

doi: 10.7690/bgzd.2014.07.024

DNAN 基熔铸炸药工艺特性

牛国涛, 金大勇, 罗一鸣, 曹少庭, 王亲会

(西安近代化学研究所第二研究部, 西安 710065)

摘要: DNAN 具有良好的低易损性能, 为了更好地了解其在混合炸药应用中的优缺点, 从而在其配方设计中打下良好的基础, 对其工艺性能进行了研究。利用扫描电镜从微观结晶上和利用 CT 扫描等从宏观上对 DNAN 和 TNT 的熔铸工艺特性进行了对比分析。结果表明: 在相同工艺条件下, DNAN 的体积收缩比 TNT 更大, 结晶过程中更容易形成缺陷; 在混合炸药中, DNAN 基炸药中加入固相时容易结团, 凝固过程中更容易分层, 这是由 DNAN 炸药本身的性质决定的, 但通过加入助剂和改善工艺条件可以使 DNAN 具有良好的工艺和能量适应性, 从而更好地应用于熔铸炸药中。

关键词: 不敏感炸药; DNAN; TNT; 工艺特性

中图分类号: TJ410.5 **文献标志码:** A

Technical Characteristics of DNAN-Based Melt-Casting Explosives

Niu Guotao, Jin Dayong, Luo Yiming, Cao Shaoting, Wang Qinhui

(No. 2 Research Department, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The good low-vulnerability had found in DNAN, the exploration for the technical characteristics of DNAN was conducted in order to better understand the merits and flaws of insensitive DNAN and apply it in the composite explosive formulations. The technical characteristics for DNAN and TNT was conducted by SEM from microcosmic crystallization and by CT and so on from macroscopic. The results showed that in the same processing condition, the bulk shrinkage of DNAN was bigger than that of TNT, and the flaws easily came into being in the process of crystallization. DNAN-based explosives, in which the solid components were easy to agglomerate in mixing resulted in delaminating, which were due to characteristics itself and were improved by incorporating aids and adjusting process parameters to make DNAN flexible, which made DNAN better apply to melt-casting explosives.

Keywords: insensitive munitions; DNAN; TNT; technical characteristics

0 引言

自 20 世纪 80 年代初, 低易损性炸药被提出并逐渐成为炸药的发展趋势之一, 短短几十年世界各国纷纷研制出性能优良的低易损性炸药配方。美国、北约等西方国家特别强调要发展不敏感弹药 (insensitive munitions, IM), 低易损性炸药已经进入大面积推广应用阶段^[1]。2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 就是其中的一种低易损性载体炸药, 其撞击感和摩擦感度低, 与高氯酸铵 (AP) 相容, 有较宽的能量调节范围, 有良好的应用前景。美国皮卡汀尼兵工厂研发了一系列以 DNAN、RDX 或 HMX 以及 AP 为基的低成本、低感度 PAX 系列熔铸炸药^[2], 尤其是 PAX-28 配方爆炸威力达到了 1.62 倍的 B 炸药当量^[3]。

从目前国内外研究情况来看, 主要关注系列配方的研制以及其爆轰性能的研究。例如 John Niles 等^[3]研究的 PAX-21/25/28 系列混合炸药, 既有很高的爆轰性能, 又有较低感度; Steven Nicolich 等^[2]亦从爆轰性能方面研究了 RDX 和 HMX 在

DNAN 中的应用, 为 DNAN 基配方的设计提供借鉴; 王浩等^[4]利用 DNAN 有效地降低了 DNTF 的冲击波感度; 王红星等^[5]研究了 DNAN 的热安全行为, 得到其自发火温度、爆炸延滞期和热爆炸连接温度, 证明 DNAN 可以安全地应用于熔铸中; 王亲会^[6]综述了 DNAN 作为载体炸药的优缺点, 并提出了未来合理应用的方法; 王春光^[7]结合配方和型号从应用的角度表明了 DNAN 工艺可行性等。

上述文献主要从配方和应用出发, 对于 DNAN 本身工艺特性的本质没有揭露。基于此, 笔者从 DNAN 自身的角度研究其作为载体时对熔铸炸药工艺的影响。

1 DNAN 与 TNT 炸药性能差异

炸药的工艺特性是设计装药工艺的基础, 直接关系到装药工艺方案、工艺流程和工艺参数的设计并最终决定装药技术指标的实现。作为液相载体炸药的 DNAN 和传统的 TNT, 由于各自本身的性能差异导致装药工艺有显著的差别。2 种单质炸药的性

收稿日期: 2014-01-15; 修回日期: 2014-02-20

作者简介: 牛国涛(1983—), 男, 河北人, 硕士, 助理研究员, 从事混合炸药配方及装药技术研究。

温、低密度和低爆压等,然而 DNAN 的低毒性和低易损性使其替代 TNT 成为趋势。DNAN 的低氧平衡可以添加类似 AP 的氧化剂来调节,AP 的加入还提高了体系的密度、爆速、爆压和总能量;可以通过加入低熔点的小分子像 MNA 等来解决 DNAN 的高熔点问题,以改善 DNAN 作为载体炸药在混合炸药中的适应性。

表 1 DNAN 和 TNT 炸药的理论性能比较^[3]

性能	DNAN	TNT
分子式	$C_7H_6O_5N_2$	$C_7H_5O_6N_3$
相变焓/(kJ/mol)	16.65	19.21
等压下的比热容/($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	$(17^\circ C < t < 67^\circ C)$ $1.06+3.32 \times 10^{-3}t$	$(40^\circ C < t < 70^\circ C)$ $0.997+2.24 \times 10^{-3}t$
熔点/ $^\circ C$	96	83
氧平衡 CO_2 /%	-97	-74
晶体密度/(g/cm^3)	1.56	1.65
液相密度/(g/cm^3)	1.35	1.45
爆压/GPa	16.59	20.75
爆温/K	3141	3715
爆速/(km/s)	6.742	7.236
爆容/(mol/kg)	24.43	24.41

说明:加粗字体项为作者测试得到。

2 DNAN 与 TNT 在微观上工艺特性差异

两者的熔点差别较大, DNAN 熔点比 TNT 高出约 $13^\circ C$, 达到 $96^\circ C$, 且其热容比 TNT 也小, 因此其熔融结晶后的形态也存在较大差别。利用放大倍率 100 倍的光电显微镜观测了 DNAN 及 TNT 的熔融/结晶过程, 2 种材料自然冷却后的形貌如图 1。

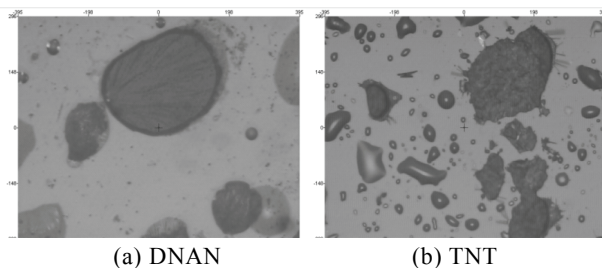


图 1 DNAN 及 TNT 重结晶后的显微形貌

从图 1 可以看出, 对 2 种材料加热熔化再自然冷却, DNAN 和 TNT 均具有显著的外形收缩, TNT 出现大量的枝状结晶。采用扫描电镜对上述样品进行了进一步分析, 其微观形貌如图 2 所示。

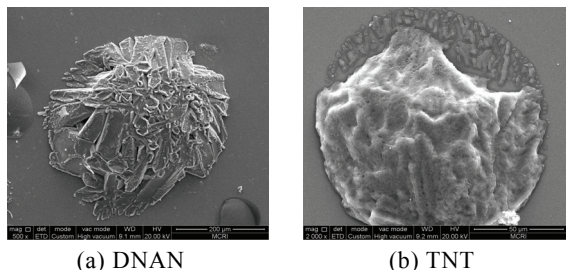


图 2 DNAN 与 TNT 重结晶的电镜扫描照片

从图 2 可以看出, DNAN 和 TNT 2 种熔铸载体

炸药在凝固过程中表现出较大的差异, 具体表现及其可能的原因如下:

1) DNAN 表现出了较大的体积收缩, 收缩空间杂乱分布于整个晶体结构之中。这可能是由于 DNAN 熔融—结晶的相变焓相对较低, 而凝固过程非常短暂, 不利于形成致密的结晶, 液相密度从 $1.35 \sim 1.56 g/cm^3$, 体积收缩 13.5% (TNT 为 7%) 从而出现较大的收缩空隙。

2) TNT 也具有较大的体积收缩, 但收缩产生的空隙较为集中, TNT 结晶后的晶体相对较密。这可能是因为 TNT 的熔融—结晶的相变焓较高, 其分子在结晶过程中会伴随着放出较多的结晶潜热, 能够延缓温度的降低, 粘度较小, 分子扩散正常方向排列, 使结晶速度提高, 从而形成较细的结晶。

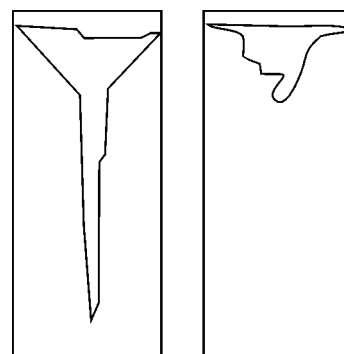
从以上分析可知, 在相同的工艺条件下, DNAN 的凝固结晶质量不如 TNT。

3 宏观上 DNAN 与 TNT 在工艺特性的差异

将 DNAN 和 TNT 2 种炸药分别注入 $\phi 60 mm$ 的开合模具进行装药工艺试验, 使其在室温下自然冷却。对完全凝固成型后的药柱用 X 光进行了内部缺陷检测, 药柱及其内部缺陷示意图如图 3。



(a) DNAN、TNT 药柱外表面



(b) DNAN、TNT 药柱内部缺陷

图 3 DNAN、TNT 在自然冷却后内部缺陷

从图 3 可以看出, 2 种单质炸药都有不同程度的缩孔, 由于整个凝固过程是由下至上、由四周向

中心进行，径向凝固速度大于轴向凝固速度，导致了这种现象的发生。又 DNAN 具有较小的相变热焓，凝固过程更快，液固相密度差值较大，形成的凝固收缩量远大于 TNT，这与前面得到的结论相同。图 4 与图 5 分别是 DNAN 与 TNT 基含铝混合炸药自然凝固后的情况。

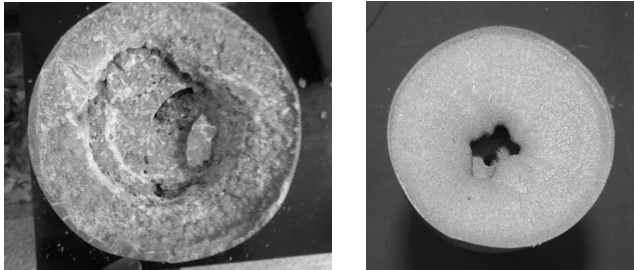


图 4 DNAN 基含铝混合炸药 图 5 TNT 基含铝混合炸药

从图 4、图 5 可以看出：在相同工艺条件下，DNAN 基熔铸炸药的凝固质量低于 TNT 基炸药。相对于 TNT 来说，DNAN 液相密度小，粘度低，固相组分与载体密度差较大，同时 RDX 在 DNAN 中的浸润性较差，溶解度也相对较小，以上原因导致 DNAN 基熔铸炸药药浆容易产生明显的固液相分层现象。在装药过程中，如果 DNAN 基熔铸炸药冷却凝固工艺设计不好，容易导致装药固相沉降，从而产生密度不均匀现象，导致装药质量较差。

由图 6 和图 7 可以明显看出：DNAN 基混合炸药凝固后，在其上端面形成一定厚度的黄绿色 DNAN 层，所以相对于 TNT，DNAN 基混合炸药更容易分层。

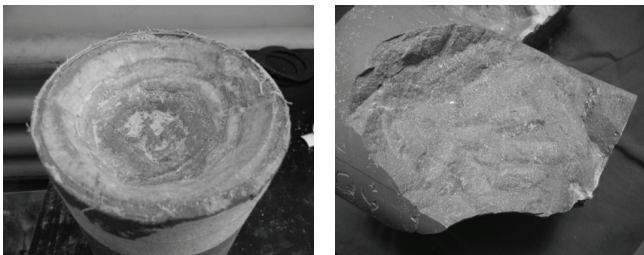


图 6 DNAN 基炸药分层情况 图 7 TNT 基炸药内部情况

由于 DNAN 的热容较小，按照常规工艺进行炸药熔混时，固相炸药颗粒的加入很容易导致药浆的冷却，从而产生炸药结团现象，使药浆搅拌产生困难，不易形成成分均匀的药浆。同时在大药量机械化搅拌过程中，由于结团的炸药受到搅拌浆的挤压和摩擦，容易产生危险；因此，从工艺安全性考虑，需要对炸药混合工序进行研究与设计。

研究发现，炸药组分在混合前预热至一定温度，可以减弱 DNAN 液相的放热凝固现象，避免炸药结团而产生的危险。固液相接触时的吸放热过程如下：

$$\int_{T_{\text{固}}}^{T_{\text{熔点}}} C_{P\text{固}} M_{\text{固}} dT = \int_{T_{\text{熔点}}}^{T_{\text{液}}} C_{P\text{液}} M_{\text{液}} dT \quad (1)$$

对于 DNAN/RDX/AL 体系，对 RDX 和 Al 固相颗粒在投料前分别预热至 60、70、80 °C 后，将其加入 DNAN 液相进行搅拌，结果表明：将固相颗粒加热至 60 °C 后，能削弱结团现象，如图 8、图 9。

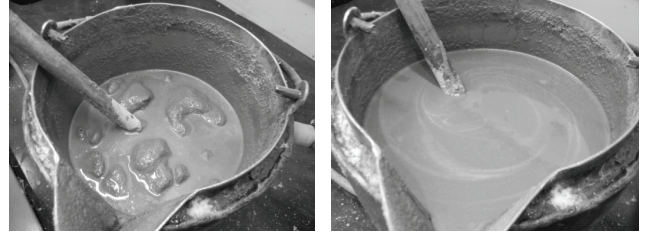


图 8 未预热时结团现象 图 9 预热后不结团情况

综上所述，与 TNT 基熔铸炸药相比，DNAN 基熔铸炸药由于熔点高、热熔小、黏度小药浆易分层等原因，使其工艺性较差，对工艺技术要求严苛，要想达到较高的装药质量并确保工艺安全性，必须根据 DNAN 基混合炸药的工艺特性，设计具有针对性的装药工艺技术，从而确保装药质量。

4 结论

通过从微观和宏观 2 方面对 DNAN 和 TNT 工艺特性进行对比研究，可得出如下结论：

- 1) 作为载体时，DNAN 和 TNT 在装药工艺上有较大的差异：例如 DNAN 的体积收缩比 TNT 更大，结晶过程中更容易形成缺陷等，这是由它们本身的性质决定的；
- 2) DNAN 在爆轰性能和工艺性能上均低于 TNT，但是其良好的低易损性使得其取代 TNT 成为可能，而且其在爆轰性能和工艺性能的劣势可通过加助剂 (AP 等) 和改善工艺条件加以解决。

参考文献：

- [1] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 78-80.
- [2] Steven N, John N, Pamela F. Recent developments in reduced sensitivity melt pour explosives[C]. 34th International Annual conference of ICT, Karlsruhe, 2003.
- [3] John Niles, Steven Nicolich. PAX-21, PAX-25, PAX-28: A Family of New Low Cast Insensitive Melt Pour Explosives[M]. 西安: 熔铸炸药及装药工艺研究英文资料汇编. 兵器 204 所, 2011: 88-97.
- [4] 王浩. DNAN 降低 DNTP 冲击波感度研究[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 435-438.
- [5] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣, 等. DNAN 炸药的烤燃实验[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 183-186.
- [6] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 25-28.
- [7] 王春光, 魏敏, 刘学柱, 等. DNAN 基高威力钝感熔铸炸药装药工艺应用[J]. 兵工自动化, 2013, 32(1): 42-45.