックスは、焼成温度が800, 1200, 3000°Cの3種類である。爆薬から得られる圧力は低いため、衝撃負荷時の炭素源への圧力の上昇とヒートシンクの目的で、電解鉄粉を触媒に用いた。リンゴウッドセラミックスと電解鉄粉混合粉末に、どの程度の圧力が作用しているかを求めるために、混合粉体の Hugoniot 関係係数を求めた。円筒圧搾法では、円筒の中心軸に向かって衝撃波が収束していくため、中心軸は非常に高圧場となる。圧力が高くなると衝撃波速度も高くなり、中心軸に発生する衝撃波速度は、周囲に設置している爆薬の爆速と等しくなる。爆薬の爆速は既知であり、混合粉体の Hugoniot 関係から中心軸には10GPa程度の圧力が作用する計算となった。実験後回収された試料粉末は、酸処理によって電解鉄粉が除去され、粉末X回折装置によりダイヤモンドのピークの確認を行った。800, 1200°Cで焼成された粉末の結晶性は非常に悪く、ダイヤモンドのピークを確認することは出来なかったが、3000°Cの試料では、ダイヤモンドの第1ピークを確認した。しかしながら、グラフアイトからダイヤモンドへの転換率は低く、強度から推測して数%であると考えられる。ダイヤモンドの合成には、結晶性の高い出発原料及び高圧力の負荷が最も重要な要因であると考えられる。

第4章では、飛翔管と中心棒（ステンレス）を用いた円筒圧搾によって、1mm厚のWC層をステンレス棒表面に形成する実験を行った。ステンレス上に創製されたWCが、高い機械的特性を有するには200 $\mu$ m程度の厚みがあれば十分であるとされている。しかしながら、WCの薄い（5mm以下）板もしくはパイプの製造は現状では不可能である。WCの硬度と融点は非常に高いため、衝撃負荷時におけるWC粒子の表面層の溶融には、30GPa程度の圧力が必要となる。金属の高速衝突によって発生する衝撃圧力を利用すれば、爆薬から金属へ直接伝播する衝撃圧力よりも高い圧力を得ることが出来る。また、円筒軸にステンレス棒を挿入することで、粉末に伝播する複雑な衝撃波を無くすことも出来る。今回の実験では、飛翔管を用いる方法とそうでない方法の2種類を行った。飛翔管を用いない実験によって回収された試料には、多くの空孔とクラックが発生し、その硬度も低い値を示した。飛翔管を用いた実験では、割れがなく、空孔の割合の少ない良好な断面を有する試料を回収した。硬度値は、焼結製品の1400Hvよりも200Hv低い値となった。この試料に対して、アルゴンガス中にて熱処理を行った。その後、硬度測定を行った結果、焼結製品よりも高い硬度値を示した。

第5章では、金属板にダイヤモンド粒子を打ち込み金属表面近傍にダイヤモンドとの複合層の形成を試みた。使用した金属には、純アルミニウム系1050材とマグネシウム合金のAZ31を用いた。ダイヤモンドには、主に研磨剤として使用される

角ばったエッジを有するマイクロサイズのダイヤモンドと、球状の凝集体の形で存在するナノダイヤモンドの二つを使用した。実験装置は、2枚の金属板の間にダイヤモンド粉末を充填し、そこに水中衝撃波を負荷するもので、金属板とダイヤモンドの衝突により複合材料を得ようとする目的のものである。アルミニウムとダイヤモンドを使用した実験によって回収された試料の断面観察の結果、多くのダイヤモンド粒子が200 $\mu\text{m}$ の深さまで打ち込まれている様子が確認された。ナノダイヤモンド及びAZ31材を使用した実験では、ダイヤモンドの金属内部への打ち込みは確認されなかった。汎用解析ソフトLs-Dyna 3Dによって、SPH法を用いた数値解析を行った結果、ダイヤモンド粒子がアルミニウム中に打ち込まれるメカニズムが明らかになった。また、解析結果は、実験結果と一致する点も確認された。また、回収された複合材料の、熱特性及び磨耗特性の改善も確認された。

## 6.2 謝辞

私は、熊本大学工学部知能生産システム工学科に入学し、同大学大学院自然科学研究科博士前期課程1年次に熊本大学工学部技術部に技術職員として採用されました。その後も博士前期課程に籍を置くことを許され、更には同大学大学院自然科学研究科博士後期課程進学も許されました。技術部長の谷口功教授には、特例を許して頂き大変感謝しております。また、神澤龍市技術副部長、山本光治生産構造技術系総括及び同系の皆様にも御支援御助言を賜りまして厚く御礼申し上げます。

研究指導教員伊東繁教授には、有意義な研究テーマを授かり、また博士後期課程3年次にはオランダ王立研究所への研修の機会も授かりました。多くの経験の機会を賜りまして大変感謝しております。

研究指導教員外本和幸准教授には、学部4年次から博士後期課程にかけて常に有意義なご指導を賜り、時には堂々巡りをしている私の研究に道標を立てて頂きました。厚く御礼申し上げます。

衝撃・極限環境研究センター秋丸進助手には、特に安全に関する指導を賜りました。公私共に大きなインパクトを与えて頂きました。厚く御礼申し上げます。

衝撃プロセス工学研究室に在籍した、濱嶋英樹さん、森昭寿さん、大塚誠彦さん、小田明日香さん、パラベッサムマニカンダンさん、現在在籍しているグレゴリーケネディーさん、西圭次郎さん、B4,M1,M2の皆様のお陰で非常に楽しい学生生活を送ることが出来ました。ありがとうございました。

最後に、経済的な支援と精神的な支援を長年して頂いた両親と、心配と迷惑をかけた妻陽子に感謝致します。

平成21年3月25日 田中 茂