

HMXとBDNPA/Fを含むウレタン系PBXの爆薬的性能(第1報)

HMXの配合比と粒度

佐藤純一*, 渋谷 幹*, 米村ゆかり*, 中原正二*

最近の炸薬は従来のTNT系に替わってPBXが主流になりつつある。しかし、PBXの成分組成の意味とそれに関係する爆薬的性能の検討を行った公表文献は少なく、PBX設計の指針となるような資料に乏しい。

本研究は、起爆感度が低く、爆速値の大きい炸薬を得るために、HMXを高配合したウレタン系PBXの製造を目的としたものである。PBXはHMXの配合比を高くすると、薬質の可塑性が失われて、粉状に近くなる。そのため、優れた可塑剤であり、かつ高エネルギー物質であるBDNPA/FをPBXに配合すると共に、HMX、バインダーの検討および可塑剤として有効な樹脂添加剤の検討を行った。本報ではまずHMXに関する実験を行い、次のことが分かった。

試作PBXはHMX単体の場合よりも発火点は高く、落槌感度、摩擦感度は低下した。引張強さ、伸び、および圧縮強さはそれぞれHMX配合比が65%、60%および75%において最大となった。またA級80%、E級20%の混合比をもつHMXを使用した場合、PBXは最大充填密度を示した。理論的最大密度における爆速計算値は、HMX配合比が高くなるに従って大きくなった。

1. 緒 論

今日の炸薬は、より高爆速とより低脆弱性を求め、TNT系からPBX(可塑性爆薬, plastic bonded explosive)に変わってきた。PBXについては、成分組成を記した文献¹⁾はあるが、成分組成の意味について詳細に論じた公刊報告は少ない。従って、新しいPBXの成分設計に際して、指針となる資料に乏しいのが現状である。

本研究は、現在汎用化されているPBXN-106を基準として、より起爆感度が低く、高爆速であるPBXの試作を目的とした。このためPBXN-106の基剤爆薬であるRDXをHMXに替え、さらにHMXが高配合比となる組成について検討を行った。しかし、HMXの配合比を高くした場合、調製される混合物は可塑性を失って、粉状に近い状態になる。したがって、炸薬が可塑性を失わずに、いかにHMXの配合比を高くするかが、本研究の目的であるとも言える。

この目的のために、HMXの粒度、バインダーの成分、樹脂添加剤などについて検討を行った。ここでバインダーとはHMX粒子同士を結合させるために用いた、

HMX以外の組成の総称を指す。また樹脂添加剤とはポリエチレングリコール(PEG)に添加するために用いられた物質である。本報ではHMXの配合比と粒度の影響について報告する。

なお、PBXN-106を基準にしたのは、その配合成分であるBDNPA/Fが分子中にニトロ基を4つ持つ高エネルギー物質であり、しかも可塑剤として優れているからである。

2. 実験方法

2.1 原 料

(1) HMX

粒度の細かいE級は中国化薬銻製、粗いA級は日本工機銻製のものを試料として使用し、それぞれ真空乾燥機で50℃、5時間乾燥した。その粒度は次の通りである。

	E 級	A 級
297 μ m通(%)		85.0
149 μ m通(%)		42.5
74 μ m通(%)		16.2
44 μ m通(%)	99.0	11.4

使用したHMXのA級とE級の走査型電子顕微鏡写真をFig.1に示す。なお、本報では、タップ充填による密度測定以外は全てE級のみを使用した。

(2) 可塑剤 ビス-2, 2-ジニトロプロピルアセ

1991年11月6日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810 内線 2409

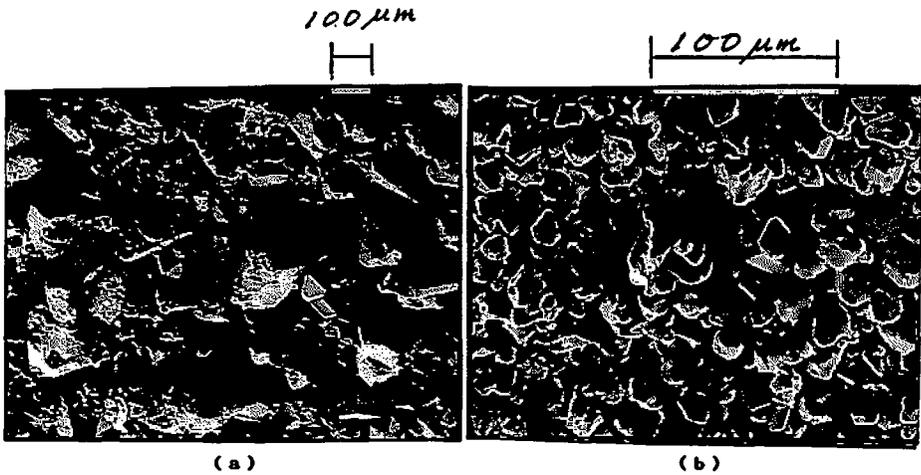
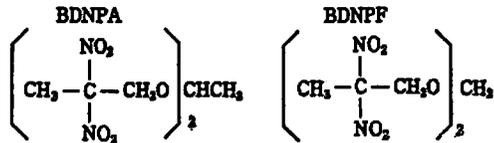


Fig. 1 Scanning electron microscopic images of HMX particles, (a) class A HMX and (b) class E HMX.

タール/ホルマール(BDNPA/F)



BDNPA と BDNPF の 1 : 1 の混合物 (Aerojet 社製) で、分析結果は次の通りである。

酸度 (mg KOH / g)	0.21
水分 (%)	0.04
屈折率 (25℃, n _D)	1.462
密度 (25℃, g / ml)	1.385
BDNPA (%)	49.9
BDNPF (%)	50.1
PNA (%)	0.18

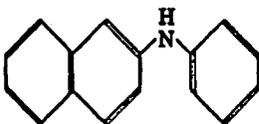
(3) ポリエチレングリコール (PEG-4000S)

白色フレーク状の固体で、平均分子量3,000、色相 (APHA) 10>、酸度 (ml) 0.06、凝固点 (℃) 57.0

(4) 架橋剤 1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン (TMP)

白色フレーク状の固体、CH₃CH₂C(CH₂OH)₃、融点 (℃) 58以上、水酸基 (%) 37.8 (計算値 38.0)、水分 (%) 0.01、遊離酸 (蟻酸として) (%) 0.002以下、フタル酸樹脂着色度 1.5、灰分 (%) 0.005以下

(5) 安定剤 N-フェニル-2-ナフチルアミン

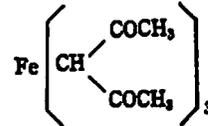


(PNA) 灰褐色小フレーク状~粉末。

分析結果は、以下に示す通りである。

エタノール溶状	灰褐色値微濁
融点 (℃)	102.6
含量 (%)	96.8

(6) 硬化触媒 フェリック(Ⅲ)アセチルアセトネート (Fe(Ⅲ) AA)
暗橙赤色粉末。

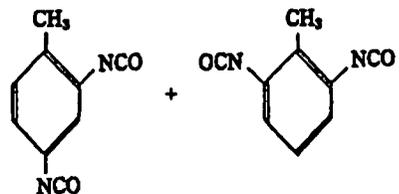


分析結果は、以下に示す通りである。

融点 (℃)	180~185
ベンゼン溶状	橙赤色透明
含量 (%)	100.3

(7) 硬化剤 トルエンジイソシアネート (TDI)

2,4-と2,6-異性体の80/20混合物で、常温では液体で刺激臭があり、融点19.5~21.5℃、密度1.22 g / ml³である。



2.2 試料の調製

試料に用いたPBXは次のようにして調製した。まずBDNPA/Fをビーカーに秤量して入れた。次いで別に秤量しておいたPEG, TMP, PNA, Fe(III)AAをそのビーカーに入れた。次に試料の入ったビーカーをマントルヒータを用いて65±5℃に加温し、60～70rpmの速度で攪拌機を回転させながら20～30分間、試料が滑らかに一様になるまで攪拌した。

別に秤量したHMXをこのビーカーに数回に分けて加え、上記と同条件下で試料全体が一様になるまで攪拌した。さらに硬化剤TDIを適量加えて攪拌した。

調製したPBXは縦200mm×横50mm×高さ15mmのアルミ製の箱に入れ、定温真空乾燥機内で、60℃、48時間以上で硬化させた。48時間以上においては試料の硬化状態に変化は認められなかった。

Table 1に、基準爆薬PBXN-106、および調製したウレタン系爆薬の代表例を示す。

本報においては、PBXN-106における基剤爆薬RDXをHMXに替え、更にHMXの配合比を変化させて実験したが、バインダーの組成はPBXN-106の場合と同様にした。

2.3 感度測定

落槌感度はJIS K 4810に従って、5kg落槌により1/6爆点を求めた。摩擦感度はJIS K 4810により、BAM式で1/6爆点を測定した。発火点は工火協規格ES-11(1)に基づき、クルップ発火点試験器を用いて、4秒発火点を求めた。

2.4 爆速測定

爆速測定用に用いた爆薬は、内径20mm、外径25mm、長さ200mmの硬質塩ビ管に1.5mm径の測定孔を直線上に

15mm間隔で12ヶ開けたものに、PBXを装填したものである。伝爆薬としてテトリル4.8gを使用し、6号電気雷管で起爆した。

爆速測定装置には、日立高速度流しカメラSP-1型(掃引速度0.5～4mm/μs)を使用した。

2.5 材料強度測定

材料強度の測定に使用した試料はダンベル型(厚7mm、巾10mm)のものであり、その断面積は試料中2ヶ所の測定から求めたものの平均値を採用した。材料強度試験に用いた試験機は微小万能試験機(東洋測器製UTM-III B型)である。

引張試験においては、試料に20mm/minの速度で引張荷重を加えた。試料が破断するまでの伸びと荷重との関係を自記記録計(オリエンティック製AR-6100-2)で記録し、これより試料の引張強さと伸びを求めた。

圧縮試験は縦10mm、横15mm、高10mmの試料に20mm/minで圧縮荷重を加え、試料が破断するまでのひずみ量と荷重との関係を記録した。

いずれの試験においても、試験回数は1種の試料につき3～5回である。

2.6 タップ充填によるHMXの密度測定

PBXの基剤爆薬HMXの使用密度を最大にし、爆速を最大にするためには、粒度、粒形の異なるE級とA級のHMXの混合比が問題となる。したがって本研究ではタップ充填法によりHMXの最大密度を求めることにした。

混合比を変化させたE級とA級のHMXを約1時間混合攪拌したものを試料とした。試料10gを秤量し、これを内径21mm、高さ218.5mmのメスシリンダに入れ、

Table 1 The components of PBXN-106 and urethane-based PBX prepared.

component \ explosive	PBXN-106	PBXes prepared (HMX/binder)		
		60/40	70/30	80/20
RDX or HMX	75.0	60.0	70.0	80.0
BDNPA/F	18.55	26.69	22.27	14.84
PEG	4.5	7.19	5.40	3.60
TMP	0.49	0.78	0.59	0.39
PNA	0.25	0.40	0.30	0.20
Fe(III)AA	0.02	0.032	0.024	0.016
TDI	1.19	1.90	1.43	0.95

* All values of components are weight %.
PBXes prepared are representative samples.

Table 2 Sensitivity tests of the PBX.

HMX/Binder wt. %	Drop Hammer Test 1/6 Explosion Point cm	BAM Friction Test 1/6 Explosion Point kg	Ignition Point Test 4sec. °C
60/40	22.5	36<	362
65/35	11.25	36<	360
70/30	11.25	24	352
75/25	11.25	14.4	356
80/20	16.25	21.6	350
85/15	15.0	19.2	376
HMX (Class .E)	10.75	8	315

高さ30mmのところからラワン平板上へ垂直に、1回/秒の割合で200回落下させて、試料密度を測定した。落下回数200回以上では、試料密度が一定値になる。

3. 実験結果及び考察

3.1 試料の硬化

HMX(E級のみ使用)/バインダー=60/40~85/15(重量比)の試料について、硬化状態を調べた。

HMX配合比が60~65%の試料では、ゴム状弾性が見られた。HMX配合比70%以上では、試料が可塑性となり、HMX配合比が高くなるに従い、硬さを増していった。なおHMX配合比が90%になると、可塑性が失われ、粉状に近くなった。バインダーのみの硬化物は、粘稠性を帯びた餅状の物質となった。

3.2 感度試験

試験結果をTable 2に示す。試料PBXの落槌感度、摩擦感度、発火点は、いずれもHMX単体の場合のそれよりも低かった。試料PBXにおいて、HMX配合比60~65%で弾性のある場合、摩擦感度が非常に低くなった。HMX配合比65~75%付近では、3試験とも感度が高くなった。HMX配合比の高い85%程度では感度が低くなり、HMX 100%(粉状)で最も高い感度を示した。

これらの実験結果を見ると、HMXにバインダーを加えた場合、バインダーの効果によって発火点、落槌感度および摩擦感度がHMX単体のそれらより低下するのは当然のことである。しかし、細かいことになると、HMX配合比の若干の変化による感度変化のすべてを説明することは難しい。試料PBXは混合物



Fig. 2 A streak record of a detonating PBX sample.

であり、しかもいずれの感度試験においても一回の試験薬量が0.02gと少ない。これらのことが測定結果において、HMX配合比に対する不規則性の原因になっ

Table 3 Detonation velocity (D.V.) of the PBX.

HMX/Binder wt. %	Experimental		Theoretical		
	Density g/cm ³	D.V. km/s	Max. Density g/cm ³	D.V. km/s	Average km/s
60/40	1.52	7.31	1.62	7.61	7.42
	1.55	7.03		7.24	
	1.56	7.23		7.41	
65/35	1.56	7.24	1.65	7.51	7.51
70/30	1.59	7.11	1.68	7.38	7.31
	1.61	7.10		7.31	
	1.62	7.05		7.23	
75/25	1.59	7.26	1.71	7.62	7.74
	1.60	7.52		7.85	
80/20	1.47	6.95	1.74	7.76	7.89
	1.51	7.33		8.02	
85/15	1.37	6.93	1.77	8.13	8.01
	1.39	6.74		7.88	
HMX (Class.E)	1.17	6.55	1.90	8.74	8.74

ているものと考えられる。

3.3 爆速測定

試料PBXの爆速測定における流し写真の一例を、Fig. 2に示す。爆速測定において撮影した写真のいずれにおいても爆轟の先端を結ぶとき、それは一直線となることが分かった。これはPBXが定常爆轟していることを示している。

爆速測定結果はTable 3、及びFig. 3に示す。試料の装填密度はHMXの配合比が高くなるに従って、理論的には大きくなる筈であるが、実験的にはむしろ小さくなった。特に粉状HMXにおいて著しかった。これは試料粒間における含気泡が装填時に加圧しても抜けきれなかったためと考えられる。そこで、(1)式に示すRothsteinおよびPetersemの方法²⁾で理論的最大密度における爆速を計算し、Table 2に示した。

$$D = D_0 + (\rho_{TM} - \rho_0) \times 3.0 \quad (1)$$

ここで、Dは理論的最大密度 ρ_{TM} (g/cm³)における爆速、 D_0 は密度 ρ_0 (g/cm³)における爆速測定値を示す。

Table 2より、HMXの配合比が高くなるに従って爆速Dの値も大きくなる事が分かる。なお、密度1.17 g/cm³におけるHMXの爆速値は、田中³⁾の図表から読む場合、6.65 km/sであって、本実験の場合の6.55 km/sとの差は小さい。

3.4 材料強度

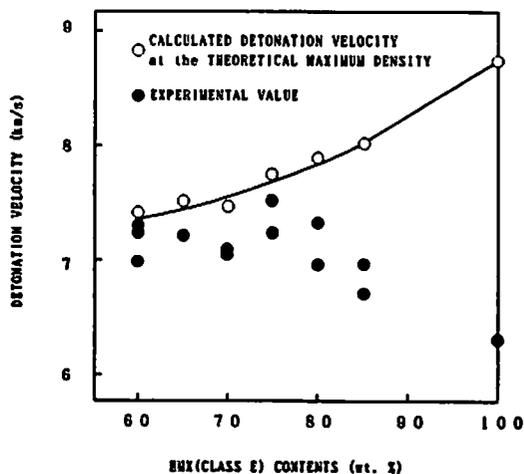


Fig. 3 HMX contents of the PBX vs. the detonation velocity.

試料PBXにおけるHMX (E級)の配合比に対する引張強さと伸び、および圧縮強さとの関係をFig. 4に示す。

引張試験における引張強さはHMX量65%の場合に最大となった。HMXの配合比が高くなるに従い、PBXは粘弾性を持つ餅状からゴム状弾性を経て可塑性に変化して行き、更に脆性が大きくなって粉状に近

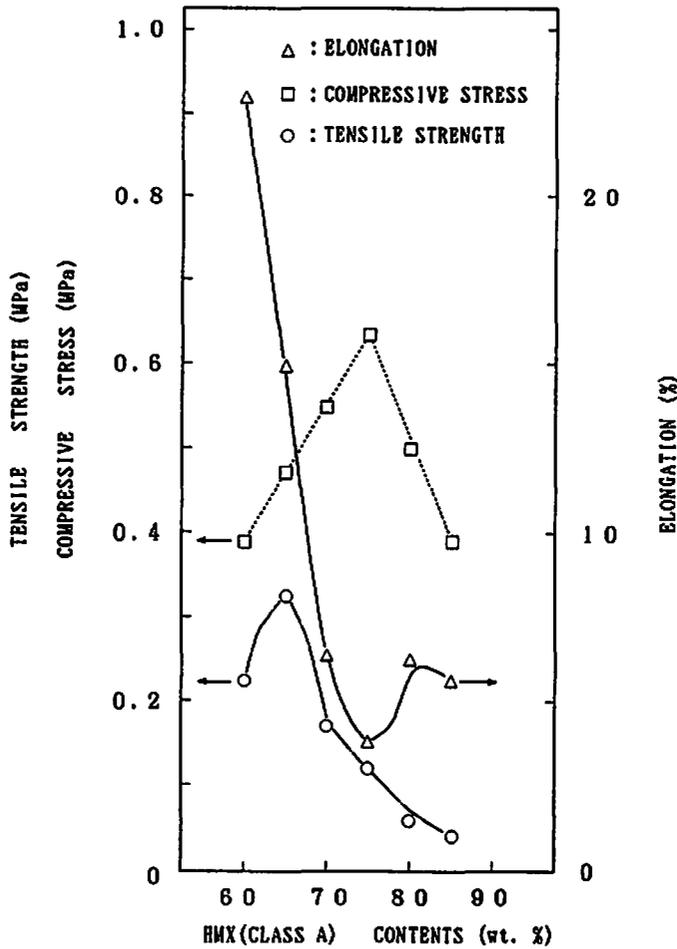


Fig. 4 Tensile and compressive properties of the PBX.

くなる。因みに、HMX 配合比が60%以下では粘稠性を有しているが、HMX 配合比65%の試料ではゴム状弾性を示し、HMX 配合比が70%になると可塑性に変わる。これらの薬性質は、PBX中のバインダー成分量に大きく影響を受けるものと考えられる。このゴム状弾性の場合に引張強さが最大になったものである。

試料の伸びは、実験範囲内ではHMX 配合比が60%の場合に最大となり、更にHMX量を増して行くと小さくなるが、70%以上では大差がなかった。

圧縮試験における圧縮強さはHMX 配合比75%の場合に最大となった。HMX 配合比80%以上の場合には、試験の際に亀裂がすぐに入り、押し潰された。

3.5 タップ充填によるHMXの密度測定

HMXのE級とA級との混合系における、A級の混合率とタップ充填密度との関係をFig.5に示す。

A級混合率が60, 70, 80%の場合、充填密度はいずれも1.44 g/cm³で最大となった。従って、A級およびE級

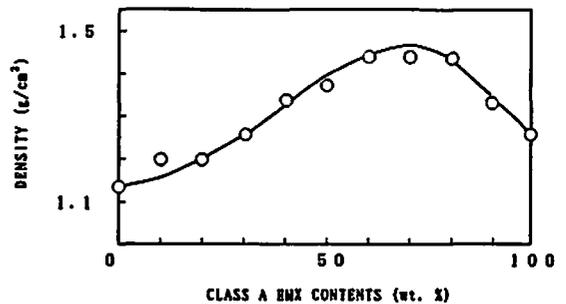


Fig. 5 Density of two components HMX mixture by tapped loading.

HMXの最適混合率を求めることが出来なかったため、A級の混合率が60, 70, 80%の場合のHMXを用いてPBXを試作し、その爆薬密度を求めたところ、次のような結果となった。

E級/A級(wt.%)	40/60	30/70	20/80
PBXの密度(g/cd)	1.64	1.66	1.69
標準偏差(g/cd)	0.02	0.01	0.02

上記の結果より、PBXの密度はE級20%、A級80%の場合に最大密度を得ることができた。

最密充填のためには、粗粒度のものと細粒度のものを混合して使用することが常道であるが、更に大中小の3種類の粒度のものの混合によって、一層高密度の試料が得られることは必至である。

4. 結 論

現在汎用化されている可塑性爆薬PBXN-106を基準爆薬にとり、バインダー成分の組成は基準爆薬と同一にしながらも基剤爆薬であるRDXをHMXに替えたHMX-ウレタン系PBXについて、HMXの配合比を変化させた場合の爆薬の性能と機械的特性を検討した。更にHMXについて、粒度の異なるE級とA級との混合率変化による充填性の検討を行った。その結果から次のような結論を得た。

(1) HMX(E級)/バインダー=60/40~85/15(重量比)の範囲で試作されたPBXの落槌感度、摩擦感度、発火点は、HMX(E級)単体のそれと比較して、いずれの場合も低い感度を示した。

(2) 本研究で用いたHMXの爆速値は文献値とほぼ同じであり、理論的最大密度における爆速計算値は、HMXの配合比が高くなるに従って大きくなった。

(3) 試作したPBXにおいて、引張強さが最大のもののは、HMXの配合比が65%(重量比)の場合であった。実験範囲における伸びはHMX配合比が60%の場合に最大となった。圧縮強さはHMX配合比75%の場合に最大となった。

(4) E級とA級の粒度をもつHMXについて、その混合率を変化させてタップ充填密度を調べた結果、A級混合率が60、70、80%の場合に最大密度を示し、その値は1.44 g/cdであった。この3種類のHMXを使用してPBXを試作したところ、A級の混合率が80%の場合に最大密度1.69 g/cdを示した。なお、この場合の爆速は7.72km/sであった。

本実験を行なうにあたり、火薬工業技術奨励会の研究助成金を使用させていただき、中国化薬網から種々御援助を賜った。また、防衛大学校本科学学生玉井隆司氏と中野聡氏の協力を得た。ここに記して感謝の意を表わす。

文 献

- 1) 例えば *Encycl. of Explosives and Related Items*, 8, 68 (1978)
- 2) L. R. Rothstein and R. Petersen, *Propellants and Explosives*, 4, 56 (1979)
- 3) 田中克己, 「爆薬の爆轟特性解析」, p. 101 (1983), 化学技術研究所

Explosive properties of urethane-based PBXes containing HMX and BDPA/F (I)

Effects of HMX contents and its particle sizes

by Junichi SATO*, Miki SHIBUYA*, Yukari YONEMURA*
and Shoji NAKAHARA*

The object of our research was to obtain a new type of urethane-based PBX, which had high detonation velocity and low sensitivity. Therefore, explosive contents in the PBX should be as high as possible, maintaining adequate plasticity. PBXN-106, a kind of urethane-based PBX, was selected as the basis and RDX in PBXN-106 was replaced by HMX, but the composition of the binder was maintained.

In this paper, effects of HMX contents and its particle sizes on properties of the PBXes were examined and the following results were obtained :

(1) The PBXes, which weight ratios of HMX/binder were from 60/40 to 85/15, had lower drop hammer, BAM friction, and ignition sensitivity than pure HMX.

(2) The detonation velocity of the PBX having 75/25 of HMX/binder weight ratio was 7.52 km/s (loading density of the PBX, $\rho = 1.60 \text{ g/cm}^3$). The detonation velocity of HMX was 6.55 km/s ($\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$).

(3) Tensile and compressive strength, and elongation of the PBXes had maximum values at which HMX contents were 60, 65 and 75 % respectively.

(4) A mixture of class A and E HMX showed maximum specific gravity by tapped loading, when class A HMX contents were 60, 70 and 80%. Maximum loading density of the PBXes, containing the class A and E HMX mixture, was 1.69 g/cm³ at 80% of class A HMX, and its detonation velocity was 7.72 km/s.

(*The National Defense Academy, Yokosuka, 239 Japan)
