

doi: 10.7690/bgzdh.2018.12.023

高氮含能化合物 TKX-50 侵彻安全性试验研究

彭泓铮, 黄开书, 万力伦, 杨丰友, 郭晓海, 毕晓露
(重庆红宇精密工业有限责任公司, 重庆 402760)

摘要: 针对炸药装药侵彻安全性问题, 分别选用高氮含能化合物 TKX-50 和 HMX 为猛炸药, 设计相同金属含量和粘结剂体系的炸药配方, 进行炸药装药侵彻钢筋混凝土试验。研究表明: 在相同试验条件下, TKX-50 装药响应剧烈程度低于 HMX 装药, 推断其 XDT 成长过程较 HMX 长。TKX-50 以五元杂环为平面骨架, 引入 C-N、N-N、C=N 和 N=N 键, 脱离爆炸性基团(N-NO₂, C-NO₂, O-NO₂)限制, 形成大 Π 键和氢键, 是 XDT 过程增长的原因。

关键词: 高氮含能化合物; TKX-50; 装药安全性; 高速侵彻; 钢筋混凝; XDT
中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A

Experiment Research on Security of TKX-50 Energetic Compound with High Content Nitrogen During Penetration

Peng Hongzheng, Huang Kaishu, Wan Lilun, Yang Fengyou, Guo Xiaohai, Bi Xiaolu
(Chongqing Hongyu Precision Industrial Co., Ltd., Chongqing 402760, China)

Abstract: Aiming at the safety problem of explosive charge penetration, select high content Nitrogen energetic compound TKX-50 and HMX as the high explosive, design the explosive formulations with the same metal content and adhesive system, and carry out explosive penetrating reinforced concrete test. The research results show that the under environment conditions, TKX-50 charging response is lower than HMX. Its XDT process is longer than HMX. The high explosive containing TKX-50 has longer process of XDT (unknown mechanism to detonation transition) than HMX for the molecule structure of TKX-50. The reason for XDT process improvement is that TKX-50 takes five-member heterocycle as surface bone, introduces C-N, N-N, C=N and N=N key, breaks through the explosive (N-NO₂, C-NO₂, O-NO₂) limitation and generate Π bond and hydrogen bond.

Keywords: rich-nitrogen energetic compound; TKX-50; charge safety; high overloading; reinforced concrete; XDT

0 引言

近年来, 随着机场、高层指挥控制中心、导弹发射井等高价值重要军事目标防护体系强度越来越高, 对攻击的高速侵彻战斗部的要求日益提高^[1]。世界各国广泛开展适应于高速侵彻战斗部炸药配方技术研究, 其中浇注 PBX 混合炸药以其能量密度高、机械感度低、安定性好、力学性能和成型性能良好的优点吸引了众多研究者的兴趣, 例如 AFX-757、PBXN-109、PBXIH-135 等, 然而目前的炸药无法完全符合上述要求, 探寻新型高能材料已成为高速侵彻战斗部用炸药发展的重要方向之一^[2-3]。

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50) 是 2012 年由德国慕尼黑工业大学的 Fisher 等^[4]通过在联四唑环上引入氧原子合成的新型高能量密度化合物。研究表明: TKX-50 的能量水平与 CL-20

相当, 且感度较低, 理论计算爆速 9 698 m/s, 综合性能优良, 有望成为 RDX 的优良取代物, 在混合炸药和推进剂领域具有潜在的应用前景^[5-6]。

目前关于 TKX-50 侵彻安全性的文献鲜有报道。笔者以 TKX-50 感度为出发点, 从配方设计和装药侵彻作用机理 2 方面进行分析, 设计了以 HTPB 为基 TKX-50 混合炸药, 从感度性能和分子结构角度对 TKX-50 和 HMX 2 种装药的试验结果进行对比分析, 可为后续工程化应用研究提供参考。

1 配方设计

浇注 PBX 炸药具有威力高、低易损性优良和力学性能好等优点^[7]。20 世纪以来, 以美国为首的西方国家对各种侵彻弹药基本上用浇注 PBX 炸药来替代早期使用的 TNT 或 H₆、Tritonal 炸药; 因此, 侵彻战斗部采用浇注 PBX 炸药是现代武器装备发展的重要方向之一^[7-8]。反硬目标侵彻战斗

收稿日期: 2018-09-14; 修回日期: 2018-09-25

作者简介: 彭泓铮(1987—), 男, 四川人, 硕士, 工程师, 从事混合炸药设计、爆轰性能测试及装药设计研究。

部要求抗过载炸药在侵彻过程中不能发生响应(包括燃、爆等),因此,对炸药装药来说,抗过载能力则是炸药配方设计必须考虑的内容。分析侵彻战斗部的侵彻过程环境,认为抗过载炸药装药应具备以下特点:1) 较低的感受度,包括应力波作用下的感受度、高速撞击下的感受度和大尺寸装药变形错位时的感受度;2) 适宜的高速冲击动力学性能,炸药装药的内应力小,不易破裂,在冲击载荷下不易产生损伤;3) 优良的装药质量,装药密度高,密度均匀性好;装药内部没有气泡或裂纹等疵病;炸药与壳体间没有间隙等^[8]。

从文献[9]可以看出,TKX-50 热安定性好,理论计算爆速达 9 698 m/s,对机械作用、静电和冲击波等刺激均较为钝感,因此笔者以 TKX-50 为基本装药成分。另外,从提高炸药内部爆炸药毁伤威力的角度考虑,添加金属铝粉以提高其冲击波超压,增强“后燃效应”。

综上所述,笔者以使用广泛的 HTPB 为粘结剂体系,TKX-50 为复合体系猛炸药爆炸组分,复配金属铝粉,固相含量 86%,在满足浇注工艺要求的前提下,选用机械感受度和摩擦感受度最低、装填密度较高和流动性能良好的炸药配方。为了使 TKX-50 侵彻安全性能有参考,设计相同炸药和金属含量的 HMX 配方,进行对比分析,为其以后应用提供参考。

2 试验部分

2.1 TKX-50 感受度实验

1) 机械感受度。

对 TKX-50 单质材料和炸药配方进行机械感受度试验。按照 GJB772A—1997《炸药试验方法》相关规定测试了撞击感受度和摩擦感受度的爆炸百分数。测试条件:撞击感受度的落锤为 10 kg、落高为 25 cm、药量为 50 mg;摩擦感受度的摆锤为 1.5 kg、摆角为 90°、药量为 30 mg、表压为 3.92 MPa。

2) 热感受度。

按照 GJB772A—1997《炸药试验方法》相关标准测试了 TKX-50 炸药真空安定性、热分解峰温、高温恒温分解曲线和 5 s 爆发点。

2.2 侵彻安全试验

采用 155 mm 滑膛炮共进行了 2 发试验弹侵彻钢筋混凝土靶标试验。靶标直径 1.5 m、厚度 1.2 m 圆形钢筋混凝土,过载强度 40 MPa。试验中测试了

试验弹着靶姿及速度,试验后回收了试验弹壳体及装药。

3 结果与讨论

3.1 着靶试验结果

表 1 为 TKX-50 和 HMX 装填 2 种混合炸药的试验弹,分别在 489 和 485 m/s 速度下,正侵彻钢筋混凝土靶标后的装药安定性试验结果。试验弹着靶姿态见图 1。图 2 为试验弹试验前状态,图 3 和图 4 分别为 2 种炸药试验后状态。从回收的试验弹状态可知:2 种试验弹弹体本身结构完整,后端密封端盖均冲开;现场试验发现,TKX-50 混合炸药试验后出现大部分灰黑色残药,而 HMX 基混合炸药燃烧完全,出现了明显燃烧痕迹(见图 3)。由此可见,2 种炸药在侵彻过程中均发生了响应,然而从现场回收的试验弹结构、装药响应情况,认为 TKX-50 基混合炸药响应程度略低于 HMX 基混合炸药。

表 1 2 种炸药侵彻安定性试验结果

炸药配方	侵彻速度/ (m/s)	装药安定性	靶标毁坏情况
TKX-50 基炸药	489	部分燃烧,现场留用余药	靶标贯穿
HMX 基炸药	485	全部燃烧,无残药	靶标贯穿



图 1 试验弹着靶姿态

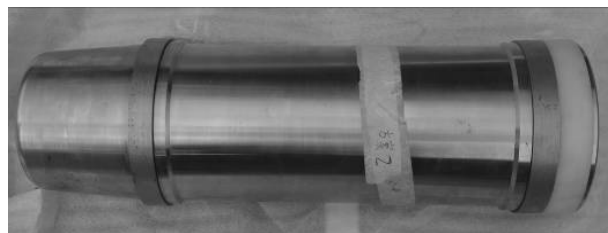


图 2 试验弹试验前状态



图 3 TKX-50 基混合炸药试验后试验弹状态



(a) 试验弹端面 (b) 试验弹弹体

图 4 HMX 基混合炸药试验后试验弹状态

3.2 结果分析和讨论

3.2.1 装药侵彻安定性起爆机理

在强冲击作用下，凝聚炸药会瞬时起爆。该过程被称为炸药的 SDT (shock to detonation transition) 过程。试验弹在侵彻过程中承受的惯性冲击具有过载大 ($\sim 10^4 g$)、持续时间长 ($10^{-2} s$) 和炸药应力波幅值低 ($< 1 GPa$) 等特点，而其受到的冲击强度远低于炸药 SDT 阈值。试验弹装药侵彻过程中受到比 SDT 阈值低得多的冲击并引发延迟反应的现象称之为 XDT (unknown mechanism to detonation transition)。美国 ARL 的 P.J.Baker 等^[10]认为约束装药 XDT 过程可以分为 4 步：1) 点火开始反应或热点形成；2) 压力随反应的进行而升高；3) 壳体破裂；4) 爆炸产生或熄火，其中热点形成或点火影响装药安定性关键因素。试验弹装药在高速侵彻冲击过程中，装药和壳体力学性能存在着重大差异，使得装药在冲击作用下形成剪切、损伤效应，其损伤主要是基体断裂、基体与炸药脱粘以及炸药晶体断裂 (又称“穿晶断裂”)。这些损伤大大增加了热点或点火的形成概率。

从以上分析可知：试验弹高速侵彻混凝土时，装药发生作用大致经历了以下过程：装药经高速冲击剪切摩擦后，装药气孔裂纹产生、汇聚，导致炸药力学基体破坏，颗粒与基体脱粘及晶体断裂，点火或热点形成，压力随之升高，壳体破裂，爆炸产生或熄火。

本试验中，使用了相同的 HTPB 粘结剂体系，复配相同金属种类和含量的 PBX 炸药配方进行了同等速度的侵彻试验，比较了 TKX-50 和 HMX 2 种炸药侵彻安定性性能，结果发现：HMX 基混合

炸药发生全部燃烧，而 TKX-50 基混合炸药发生了燃烧，剩余大量残药。结合试验弹装药在高速冲击作用下反应机理和作用过程，认为 TKX-50 热点形成到燃烧或爆炸成长过程 (XDT 过程) 较 HMX 长。

3.2.2 感度性能分析

为进一步了解 TKX-50 的 XDT 性能，从感度性能及其分子结构进行分析。表 2 中列出了 TKX-50 炸药的机械感度，并与其他几种常用炸药进行了对比。从表中发现，TKX-50 撞击感度仅为 4%，摩擦感度为 32%，远低于 RDX、HMX、CL-20 等常用炸药。为进一步了解其撞击感度性能，对几种炸药特性落高进行了测试。研究发现：TKX-50 炸药在 10 kg 落锤条件下，特性落高达到 100 cm，远高于 RDX、HMX、CL-20 等炸药，表明 TKX-50 在撞击条件下较其他几种炸药表现出更高的安全性能。从 TKX-50 和 HMX 2 种配方机械感度看，撞击感度相当，而摩擦感度则远低于 HMX 基炸药，表明在相同的侵彻作用环境下，TKX-50 应具有更好安定性。

表 2 TKX-50 与常用几种炸药机械感度性能对比

化合物	撞击感度 ^① 爆炸百分数/ %	撞击感度 ^② 特 性落高 H_{50}/cm	摩擦感 度 ^③ /%
RDX	100	35.82	76
HMX	100	49.64	100
CL-20	100	—	100
TKX-50	4	100	32
TKX-50 混合炸药	4	—	0
HMX 基混合炸药	0	—	28

注：①. 落锤重 10 kg，落高 25 cm，药量 50 mg；②. 落锤重 10 kg，药量 50 mg；③. 摆锤 1.5 kg，摆角 90°，药量 30 mg，表压 3.92 MPa。

在上述机械感度分析的基础上，将 TKX-50 炸药与其他几种常见炸药热感度进行了比较，试验结果见表 3。从表中可发现：分解峰温最高为 HMX，达到了 280 °C，TKX-50 分解峰温为 238~240 °C，5 s 爆发点 270 °C，低于 HMX、CL-20，而所有含能材料在 200 °C 以前均未有吸热或放热峰出现。由此可见，TKX-50 炸药热稳定性良好，与 RDX 基本相当。

表 3 TKX-50 炸药与其他几种炸药热感度性能对比

化合物	起始分解温度/°C	分解峰温/°C	100 °C 恒温分解特性	5 s 爆发点/°C	真空安定性/(ml/g)
RDX	237	240	无吸热或放热峰	260	0.02
HMX	—	280	无吸热或放热峰	300	0.04
CL-20	210	249	无吸热或放热峰	283.9	0.02
TKX-50	221	238~240	无吸热或放热峰	270	0.03
TKX-50 基混合炸药	239	252	无吸热或放热峰	—	0.01
HMX 基混合炸药	274	281	无吸热或放热峰	—	0.02

3.2.3 分子构型模拟分析

TKX-50 是一种铵盐，其分子中引入了大量的 C-N、N-N、C=N 和 N=N 键，从而使得整个化合物具有正的生成焓。相对于传统 RDX、HMX、CL-20 含能材料，随着能量水平的提高，其感度会显著提升。然而从其感度性能测试结果看，TKX-50 机械感度远低于 RDX、HMX、CL-20 等传统炸药，热感度良好，分析原因主要是其分子结构所决定的。

首先，从 TKX-50 分子式看，TKX-50 是一种高氮含量化合物(分子式见图 5)，其主要元素为 N、O、H，分子结构中不含有爆炸性基团(包括 -N-NO₂、-O-NO₂、-C-NO₂ 等)，脱离了上述爆炸性基团的限制，大大提高了化合物本身的稳定性。与此同时，从 TKX-50 分子结构看，每个分子包含 1 个 (C₂N₈O)²⁻ 阴离子和 2 个 (NH₃OH)⁺ 阳离子，其以 4 个氮原子和 1 碳原子为五元杂环平面骨架，形成了类似与苯环结构的大π键，从而提高了整个化合物热稳定性，并表现出较低的机械感度。另外，为改善化合物的氧平衡，TKX-50 通过在五元杂环引入氧原子，使得分子内和分子间形成很强的氢键，提高了整个化合物 TKX-50 的密度，从而保持了较高的氧平衡和能量水平^[9-11]。

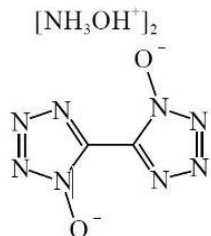


图 5 TKX-50 分子式

从 TKX-50 分子式中发现有较多的 N-H、O-H 基团，易形成分子间和分子内氢键。通过 Gaussian 软件在 B3LYP/6-31++G 水平进行分子优化，得到最优的空间结构，见图 6 和图 7。构型 I 是 2 个羟胺分别于分子中的 2 个不同的氧形成氢键，获得一种对称结构，其估算密度为 1.94 g/cm³(文献[4]实测值为 1.918 g/cm³)；构型 II 中是 2 个羟胺与分子中的同一个氧形成氢键，其估算密度为 1.93 g/cm³。比较 2 种估算密度计算差异，构型 II 更接近于实测晶体密度。研究者还研究了构型 1 中氢键，见图 8，认为其氢键类型主要为 N-H-N 型和 N-H-O 型^[11-12]。

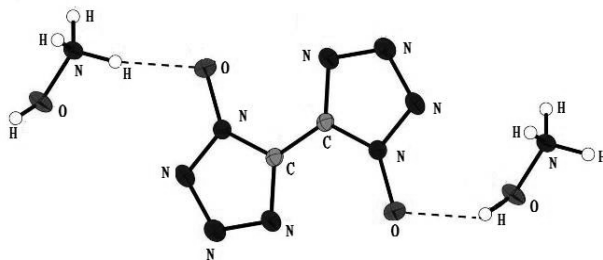


图 6 TKX-50 分子单元构型 II

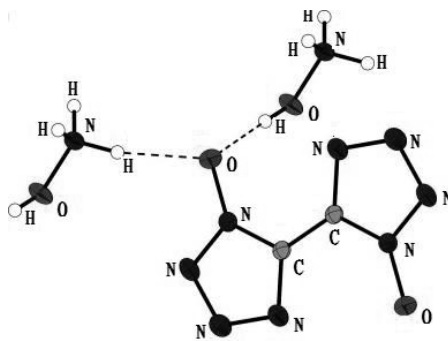


图 7 TKX-50 分子单元构型 II

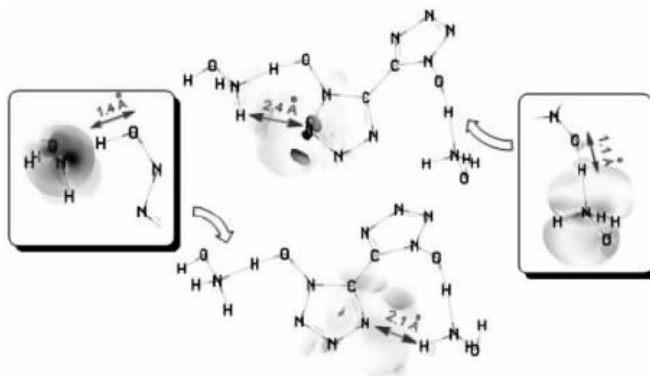


图 8 构型 1 中较明显分子内氢键^[11-12]

综上所述：TKX-50 通过 C-N、N-N、C=N 和 N=N 键的引入，提高了含氮量，保持了较高的能量水平；脱离爆炸性基团限制，以五元杂环为平面骨架，形成大π键；分子式中含有大量 N-H、O-H 基团，形成了分子间及分子内氢键，在一定程度上提高了化合物的密度，从而实现了 TKX-50 高能量和低感度的性能。

4 结论

1) 在试验弹、配方等条件相同情况下，TKX-50 和 HMX 2 种炸药装药均发生了响应，TKX-50 响应剧烈程度低于 HMX，仅发生了部分燃烧，推测 TKX-50 高速冲击作用下 XDT 成长过程较 HMX 长。由于 TKX-50 是一种新型材料，其 XDT 过程还有待进一步研究。

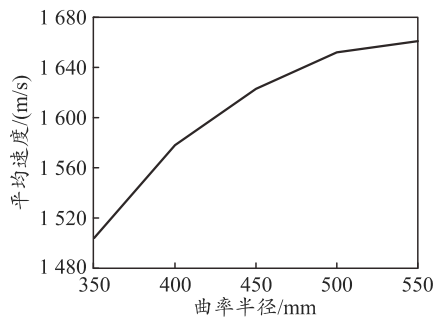


图 7 破片平均速度-曲率半径

据图分析可知：随着曲率半径的增大，预制破片的平均速度也随之增大，这是由于在装药直径不变的条件下，增大侧表面曲率半径会提高装药质量，根据 Gurney^[7]公式

$$v_0 = \sqrt{2E} \sqrt{\beta / (1 + \beta)} \quad (2)$$

式中， $\beta=C/m$ ， C 为装药质量， m 为破片质量。装药质量增加使 β 增大，则破片速度增加。仿真结果与理论计算相符，但随着曲率半径的增大，破片平均速度增长率降低，说明增加半径对破片速度的影响越来越小。

3 结束语

笔者对 5 种不同曲率半径的预制破片聚焦战斗部的形成及飞散过程进行数值模拟，得出以下结论：

1) 聚焦战斗部在起爆后，爆轰波在中心处汇聚产生聚能效应，使中间破片获得更高速度产生“破

(上接第 92 页)

2) 分析表明：通过 C-N、N-N、C=N 和 N=N 键的引入，提高了含氮量，保持了较高的能量水平和做功能力，并脱离了爆炸性基团限制，以五元杂环为平面骨架形成了大 π 键和氢键，具有良好的稳定性，从而实现了高能量水平和低感度之间的平衡。

参考文献：

[1] CHEN X W, FAN S C, LI Q M. Oblique and normal penetration/perforation of concrete target by rigid projectiles[J]. International Journal of Impact Engineering, 2004, 30(6): 617-637.

[2] 高金霞, 赵卫刚, 郑腾, 等. 侵彻战斗部装药抗过载技术研究[J]. 火工品, 2008(4): 4-7.

[3] 李媛媛, 南海. 国外浇注 PBX 炸药在硬目标侵彻武器中的应用[J]. 飞航导弹, 2012(11): 88-91.

[4] FISCHER N, FISCHER D, KLAPOTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium, 5'-bisterazole-1, 1'-diolate[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 20418-20422.

[5] 赵廷兴, 田均均, 李磊, 等. 5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二

片突刺带”，随后各层破片向中心汇聚，形成密集的破片“杀伤环”。

2) 随着曲率半径增大，汇入聚焦带的破片数量减少，聚焦带的宽度增大，破片密集度逐渐降低；同时，破片速度随着曲率半径的增大而提高，但增长率越来越小。在设计聚焦战斗部时，应当根据具体的目标选取最佳的曲率半径，从而达到最大的毁伤效果。

参考文献：

[1] 冯顺山, 黄广炎, 董永香. 一种聚焦式杀伤战斗部的设计方法[J]. 弹道学报, 2009, 21(1): 24-26, 38.

[2] 王娟娟, 郭双锋, 袁宝慧, 等. 聚焦战斗部破片聚焦性能的数值计算和试验研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(2): 87-90.

[3] 梁增友, 丁方超, 陈智刚, 等. 杆条参数对聚焦式杆条战斗部毁伤效能的影响[J]. 兵工学报, 2014, 35(S2): 88-91.

[4] 李晋庆, 胡焕性. 聚焦型破片杀伤战斗部聚焦曲线的工程设计[J]. 兵工学报, 2004(5): 529-531.

[5] 李向荣, 刘宗伟, 周世海. 聚焦战斗部与普通杀爆战斗部毁伤效能比较[J]. 弹箭与制导学报, 2010, 30(5): 100-102.

[6] 宋浦, 肖川, 袁宝慧. 破片聚焦式战斗部毁伤直升机类目标的研究[J]. 弹箭与制导学报, 2002(3): 50-51, 55.

[7] 李明星, 王志军, 黄阳洋, 等. 不同形状轴向预制破片的飞散特性研究[J]. 兵器装备工程学报, 2017(12): 65-69.

[8] 黄正祥, 祖旭东. 终点效应[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 96-97.

[9] 李媛媛, 高立龙, 李巍, 等. 抗过载炸药装药侵彻安全性试验研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 702-705.

[10] 苗成才, 吉应旭, 钱露, 等. 新型联四唑类含能材料 TKX-50 的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(5): 7-11.

[11] BAKER P J. Impact-initiated detonative and nondetonative reactions in confined TRITONAL, COMPOSITION H-6, and PBXN-109[C]. Snowmass: 11th Symposium on Deonation, 1988.

[12] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.

[13] THOMAS M, KLAPOTKE, PHILIPP C, et al. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich, 4', 5, 5'- tetraamino-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazolium cation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015(3): 2658-2668.