

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.006

聚合物基与传统熔铸载体炸药的工艺性差异研究^{*}

张蒙蒙 罗一鸣 王红星 蒋秋黎 杨 斐
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为了研究聚合物基熔铸炸药与传统结晶型熔铸载体炸药装药工艺性能的差异,采用载体微观凝固形态检测、熔铸炸药流变性能测试、X 光缺陷检测、凝固过程中温度-时间变化曲线检测、药屑状态观测等方法,对聚合物基熔铸炸药与传统结晶型 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)基熔铸载体炸药的微观凝固特征、流动性能、缺陷分布、凝固过程释热、药面处理方式进行了研究。结果表明,聚合物基熔铸炸药载体凝固过程中未出现明显的固液结晶面;随着固体质量分数的提高,炸药流动性降低,但 3 种炸药均具有满足装药需要的流动性;DNAN 基、DNTF 基熔铸炸药凝固缺陷呈现不规则、缩孔深的凝固补缩特点,聚合物基熔铸炸药凝固收缩则体现出小幅度、集中、规则的收缩塌陷特点;DNAN 基、DNTF 基熔铸炸药凝固过程中存在过冷及结晶潜热释放现象,聚合物基熔铸炸药凝固不存在过冷和结晶潜热释放,且装药中心达到同一温度的时间明显短,有利于装药效率的提高;3 种配方均具有良好的机械、热和静电安全性;聚合物基熔铸炸药呈现出良好的塑性,后处理比 DNAN 基、DNTF 基熔铸炸药更容易。通过综合分析,聚合物基熔铸炸药综合装药工艺性能优于传统结晶型熔铸炸药。

[关键词] PBX 熔铸炸药; DNAN 基熔铸炸药; DNTF 基熔铸炸药; 装药工艺

[分类号] TJ55

Study on Technological Difference between Polymer Based Explosive and Traditional Melt-Cast Carrier Explosive

ZHANG Mengmeng, LUO Yiming, WANG Hongxing, JIANG Qiuli, YANG Fei
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to study the difference of charge technology between polymer based melt-cast explosive and traditional crystalline melt-cast explosive, the micro solidification characteristics, fluidity, defect distribution, heat release during solidification and surface treatment of polymer based explosive and traditional crystalline DNAN based or DNTF based melt-cast carrier explosive were studied by the test of micro solidification morphology of carrier, rheological properties of melt cast explosive, X-ray defect detection, temperature-time curves detection in solidification process and state observation of powder chips. Results show that there is no obvious solid-liquid crystal surface in the solidification process of polymer based explosive. Fluidity of explosives decreases with the increase of solid content, but it can meet the needs of charging. Solidification defects of DNAN and DNTF based melt-cast explosives are irregular and deep shrinkage, while that of polymer based melt-cast explosive is small, concentrated, and regular. There is a phenomenon of supercooling and crystallization latent heat release in the solidification process of DNAN based and DNTF based melt-cast explosives, but it is not exist in the solidification process of polymer based melt-cast explosive. The time of polymer based melt-cast explosives for the charge center to reach the same temperature is obviously shorter, which is conducive to the improvement of charging efficiency. Those three formulations all have good mechanical, thermal and electrostatic safety. In addition, polymer based melt-cast explosive exhibits good plasticity, and its post-treatment is easier than DNAN based and DNTF based melt-cast explosives. Through comprehensive analysis, the charging process performance of polymer based melt-cast explosive is better than that of traditional crystalline melt-cast explosive.

[KEYWORDS] PBX melt-cast explosive; DNAN based melt-cast explosive; DNTF based melt-cast explosive; charging process

^{*} 收稿日期:2020-10-13
第一作者:张蒙蒙(1986 -),男,助理研究员,主要从事混合炸药的制备与表征研究。E-mail:XSKY2000@163.com
通信作者:罗一鸣(1980 -),男,研究员,主要从事混合炸药的制备与表征研究。E-mail:iamrlym@126.com

引言

高聚物黏结炸药 (polymer bonded explosive, PBX) 是一类由少量高分子黏合大量含能固相颗粒形成的新型混合炸药, 具有能量密度高、机械感度低、力学性能良好等特点^[1]。根据 PBX 炸药制备工艺的不同, 分为压装、浇注、挠性、塑性等炸药^[2]。其中, 压装炸药和浇注炸药能量密度高、力学性能优良, 在高价值武器及侵彻战斗部中应用广泛^[3-5]; 但压装、浇注 PBX 炸药生产工艺复杂、周期长、难以满足大批量装药的需求。基于熔铸炸药适应异型结构、可大批量生产的工艺特征以及 PBX 炸药低机械感度、低易损性的优势, 开展熔铸型 PBX 炸药研制是混合炸药研究的重要方向。

文献[6-7]报道了熔铸型 PBX 炸药配方及黏度测试方法, 所形成的 PBX 熔铸炸药以丁二醇-丁二酸-己二酸共聚物为黏合剂、奥克托今及金属粉为固相材料, 具有安全性好的特点, 但未就其工艺特点进行报道。文献[8]中形成的 40 微晶蜡/60 硝酸钡可视作熔铸型 PBX 炸药试样, 其凝固过程中没有明显的相变点, 相比 40 三硝基甲苯(TNT)/60 硝酸钡试样, 在相同条件下达到 40 ℃左右所需的时间更短。在凝固成型过程中, PBX 熔铸炸药不发生显著结晶、无结晶潜热释放的特点与传统 TNT 和新型 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)结晶型熔铸炸药显著不同。随着研制工作的深入, 聚合物基熔铸炸药不同于传统熔铸装药的工艺特点, 是该型炸药推广应用面临的问题和需突破的难点^[9-10]。

为研究聚合物基熔铸炸药与传统结晶型熔铸炸药在工艺方面的不同, 选择典型 DNAN 基、DNTF 基熔铸炸药作为对比对象, 开展了载体炸药的微观凝固过程结晶特点和炸药宏观熔混装药过程中流平、凝固收缩、工艺安全性及后处理的特点研究, 为聚合物基熔铸炸药工艺研究提供参考。

1 试验

1.1 材料和仪器

DNAN, 工业品, 湖北东方化工有限公司; DNTF, 工业品, 甘肃银光化学工业集团有限公司; 聚合物基复合熔铸载体 FH-1, 西安近代化学研究所。DNAN 基熔铸炸药、DNTF 基熔铸炸药和聚合物 (FH-1) 基熔铸炸药的药块粒径 < 2 cm。

熔铸炸药凝固过程显微观测装置、熔铸炸药流平性测试装置、熔铸炸药凝固速率测试仪, 均为非标设备, 西安近代化学研究所自研; HS-XYD-160 型相变材料凝固缺陷研究系统, 丹东华日理学电气股份公司; 药面修理装置, 非标, 重庆航天工业公司。

1.2 样品制备

熔铸炸药熔化温度取决于载体的熔点, DNAN 熔点为 95 ℃, DNTF 熔点为 108 ℃, FH-1 软化点为 80 ℃。结合装药厂主要采用蒸汽作为加热介质的事实, DNAN 基熔铸炸药及 FH-1 基熔铸炸药工艺温度设定为 110 ℃; 为保障 DNTF 炸药制备效率, 其工艺温度设定为 120 ℃。试样的成分及工艺温度如表 1。采用油浴精确控制工艺温度, 将上述炸药药块投于桨式熔药锅内, 在搅拌桨的带动下熔化并混合均匀后, 保温搅拌 10 min, 根据测试需要浇铸于壳体或测试仪器腔体内, 揉搓熔态料浆获得测试所需药粉。试样药面处理采用药面修理装置进行车削, 其中, FH-1 基熔铸炸药采用铜刀手工修理。

1.3 试验过程

1.3.1 微观凝固特性检测

取 1 mg 待测载体样品粉末置于厚度为 0.13 mm 的 Ø15 mm 和 Ø8 mm 盖玻片之间, 加热至高于载体熔点温度 10 ℃ 以上, 保温 5 min, 然后自然冷却, 在显微观测装置中采集样品凝固过程的视频。根据视频内容, 截取特征照片。

1.3.2 流平性测试

流平性是熔铸炸药装药过程中的重要指标。流

表 1 试样组成及制备工艺温度
Tab. 1 Components and technical temperature of samples

配方	组分质量比	工艺温度/℃
1 [#]	$m(\text{DNAN}) : m(\text{HMX}) : m(\text{Al}) : m(\text{其他}) = 20 : 73 : 5 : 2$	110
2 [#]	$m(\text{DNTF}) : m(\text{AP}) : m(\text{Al}) : m(\text{其他}) = 23 : 45 : 30 : 2$	120
3 [#]	$m(\text{FH-1}) : m(\text{RDX}) : m(\text{Al}) : m(\text{其他}) = 12 : 56 : 30 : 2$	110

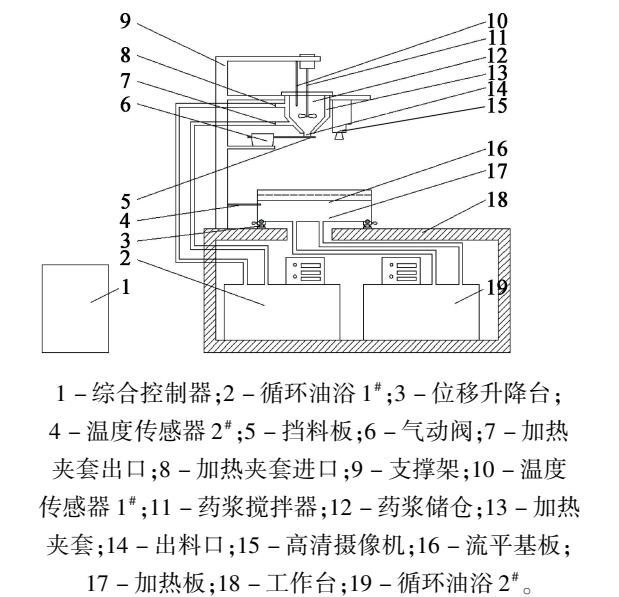


图1 熔态炸药流平性测试装置

Fig. 1 Laying out test device of melting explosives

平性测试装置如图1。将规格为400 mm×400 mm的流平基板加热至80 ℃,容积150 mL药浆储仓加热至熔铸炸药的工艺温度,将熔化的料浆倒入储仓至满,开启搅拌并打开出料口,料浆快速流下,并流动摊平至面积不再增大,待冷却后测量摊开样品的最大直径,根据药饼直径的大小衡量炸药流平性的优劣。

1.3.3 缺陷检测

将熔化好的混合炸药样品浇注于 $\varnothing 40$ mm铜开合模具内,待试样凝固完成后,小心地取出试样,并利用相变材料凝固缺陷研究系统对试样缺陷情况进行表征。

1.3.4 凝固过程温度变化测量

熔铸炸药凝固过程中,炸药内部温度规律是炸药装药护理时间及终点判断的重要依据。熔铸炸药凝固过程温度测试装置如图2所示。将 $\varnothing 40$ mm×240 mm钢模具和 $\varnothing 3$ mm铠装温度传感器预热至80 ℃,在注药前用连接好的传感器在药浆中搅动,

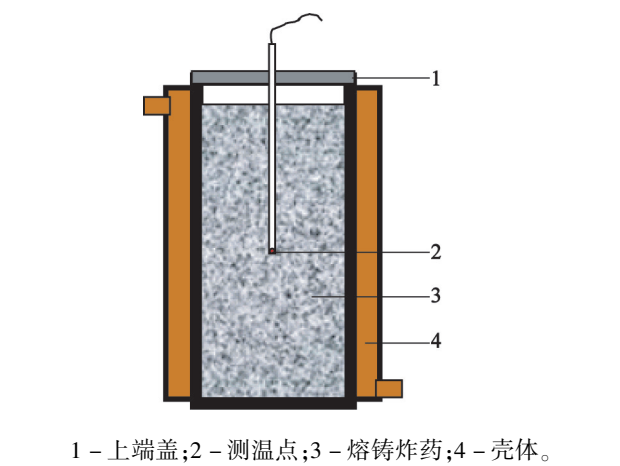


图2 熔铸炸药凝固过程温度测试装置

Fig. 2 Temperature test device of melt-cast explosives during solidification

使之与料浆温度一致,且表面无凝固层,迅速将传感器放入定位孔,并快速将料浆注入钢模具内至满,由温度-时间采集系统记录凝固过程中距底120 mm处温度的变化情况。

1.3.5 药粉静电感度测试

称取药粉15 mg放置于正负电极之间,电极间距 (0.18 ± 0.1) mm,放电电压 (25 ± 0.1) kV。若放电后试样发生爆炸、燃烧、冒烟等现象判定为发生反应,否则判定为不反应。

2 结果与讨论

2.1 微观凝固过程

炸药宏观物理性能是其微观结构的外在表现,为研究聚合物基与传统结晶型载体炸药在微观凝固过程中的不同,采用显微观测装置,在光学显微镜下观察了DNAN、DNTF和FH-1的凝固过程,采集了载体凝固过程特征照片,结果如图3所示。

图3(a)中,DNAN凝固过程存在明显的固液界面,结晶呈现树枝状。分析认为,DNAN分子中含有

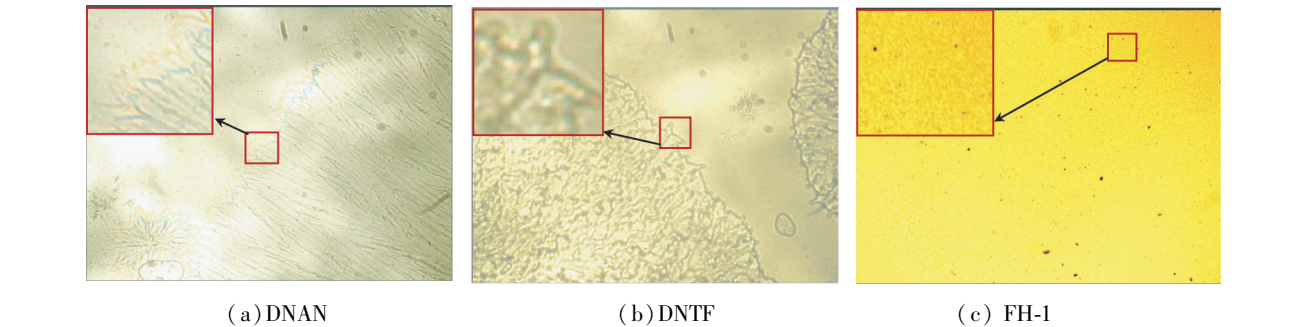


图3 3种炸药载体特征凝固过程

Fig. 3 Characteristic solidification process of DNAN, DNTF and FH-1

硝基和氢原子,在分子间氢键作用下,晶核一旦形成,只有特定方向才利于游离态分子结晶堆积,凝固沿着某一特定方向以树枝状向前生长,树枝晶之间的滞后区域为缺陷(缩松)。

图 3(b)中,DNTF 凝固过程存在明显的固液界面,结晶前沿生长呈现回旋的无规状态。分析认为,DNTF 为无氢分子,分子之间的作用力弱,晶核形成之后,DNTF 结晶堆积,易受液相中杂质或异物影响,结晶生长呈现自由前进的特点,被回旋封闭的区域出现低密度区。

图 3(c)中,FH-1 无显著固液界面。分析认为,聚合物固化过程无显著固液转化行为。

以上特点导致 DNAN 基及 DNTF 基熔铸炸药凝固过程中易产生内部缺陷和疏松。FH-1 因不存在明显的结晶行为,内部不产生因结晶带来的缺陷和疏松,在成型过程中更多呈现出热胀冷缩的塌陷特点。

2.2 流平性能

开展 DNAN 基、DNTF 基和 FH-1 基炸药试样的流平性试验,同样体积的样品最终的流平性情况如图 4 所示,样品最大直径如表 2 所示。

图4、表2结果表明,针对同等体积的试样,最终流平面积及最大直径由小到大的顺序为:

表 2 3 种炸药流平样品最大直径
Tab.2 Maximum diameter of three samples
after laying out test

配方	固体质量分数/%	d/cm
1 [#]	78	13.8
2 [#]	75	19.7
3 [#]	86	13.1

FH-1 基、DNAN基、DNTF 基,与固体质量分数呈反比例关系。分析认为,配方中固体质量分数升高,具有流动性的载体减少,料浆的流动性减弱,导致试样流平面积及最大直径减小。以上 3 种配方中,FH-1 基的流动性稍差,但 3 种配方均能满足战斗部装填的需要。

2.3 收缩性能

熔铸炸药装药缺陷分布对炸药装药工艺控制具有重要的指导意义。制备了规格为 $\varnothing 40\text{ mm}$ 的 3 种炸药药柱,采用 X 光透射开展了试样缺陷分布情况检测,如图 5 所示。

测试结果表明,DNAN基和DNTF基炸药凝固试样中在冒口处有明显的凝固补缩收缩孔,而FH-1基炸药则呈现出热收缩塌陷的特点。分析认为,在凝固过程(载体炸药由液体转变为固态的过程中,DNAN基和DNTF基熔铸炸药存在明显的体积变化

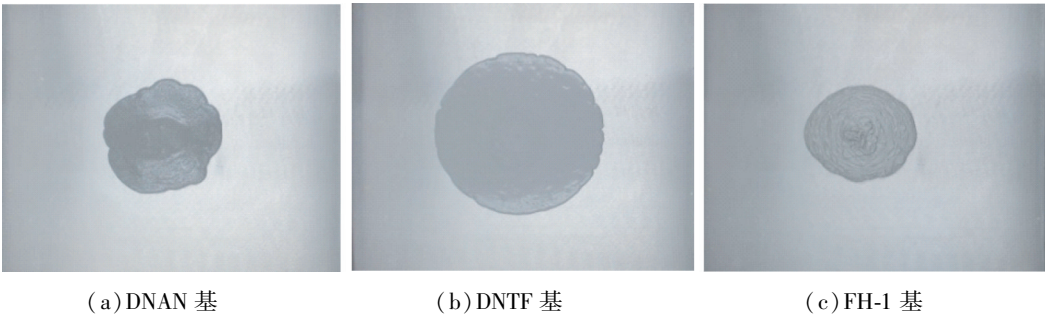


图 4 3 种炸药流平后试样

Fig.4 Samples of the three explosives after laying out test

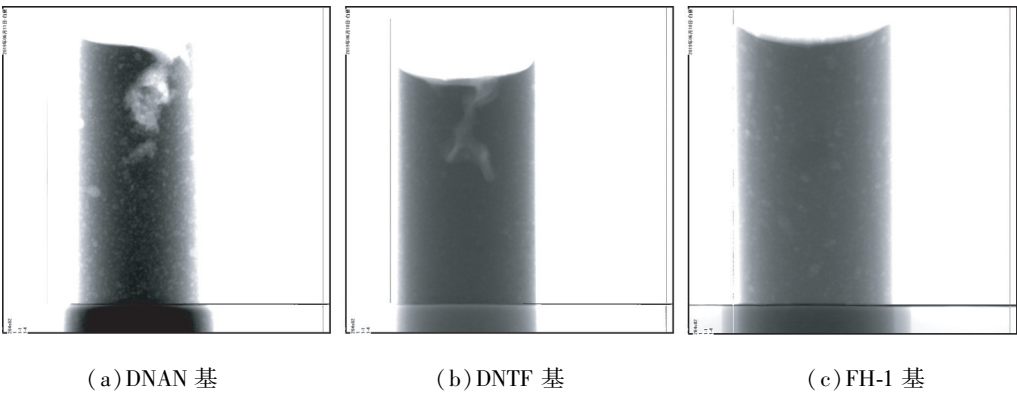


图 5 3 种炸药的试样缺陷

Fig.5 Defects of three samples

及结晶潜热释放现象,导致冒口缺陷呈现不规则缩孔;FH-1基炸药凝固过程表现为聚合物分子结构的扭转、收缩而无显著体积变化及凝固潜热释放,冒口呈现规则的小幅度塌陷。基于以上特点,传统熔铸炸药在装药过程中需要通过保温护理等手段,使凝固缺陷尽量分布于冒口内,后期通过去冒口获得良好装药结构;聚合物基熔铸炸药因不存在显著的冒口缺陷,其护理过程则无需过于严苛,但聚合物分子的结构扭转、收缩与所处环境温度有关,需要适当护理,减少聚合物基熔铸炸药内应力,少量塌陷通过修理即可。

2.4 凝固热行为

熔铸炸药凝固过程中,体系热量随时间的变化情况对装药护理时间具有重要意义。将3种炸药加热至熔化,并保温20 min,具体工艺温度如表3。将料浆加入经预热的温度-时间曲线测试装置中,开展3种炸药装药中心位置温度变化情况测试,结果如图6所示。

表3 3种样品凝固达到相同温度所需要的时间

Tab.3 Time-consuming for solidification to reach the same temperature			
配方	装药规格/ mm × mm	料浆温度/ ℃	到 50 ℃ 所需 时间/min
1 [#]	∅40 × 240	105	51.8
2 [#]	∅40 × 240	120	84.4
3 [#]	∅40 × 240	95	30.0

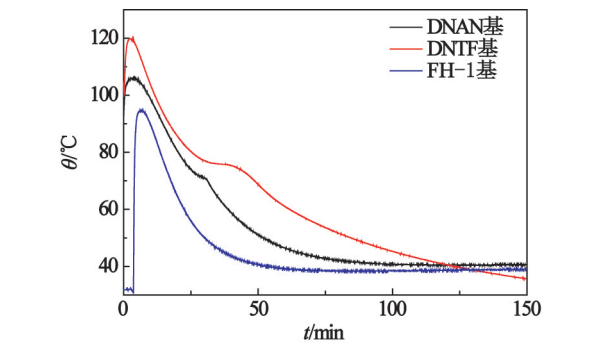


图6 3种炸药凝固过程中温度-时间曲线
Fig.6 Temperature-time curves of three kinds of explosives during solidification

由图6可知,DNAN基、DNTF基熔铸炸药在结晶过程中存在过冷行为,中心温度存在短暂的平台期,之后温度逐渐下降;FH-1基熔铸炸药凝固过程中无明显结晶潜热释放,温度-时间曲线逐渐下降。

分析认为,结晶型材料凝固过程需要一定的过冷度才能达到形核凝固的条件,当结晶释放潜热与体系散热相当时存在短暂的平台期;聚合物基材料

在凝固过程中,聚合物发生扭转、收缩,无显著的结晶热释放,呈现出由外及里的梯度散热过程。聚合物基炸药凝固过程的释热特点,避免了大型装药结构中过热的出现;另外,达到同一中心温度的时间明显短于传统DNAN基、DNTF基混合炸药,缩短了凝固时间,有利于装药效率的提高。

2.5 安全性

熔铸炸药制备过程中物料在机械、热和静电刺激下的工艺安全性是其工艺生产中的关键参数。3种配方的工艺安全性测试结果如表4。

表4 3种样品的工艺安全性

Tab.4 Technology safety of three samples				
配方	撞击感度/ %	摩擦感度/ %	5 s 爆发点/ ℃	静电 感度
1 [#]	16	18	312	不反应
2 [#]	36	30	340	不反应
3 [#]	18	2	277	不反应

结果表明,试样机械感度均可达到低于40%的要求。由于FH-1基炸药中的聚合物连续相具有塑性,有利于机械作用力的释放;因此,其机械感度较传统结晶型熔铸炸药低。试样均具有较高的5s爆发点,具有较高的热感度。试样静电感度结果均为不发生反应,表明对静电刺激不敏感。工艺安全性研究表明,以上3种试样具有良好的机械、热和静电安全性。

2.6 药面修理

炸药装药结束后,对装药断面需要进行修理,使其满足战斗部装药的要求,药面修理的难易程度是战斗部装药效率提高与否的关键环节之一。针对以上3种配方各自的特点,DNAN基、DNTF基混合炸药采用车床车削进行截断,FH-1基熔铸炸药采用铜刀切削,药面修理所得试样状态如图7。

由图7可知,DNAN基、DNTF基药屑为粉末状,而FH-1基呈现出聚合物的塑性。分析认为:传统结晶型炸药载体为硬而脆材料,车削过程的药屑为粉末状,而FH-1基炸药呈现出较好的塑性,可采用铜刀进行药面处理,药屑状态为切削薄片状。FH-1基熔铸炸药具有优良的机械感度性能,其药面修理不仅可以采取传统机械车削的方法,对于异性结构和壳体边缘部位采用人工处理的方式亦便于实施。

3 结论

1)开展了传统DNAN、DNTF和聚合物FH-1载体的微观凝固特征研究。结果表明:DNAN、DNTF凝



(a)DNAN 基

(b)DNTF 基

(c)FH-1 基

图 7 3 种炸药药面修理药粉状态

Fig. 7 State of repair powder of charge surface of three explosives

固过程存在明显的固液相界面, DNAN 界面生长呈树枝状, DNTF 界面呈回旋前进的自由状, 而聚合物基载体则未出现明显结晶凝固特点。

2) 通过 3 种典型炸药工艺过程中流动性、缺陷分布、凝固热行为及后处理特点的研究, 3 种炸药配方均具有良好的工艺流动性, 相比传统熔铸结晶型炸药, 聚合物基熔铸炸药具有凝固过程无显著收缩缺陷、无显著结晶热释放、样品具有塑性后处理方便的特点。

3) 通过开展机械感度、5 s 爆发点和静电感度研究, 结果表明以上 3 种熔铸炸药均具有较好的工艺安全性。

参 考 文 献

[1] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 204-205.

[2] 惠君明, 陈天云. 炸药爆炸理论[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1995: 8.

[3] 李尚昆, 黄西成, 王鹏飞. 高聚物黏结炸药的力学性能研究进展[J]. 火炸药学报, 2016, 39(4): 1-11.

LI S K, HUANG X C, WANG P F. Recent advances in the investigation on mechanical properties of PBX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(4): 1-11.

[4] 唐明峰, 李明, 蓝林钢. 浇注 PBX 力学性能的研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 812-817.

TANG M F, LI M, LAN L G. Review on the mechanical properties of cast PBXs [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(6): 812-817.

[5] 张馨予, 吴艳青, 黄风雷. PBX 装药弹体侵彻混凝土薄板的数值模拟[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 101-

108.

ZHANG X Y, WU Y Q, HUANG F L. Numerical simulation on the dynamic damage of PBX charges filled in projectiles during penetrating thin concrete targets [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(1): 101-108.

[6] 郭昕, 陈春燕, 孙培培, 等. 一种聚合物基熔融炸药: CN111039733A[P]. 2020-04-21.

GUO X, CHEN C Y, SUN P P, et al. Polymer-based fused explosive: CN111039733A[P]. 2020-04-21.

[7] 陈春燕, 郭昕, 孙培培, 等. 一种高粘态聚合物基熔铸炸药粘度的测试方法: CN111006969A[P]. 2020-04-14.

CHEN C Y, GUO X, SUN P P, et al. Method for testing viscosity of high-viscosity polymer-based fusion-cast explosive: CN111006969A[P]. 2020-04-14.

[8] 黄勇, 郑保辉, 谢志毅, 等. 熔铸炸药加压凝固过程研究[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 25-29.

HUANG Y, ZHENG B H, XIE Z Y, et al. Pressured solidification process of melt-cast explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(1): 25-29.

[9] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣. 不敏感熔铸炸药的研究现状及发展趋势[J]. 爆破器材, 2021, 50(1): 1-9.

WANG H X, WANG X F, LUO Y M. Research status and development trend of insensitive melt-cast explosive [J]. Explosive Materials, 2021, 50(1): 1-9.

[10] 金大勇, 王亲会, 蒋秋黎, 等. 一种 DNAN 基熔铸炸药压滤装药工艺安全性分析[J]. 爆破器材, 2015, 44(3): 16-21.

JIN D Y, WANG Q H, JIANG Q L, et al. Safety analysis for filter press process of a DNAN based melt-cast explosive [J]. Explosive Materials, 2015, 44(3): 16-21.