

分子間ポテンシャルモデルによる爆轟特性の研究 (第7報)

ホウ素またはフッ素を含む爆薬の爆轟特性

田 中 克 己*

ホウ素またはフッ素を含む爆薬の爆轟特性を KHT 式により検討した。その結果 HF, BF₃, B₂O₃, CF₄ 等の妥当な斥力係数が求められた。フッ素を含む爆薬は従来の爆薬の威力に比べて同程度もしくはそれ以下であった。ホウ素を含む爆薬は BHN 系のもでは BN(s) と水素ガスの生成により爆轟速度 10km/s 以上、爆轟圧力 500kbar 以上の高威力を有する事が予測された。

1. 緒 言

前報¹⁾⁻⁶⁾では CHNO 系爆薬を中心とした爆轟特性の計算結果について報告した。本報告ではフッ素又はホウ素を含む爆薬の爆轟特性を KHT (Kihara-Hikita-Tanaka) 式により解析した結果について述べる。

CHNO 系爆薬の爆発熱は概略 1500 cal/g 前後で爆轟温度は一般に 4000K 以下であった。気体爆轟理論

によれば爆轟速度は爆発熱 $4Q$ の平方根に比例し爆轟圧力や爆轟温度は $4Q$ に比例する。爆発熱を高める事により発破効果を大きくする事もできる。このような理由から高発熱爆薬が研究されてきた。

高発熱性爆薬としては燃料としてホウ素やアルミニウムを含むものや酸化剤としてフッ素を使用するものがある。このような爆薬をエキゾチック爆薬と呼ぶ事もある。Fig. 1 に JANAF の熱力学表より計算した酸

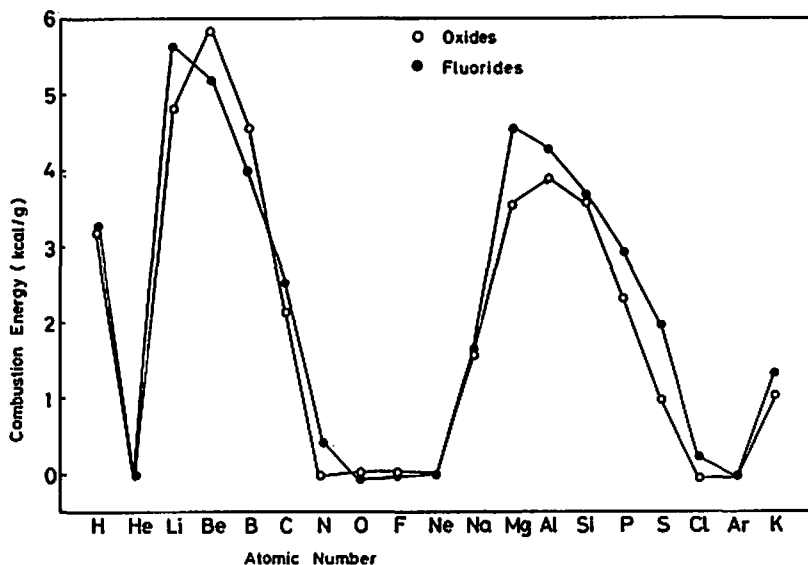


Fig. 1 Combustion energies of the elements.

昭和59年11月8日受理

*化学技術研究所 保安環境化学部
〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1
TEL 0298-54-4788

素とフッ素に対する各元素の単位質量あたりの燃焼熱量を原子番号の順にプロットしたものを示す。Fig. 1 からわかるようにフッ素は酸素に比べて同程度の発熱

Table 1 KHT constants for gaseous detonation products. λ (10^{12} cm⁹ erg)

	$\lambda^{3/9}$		$\lambda^{1/9}$
CF ₄	24.7	ClF	11.3
B ₂ O ₃	13.6	HF	3.8
HBO ₂	23.6	AlF ₃	21.4
BF ₃	14.9	AlF	21.4
		AlF ₂	21.4

量を与える。フッ素やホウ素を含む爆薬は価格性能比はよいとはいえないので発破等には不適當であるが従来の爆薬では実現できないような高温や高速飛翔体をつくる可能性を有しており爆轟研究上興味深いものである。ホウ素化合物はニトロメタン等の溶媒と混合して触媒に用いられる事もあるのでホウ素やフッ素を含む爆薬の特性を知る事は爆薬の開発や安全性の研究に対して有益であると考えられる。

2. 計算及び考察

フッ素を含む爆薬としては TFNA (Trifluorotrini-

Table 2 Detonation properties of CHNOF explosives.

BKW(M) ; BKW results by Mader⁷⁾.

BKW(T) ; BKW results by Tanaka using the equation of state of soft solid carbon³⁾.

ρ (g/cm³), ΔH_f (kcal/mole), D(m/s), P(kbar), T(K), $\gamma = \rho D^2/P - 1$

Explosive	C-J Param.	Expt'l	KHT	BKW(M) RDX Param.	BKW(T) RDX Param.
CHNOF					
FEFO, Fluoro-Dinitrile formal	D	7500	7363		
$\rho = 1.59$	P	250	219		
$\Delta H_f = -178$	T		3810		
	γ	2.58	2.93		
TFNA, Trifluoro-Trinitro-azahexane	D	7400	7331	7569	7530
$\rho = 1.692$	P	249	230	242	250
$\Delta H_f = -158$	T		3356	2204	2473
	γ	2.72	2.96	3.01	2.83
TFENA, Trifluoroethyl-nitramine	D	6650	6261	6491	6529
$\rho = 1.523$	P	174	151	162	167
$\Delta H_f = -152$	T		3022	1827	2022
	γ	2.87	2.97	2.95	2.88
TFTF, Trifluoro-trinitro-benzene	D	7000	7011	7049	6993
$\rho = 1.80$	P		220	224	228
$\Delta H_f = -114$	T		3816	2906	3179
	γ		3.02	2.98	2.86
TFET, Trinitrophenyl-Trifluoroethylnitramine	D	7400	7397	7500	7424
$\rho = 1.786$	P		252	252	257
$\Delta H_f = -112$	T		3798	2611	2906
	γ		2.88	2.98	2.83
PF, Fluorotrinitrobenzene nitramine	D	7500	7493	7612	7490
$\rho = 1.83$	P		266	268	271
$\Delta H_f = -36$	T		3915	2829	3142
	γ		2.86	2.95	2.80
DFTNB, Difluoro-trinitro-benzene	D	7800	7389	7450	7361
$\rho = 1.851$	P		257	257	261
$\Delta H_f = -75$	T		3892	2801	3096
	γ		2.93	3.00	2.84
LX-04, 85/15 HMX/Viton	D	8530	8616	8698	8633
$\rho = 1.865$	P		347	348	363
$\Delta H_f = -2.38/100$ g	T		3668	2218	2715
	γ		2.99	3.06	2.83

troaahexave) や 1, 2 DP (1, 2-lis (difluoramino) propane) のような化合爆薬とテフロンや Viton といった結合剤を含む混合爆薬がある。ホウ素を含む爆薬はホウ化炭化水素とヒドラジンまたはテトラニトロメタンの混合物である。

ここではこれらの爆轟特性を CHNO 系爆薬の爆轟生成物に更に AlF_3 , BF_3 , CF_4 , ClF , F_2 , HF , B_2O_3 , HBO_2 , BN (s) を仮定して計算した。これらの Hugoniot の実測値はほとんどないので斥力係数は経験則より決定した。(Table 1) ここで用いた経験則の詳細は総論で別途述べる予定であるが Fickett⁷⁾ が使用した幾何学的コポリウム論による分子占有体積と KHT の斥力係数 λ との相関より得られるものである。但し HF の斥力係数 λ は CHNOF 系爆薬の爆轟特性値にできるだけ近い値を与えるものを選んだので経験則値の $7.235 \times 10^{12} \text{ erg cm}^3$ の約半分になった。

2.1 フッ素を含む爆薬

フッ素を含む爆薬の爆轟特性の計算結果と実験値⁷⁾ を Table 2 に示す。この場合フッ素は主として HF となる。Viton や Teflon のようなバインダーを加えた爆薬を除くと同一密度の RDX, HMX よりは爆轟速度や圧力は低い傾向にある事がわかる。爆発熱も 1300 cal/g またはそれ以下で RDX や HMX に比較して爆轟特性が特に優れているとは言えない。むしろ HF のような有毒な生成物が生ずるのは実用上は欠点になるかもしれない。

Table 2 には Mader の BKW による結果⁷⁾ (BKW (M) と表示) と我々が提案した固体炭素の状態式³⁾ と JANAF の熱力学表による BKW 値 (BKW (T) を併記した。BKW (M) と BKW (T) の C-J 爆轟速度及び圧力はほとんど同じであるが熱力学値の違い等により BKW (T) の爆轟温度の方が 200~300 K 程度高くなっている。これはフッ素爆薬に限らず JANAF をを使用した場合の一般的な傾向である。

Table 3 Detonation properties of a 1, 2 DP with experimental results⁸⁾.

Explosive	C-J Param.	Expt'l	KHT	BKW (M) RDX Param.
CHNF				
1, 2 Bis(difluoroamino)- propane	D	5960	5976	7213
$\rho = 1.256$	P	140	121	209
$\Delta H_f = 39.5$	T		4312	2905
	γ		2.70	2.12

Table 3 に Finger 等⁸⁾ の 1, 2 DP についての実験値と KHT による計算値の比較を示す。KHT の方が Mader の BKW よりよくあっている。1, 2 DP ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{F}_4$) のフッ素は主に HF となる。C-J 点から等エントロピー膨張する時のエネルギー放出量を相対体積に対しプロットすると Fig. 2 に示すようになる。点線は Finger 等⁸⁾ のシリンダーテストによるエネルギー測定より求められた Jones-Wilkins-Lee 式 (JWL) で KHT と比較的よく合っている。1, 2 DP の爆発熱は 1524 cal/g で Composition B より約 100 cal/g 程度高い。FEFO-Bis (2-fluoro-2, 2-dinitroethyl) formal-の JWL⁸⁾ と KHT の等エントロピー膨張曲線もよく一致した。また Mc Guire⁹⁾ 等が測定した 1, 2 DP の爆轟生成物の組成と KHT による計算値もよく一致した。したがって KHT に使用した HF の斥力係数値は妥当なものであると考えられる。

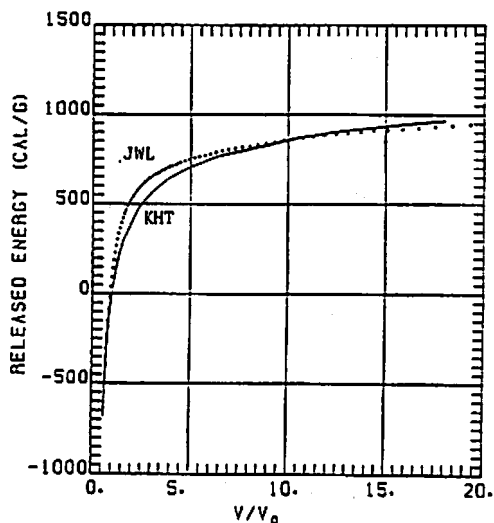


Fig. 2 1, 2 DP comparison of KHT with JWL⁸⁾ equation of state from cylinder test.

次に PFB (Bis と Tris (difluoramino) Perfluorobutane の混合物) についても計算した。PFB の爆轟特性は McGuire 等⁹⁾により測定されている。PFB 中のフッ素は主に CF_4 となる。PFB は液体爆薬で密度 1.64 g/cm^3 である。爆轟速度は実測値 4350 m/s に対し計算値 4562 m/s 、C—J 圧力 88.1 kbar となった。密度から考えると爆速が低いこれは爆轟ガスの発生量が RDX の半分程度と低い事による。McGuire 等が測定した PFB のシリンダーテストにおける銅管壁の運動エネルギーを Fig. 3 に示す。KHT 式より求めた等エントロピー膨張特性値を使用してシリンダーテストにおける銅管の運動エネルギーを計算する事ができる。計算結果は Fig. 3 に示したように実験結果とよく一致する。以上の事より CF_4 の斥力係数も妥当であると考えられる。

次に PFB 74.7 wt とアルミニウム 25.3% の混合物についての計算をした。この系も McGuire 等⁹⁾により爆轟特性値が測定されている。McGuire 等の実験で使用された PFB は揮発性が高くまたアルミニウムには酸化アルミニウムやステアリン酸等の不純物が混入しているので組成が若干あいまいであるが、密度 1.76 cm^3 で爆轟速度 4820 m/s の実験値が報告されている。これは PFB 単独の場合より明らかに高い速度である。PFB/Al 系でアルミニウムが反応すると考えるとアルミニウムは主として AlF_3 となる。この場合の KHT による計算値は爆轟速度 5273 m/s 、爆轟圧力 130 kbar となり実験値よりかなり高い爆速を与える。アルミニウムが反応しないと考えた場合の KHT の爆速は 4339 m/s で実験値よりかなり低い。McGuire 等のシリンダーテストによる銅管の運動エネルギーも同様で、アルミニウムが AlF_3 になると考えた場合よりは低く、一方アルミニウムが反応しないと考えた場合よりは明らかに高い運動エネルギーとなっている。(Fig. 3) そこでアルミニウムが AlF になる場合と AlF_2 になる場合についてそれぞれ計算をした。 AlF と AlF_2 の斥力係数は Table 1 に示したように同じである。爆轟速度の計算値は AlF の場合 4756 m/s と実測値に近づくが、 AlF_2 の場合は 5950 m/s の爆速を与えた実験値よりかなり高い爆速となる。 AlF_2 の斥力係数や実験で使用された組成が不明確であるため断定する事はできないが現状ではアルミニウムが爆轟波面において $\text{Al} \rightarrow \text{AlF} \rightarrow \text{AlF}_2 \rightarrow \text{AlF}_3$ のような反応経路をたどっていると考えたと都合がよい。

2.2 ホウ素を含む爆薬

ホウ素は Fig. 1 に示すようにアルミニウムと同程度の発熱量を与える。ホウ素やアルミニウムの窒素化合物は固体の BN で 2.4 kcal/g 、固体の AlN で 1.85 kcal

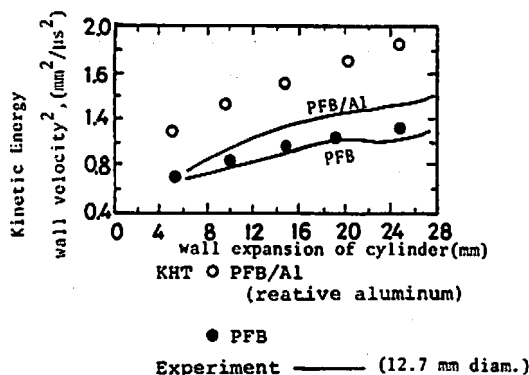


Fig. 3 Energy of PFB and PFB/Al by cylinder test. Solid and open circles are calculated from the C—J isentrope of KHT for PFB/Al (reactive aluminum) respectively.

/g の発熱量を与えるという特徴を有する。これを利用して BHN または AlHN の組成の爆薬を作る事ができるなら爆轟生成物中に多量の高温、高圧の水素を発生させる事ができる。水素の音速は気体の中では最も高いので従来の爆薬に比べてかなり高爆速の爆薬が可能となる。ホウ素には安定な高級水素化合物が多くあるのでアルミニウムに比べてこのような高爆速の爆薬を得やすいであろう。

Mader¹⁰⁾はこの様な観点に基いていくつかのホウ素を含む爆薬の爆轟特性を測定した。その結果は Table 4 に KHT による計算値とともに示した。Table 4 に示した爆薬はいずれも鋭感で毒性が強いため遠隔操作により実験が行われている。そのため密度や組成に若干の不明確点がある。

エチルデカボラン (EDB) とテトラニトロメタン (TNM) の混合物中のホウ素は主に B_2O_3 となる。EDB/TNM の爆轟速度の実験値と計算値はよく合っており Fig. 4 に示すように Mader¹⁰⁾の測定による圧力等エントロピー膨張曲線ともよく一致している。この結果を同一密度の RDX と比較すると $600 \sim 700 \text{ m/s}$ 爆速が低い。EDB/TNM 混合物では RDX に比べて爆轟生成ガス量が 10% 程度低いので爆轟威力が低くなったものと考えられる。

四フッ化ジニトロエタン (TFDNE) と EDB の混合物では主としてホウ素は BF_3 と B_2O_3 になりフッ素は HF になる。この場合も KHT 値と実験値は合致している。

以上より BF_3 、 B_2O_3 の斥力係数は妥当な値であると考えられる。

次にデカボラン ($\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) またはペンタボラン (B_5H_9) とヒドラジンの混合物について計算した。この

Table 4 Detonation properties of boron explosives with experimental results¹⁰⁾
The equation of state of soft BN (s) is assumed to be the same as that
of soft solid carbon³⁾

Explosive	C-J Param.	Expt'l	KHT	BKW(M) RDX Param.	KHT soft BN(s)
1/3.75 moles Ethyl Decaborane/ Tetranitromethane $\rho = 1.40$ $\Delta H_f = 65$	D(m/s) P(kbar) T(K) γ	6740 172 4460 2.70	6739 172 5594 2.69	6945 196 5336 2.43	-----
1/4.45 moles Ethyl Decaborane/ Tetranitromethane $\rho = 1.427$ $\Delta H_f = 71.16$	D P T γ	6820 167 5721 2.97	6721 173 5409 2.72	6897 196 5409 2.46	-----
Tetrafluoro Dinitro- ethane 7.5/ Ethyl Decaborane 1 $\rho = 1.47$ $\Delta H_f = -129$	D P T γ	6950 213 4941 2.33	6882 194 4500 2.584	6620 185 4500 2.47	-----
$B_{10}H_{12} \cdot 2N_2H_4 +$ $3 N_2H_4$ $\rho = 1.0$ $\Delta H_f = 86.15$	D P T γ	----- ----- 3662 3.16	7563 138 2970 2.98	9800 242 2970 2.98	6013 99 3681 2.65
$B_{10}H_{12} \cdot 2N_2H_4 +$ $8 N_2H_4$ $\rho = 1.0$ $\Delta H_f = 146$	D P T γ	6625 145 2978 2.03	7687 159 2430 2.72	8930 201 2430 2.95	6694 125 2956 2.60
$B_5H_9 + 2.5 N_2H_4$ $\rho = 0.78$ $\Delta H_f = 38$	D P T γ	----- ----- 3400 2.97	6745 90 2400 3.1	8560 137 2400 3.1	5660 70 3417 2.56
$B_5H_9 + 2.5 N_2H_4$ $\rho = 1.2$	D P T γ	----- 277 3234 3.45	10140 448 2170 3.27	12620 448 2170 3.27	7726 189 3299 2.78
$B_5H_9 + 2.5 N_2H_4$ $\rho = 1.7$	D P T γ	----- 753 2895 3.99	14866 1160 985 3.63	17790 1160 985 3.63	9675 506 3331 2.15

場合の組成は BHN でホウ素は主に BN (s) となる。
ペンタボランの場合は水素ガスの量が大きくなるため
同一密度の RDX に比べて爆速が15~30%高いという
計算結果を与える。特に密度 1.7g/cm^3 の $B_5H_9/2.5$
 N_2H_4 の混合物は実現する事は困難であろうが爆轟速
度 15km/s 、爆轟圧力 750kbar という従来の高性能
爆薬の2倍以上の性能を有すると推定される。このよ
うな爆薬で飛翔体の加速を行えば今まで非常に困難で
あった 10km/s 以上の高速飛翔体も容易に可能となる。
しかし KHT や BKW の計算で使用された BN (s) の
状態式の妥当性は充分検討されているとはいえない。
KHT の計算には Marsh 等¹⁾ の BN 多結晶体の Hugoniot
を使用した。つまり衝撃波速度 U_s と粒子速度 u_p

の関数を 400kbar 以上での実験値である $U_s = 2.9 +$
 $1.389 u_p$ (km/s) とし、結晶密度を 2.34g/cm^3 とし
た。しかし、常温の BN (s) を衝撃圧縮した場合、固
体炭素のダイヤモンドへの転移と同様に 200kbar 付近
で相変化がおこる事が知られている。爆轟波の温度は
 3000K 以上と高いため BN (s) が相転移するかどう
かは不明であるが、ここでは相変化をした場合に近い
状態式を仮定している。もし BN (s) が相転移した高
圧相のものでないならば固体炭素の場合に仮定したよ
うな軟い状態式を使用した方がよいかもしれない。こ
の事は Table 4 に示したように $B_{10}H_{12} \cdot 2N_2H_4 + 8$
 N_2H_4 の場合、爆速の計算値は実測値より 1000m/s
高い事からも推定される。Mader は BHN 爆薬の爆

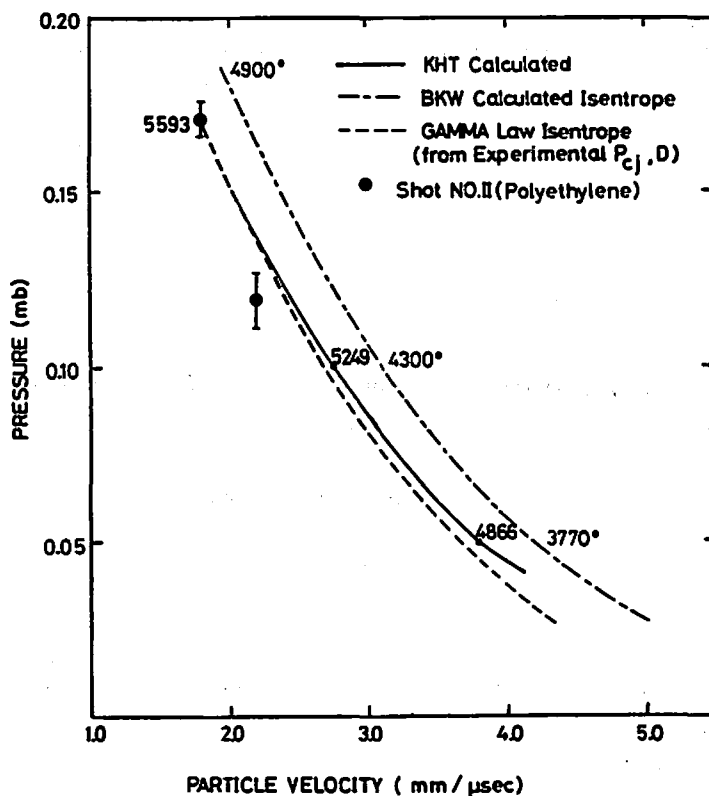


Fig. 4 C-J isentrope for ethyl decaborane 1/ tetra-nitromethane 7.5 mole.

轟特性の計算においてBN(s)の状態式にダイヤモンドへ転移する場合に近い固体炭素の状態式を使用している。これはBNがⅢ-V族の化合物でグラファイトに類似した結晶構造を有し、分子量は炭素の約2倍で結晶密度もグラファイトに極めて近いからであろう。MaderのBKWによる計算結果は実測された爆速より2300 m/s高い値となっている。そこで我々の提案した軟い固体炭素の式³⁾をBN(s)の状態式としてKHTにより計算するとTable 4に示すように爆速の計算値と実測値の差はかなり小さくなる。そしてペンタボラン/ヒドラジン混合物の爆速は10km/sを少し下まわる。したがってBHN系で爆速が10km/s以上のものを作る事は困難ではないかと予想される。しかしMader等の実験は20年以上たって機密を解除されたものでその後BHN系爆薬に関する実験が行われたかどうかは定かではないし他にこの種の実験についての報告もないようである。したがって現状では我々はBHN系爆薬の特性を論ずる事は尚早であると考え。

3. 結論

エキゾチックな性能を期待されているフッ素またはホウ素を含む爆薬の爆轟特性をKHTにより解析した

結果、

- 1) フッ素を含む爆薬は従来のCHNO系爆薬に比べて爆轟威力は少し低いと同程度である。
- 2) アルミニウムとフッ素を含む爆薬(PFB/Al)はアルミニウムの反応性についての検討が必要である。
- 3) ホウ素を含むBHN系爆薬は爆速10km/s以上爆圧500kbar以上のものも考えられるが固体生成物のBN(s)の状態式によっては従来の爆薬と同程度もしくは少し高い威力のものにしかない。
- 4) Table 1のKHTの斥力係数は概略妥当なものであると考えられる。という事がわかった。

文 献

- 1) 田中克己, 工火誌, 43, 239 (1982)
- 2) 田中克己, ibid, 43, 335 (1982)
- 3) 田中克己, ibid, 44, 36 (1983)
- 4) 田中克己, ibid, 44, 44 (1983)
- 5) 田中克己, ibid, 44, 134 (1983)
- 6) 田中克己, ibid, 44, 148 (1983)
- 7) Mader, C. L., "Numerical Modeling of Detona-

- tion" , Univ. Calif. Press (1979)
- 8) Finger, M. et al, Sixth Symp. (international) on Detonation, 710, NSWC, ACR-221 (1976)
- 9) McGuire, R. R., et al, Seventh Symp. (international) on Detonation, 940, NSWC, MP-82-834 (1981)
- 10) Mader, C. L., "The Performance of Boron Explosives" , Los Alamos Sci. Lab. Report LA-2341 (1959)
- 11) Marsh, S. P., "LASL Shock Hugoniot Data" , Univ. Calif. Press (1980)

The Study of Detonation Properties of High Explosives Using the Intermolecular Potential Model

VII. Boron and Fluoride Explosives

by Katsumi TANAKA*

Detonation properties of boron and fluoride explosives are studied by using KHT equation of state. Appropriate repulsive constants for HF, BF_3 , B_2O_3 and CF_4 , etc are evaluated. Calculated results indicate that fluoride explosives have identical or slightly less performance comparing CHNO explosives for same initial density. Boron explosives, especially BHN explosives, are expected high detonation velocities of 10 km/s and pressures of 500 kbars due to the formation of high content of hydrogen. The equation of state of solid boron nitride, however, is effective to the calculated performance as earlier results of the equation of state of solid carbon.

(*National Chemical Laboratory for Industry,
Yatabe, Tsukuba, Ibaraki, 305.)