

文章编号: 1006-9941(2013)01-0108-08

## 含能低共熔物研究进展

陈玲, 舒远杰, 徐瑞娟, 徐涛, 王新锋

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 传统的以 TNT 为液相载体的熔铸炸药较难满足钝感弹药(IM)的技术标准要求,限制了其在高性能武器系统中的应用。低熔点单质炸药和分子间低共熔物是 TNT 替代物研究的两大方向。归纳比较了低熔点单质炸药和乙二胺二硝酸盐/硝酸铵(EA)、乙二胺二硝酸盐/硝酸铵/硝酸钾(EAK)、硝基胍/乙二胺二硝酸盐/硝酸铵/硝酸钾(NEAK)以及甲基硝基胍(MeNQ)基分子间低共熔物的研发历史和现状,认为相比新型低熔点单质炸药的合成,研制多体系低共熔物是替代 TNT 的一个有效技术途径。

**关键词:** 物理化学; 熔铸炸药; 低共熔物; TNT 替代物

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.023

### 1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)是一种重要的单质炸药,既可单独用于装填弹药,也可作为混合炸药的组分,广泛用于破甲弹、导弹等常规弹药。然而,人们在长期使用 TNT 的过程中发现,以它为液相载体的熔铸炸药存在着渗油,发脆,空洞,感度较高、力学性能较差、凝固过程收缩大、装药容易出现缺陷(特别是底隙等)、环境适应性较低等问题。此外,它的能量水平也不能满足当今高能低易损炸药的要求。为此,人们进行了大量研究,希望改善 TNT 的性能,或寻找性能优良的可替代 TNT 的新一代熔铸炸药载体。

在 TNT 改性方面,瑞典、英、意、德、澳大利亚等国先后在 TNT 中加入 2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS)<sup>[1-4]</sup>,实验发现 HNS 与 TNT 能形成(TNT)<sub>2</sub>·HNS 络合物,抑制 TNT 过冷,并产生大量晶核,改善 TNT 的结晶性能,提高熔铸炸药装药质量,改进力学性能;在熔融 TNT 中加入 RDX、HMX、Al 粉等各种添加剂以提高能量<sup>[5-6]</sup>;使用聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、3,3'-双叠氮甲基环氧丁烷(BAMO)、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环(NIMMO)、聚丙二醇等高聚物粘结剂降低炸药的感度,增强成型性

能<sup>[7-8]</sup>,但收效甚微。

为了使熔铸炸药满足钝感弹药(IM)的标准,研制以 TNT 替代物为连续相的新型熔铸炸药成为近年研究的热点,其中低熔点单质炸药和含能低共熔物是 TNT 替代物研究的两大方向。

### 2 低熔点单质炸药

4,4,4,-三硝基丁酸-2',2',2',-三硝基乙酯(TNETB)曾在 20 世纪 70 年代<sup>[9]</sup>代替 TNT 作为熔铸炸药液相载体;80 年代,美国匹克汀尼兵工厂等研制了 2,4-二硝基苯甲醚<sup>[10-17]</sup>(DNAN),20 世纪 90 年代美国合成了 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷<sup>[17-25]</sup>(TNAZ)。与此同时,俄罗斯在大量咪唑类衍生物研究发现了 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑<sup>[26-27]</sup>(DNTF)等低熔点的高能量密度材料。此后,科研工作者又相继对这些低熔点单质炸药进行了大量合成研究,借助各种分析测试手段分别对它们的结构和性能进行了表征、测试,部分性能见表 1。

这些低熔点单质炸药能量水平满足要求,TNAZ、DNTF、DNAN 的应用研究也已经获得重要进展。然而,TNAZ 的感度<sup>[25,28]</sup>和蒸汽压比 TNT 高,其熔化态的高挥发性和冷却凝固的晶型易变性使熔融浇铸加工过程中存在危险,得到的产品机械性能差,冲击波感度高;DNAN 是负氧平衡化合物( $OB_{CO_2} = -96.9\%$ ),爆速低于 TNT;DNTF 的熔点 110 °C 不能满足熔铸炸药液相载体的要求,制造工艺比较复杂;此外,它们在制备、使用过程中还存在着不同程度的缺陷。

收稿日期: 2012-03-02; 修回日期: 2012-05-23

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合重点基金资助(批准号: 11076002)

作者简介: 陈玲(1986-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail: chenglin\_chenling@163.com

通讯联系人: 舒远杰(1969-),男,博士,研究员,主要从事含能材料的合成与理论研究工作。e-mail: syjfree@sohu.com

表 1 低熔点单质炸药的性能

Table 1 Property and performance of explosives with low melting point

explosive	density /g · cm <sup>-3</sup>	melting point /°C	<i>D</i> /m · s <sup>-1</sup>	<i>p</i> /GPa	impact sensitivity /%	friction sensitivity /%	5 s explosion point /°C
TNAZ	1.84	101	8730	37.2	44/32	16/36	-
DNTF	1.937	110.0	9250	41.1	94	12	308
TNETB	-	93.4-94.1	8362	-	36	44	239
DNAN	1.34	94-96	5344	9.51	-	0	-

在过去的几十年中,许多科研工作者探索改进了这些低熔点单质炸药的合成方法和路径,也有大量的文献报道了它们的结构和性能,但至今没有任何一种低熔点单质炸药满足 TNT 替代物的综合性能要求,大规模应用还受到一定限制。因此,研究的焦点逐渐聚集在含能低共熔物上。

### 3 含能低共熔物

含能低共熔物是指两种或两种以上的含能化合物,在其中一个或多个组分熔融的状态下,其他组分溶解其中,从而使熔点降低并使各组分均匀混合的共熔混合物。

用含能低共熔物作熔铸炸药的液相载体具有许多优点:(1)原料价廉易得;(2)不敏感,在制造、使用、周转的各个阶段都很安全;(3)能量高于 TNT;(4)毒性小,无污染,满足液相载体对熔点的要求,便于利用熔铸生产线进行装药,在熔铸炸药方面显示出广阔的应用前景。因此,寻找合适的低共熔物系一直是国内外众多科研工作者不懈的追求。

按低共熔物的物质构成可以将近一个世纪研究的低共熔物分为以下几大类:乙二胺二硝酸盐/硝酸铵<sup>[29-32]</sup>(EA)、乙二胺二硝酸盐/硝酸铵/硝酸钾<sup>[33-36]</sup>(EAK)以及含硝基胍(NQ)、甲基硝基胍(MeNQ)的低共熔物。

#### 3.1 EA 系列低共熔物

乙二胺二硝酸盐(EDD)是一种性能安定的单质炸药,与硝酸铵(AN)化学性质相似,二者按一定比例构成的EA是比较典型的一类分子间低共熔物,最初

由德国人 Stachle<sup>[37]</sup> 研制出来,1932 年, Dyanmit<sup>[38]</sup> 获得了含 EA 熔铸炸药制造方法的专利;在第一次和第二次世界大战之间,德国研究过多种 EA 系列,广泛用于德国的弹壳和炸弹装药,但他们未进一步测定这些配方的性能特征;由于 EA 系低共熔物制造成本低,既不降低 EDD 和 AN 单独使用时的能量性能,又能改善制造和操作的安全,因此法国和其他许多国家都对这个系列的低共熔物很感兴趣,他们<sup>[39]</sup> 分析测试了德国武器中 EDD 和 EA 的性能,结果表明,在甲苯或苯缺乏的情况下,EDD 可以取代 TNT 或 Melinite,EA 可以取代 TNT/AN=50/50(质量分数)。

随着对安全的需求越来越强烈,法国和美国的科学家用加热测试法建立了 EA 系低共熔物的安全操作温度:EDD 在 130~140 °C 开始分解,180 °C 可观察到液化现象,205 °C 开始发生气体变化,230 °C 时则仅有氮气和碳残留。而与 AN 形成低共熔物后在 210 °C 才开始分解,270 °C 有气体变化,300 °C 时可见褐色残留物,均匀地释放出热量。后来 Hershokowitz 和 Akst<sup>[40]</sup> 又在匹克汀尼兵工厂重新考察了 EDD 和 EA 基共熔物的性能并研究了溶剂法制备 EA 的工艺;1978 年,美国 Los Alamos 国家实验室研制了 EA 的单基处理工艺,测定了许多 EA 低共熔物的冲击感度、熔点、临界温度和能量,并发现了一系列可与 AN 形成低共熔混合物的物质,如脲、3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐(ADNT)、5-硝基四唑铵盐(ANT)、二乙撑三胺三硝酸盐(DETN)、5-硝基四唑乙二胺盐(ETN)、硝酸甲胺(MAN)、四甲胺硝酸盐(QMAN),它们与 AN 组成的一系列配方及相关性能见表 2。

表 2 EA 系列分子间低共熔物配方及其性能

Table 2 Formula and performance of EA intermolecular eutectics

explosive (molar ratio)	density /g · cm <sup>-3</sup>	melting point /°C	<i>D</i> /m · s <sup>-1</sup>	<i>p</i> /GPa	impact sensitivity /cm	explosion temperature /K
EDD	1.55	-	7930	23.8	-	1670
AN	1.73	-	7960	21.5	>320	520
TNT	1.654	80.9	6928	19.1	100	-
EDD/AN=1/1	1.658	103	7870	22~28.3	109	-
AN/ADNT=2/1	1.64	-	7844	26.1	-	-
AN/ADNT/EDD=3/1/1	1.607	-	7870	24.2	134	214

1981年,美国空军要求洛斯阿拉莫斯国家实验室仔细研究EA低共熔物,希望取代TNT作为熔铸炸药液相载体。同期,Kieft<sup>[41]</sup>等发展了EA的双基直接处理工艺,并发表了部分数据;1995年,Sumrail等发布专利介绍了EDD,AN,硝酸胍(GN),双氰胺(DCDN),AP,RDX,Al配方以及制备工艺<sup>[31]</sup>,当DCDN/AN/GN=30/54/16时共熔物有最低共熔点。至此,人类对这类低共熔物的研究进入了高潮,研究工作从爆轰理论、性能研究、配方研究到制造工艺研究等方面全面铺开。

国内对EA低共熔物的研究相对薄弱,直至2002年,王晓川<sup>[42]</sup>等对EA低共熔物的制备方法和工艺进行了探索,对反应中的控制参数进行了限制并对EA的分子结构及其热性能和感度进行了初步研究,制成了分子间低共熔物。

EA的爆轰行为与典型的单分子炸药相似,但反应速度和能量释放更快。EA系列低共熔物比TNT钝感,但熔点较高,约105℃,不适于现有熔铸工艺;起爆感度较低,需要加入RDX等高能炸药进行敏化。此外,AN在32℃的相变会引起低共熔物体积变化,制得的熔铸炸药不稳定,易产生裂纹等缺陷,降低了熔铸炸药的使用安全性,因此需要进一步改善。

### 3.2 EAK系列低共熔物

硝酸钾(KN)是EA低共熔物最好的稳定剂,EA低共熔物中加入2%的KN能极大地减少AN密度随温度上升而下降的趋势,添加5%~10%的KN可以形成混晶以阻止AN在-40~+70℃范围内温度波动带来的体积膨胀,消除AN的相变<sup>[42-43]</sup>。通过形成KN/AN固溶体,可减小低共熔物的熔程并提高低共熔物的稳定性。

表3 EAK分子间炸药配方及其性能

Table 3 Formula and performance of EAK

explosive/%	density/g·cm <sup>-3</sup>	D/km·s <sup>-1</sup>	impact sensitivity/%	critical temperture/°C
EDD/AN/KN=46/46/8	1.63	7.6	20	249
EDD/AN/KN/ADNT=38.8/42.6/7.6/11	-	-	74	-
EAK/Al=85/15	1.72	-	-	-
EAK/PEI=98/2	-	-	0	257
EAK/RDX=80/20	-	7.8	-	-

### 3.3 含NQ,MeNQ的低共熔物

Voreck<sup>[46]</sup>发现,在EDD和AN混合物中加入NQ可以形成低共熔物,得到的炸药具有细小的晶体结构,机械强度较好,并在1983年发布了含NQ的

1984年美国报道了EAK低共熔物配方及其制备工艺<sup>[43]</sup>,其组成为EDD/AN/KN=46/46/8(质量分数),熔点为105℃,被美国空军命名为不敏感炸药,计划取代TNT、Tritonal及B炸药,作为MK8-GP航弹的装药,同期报道EAK的改进配方被推荐作为大口径炮弹装药。

1987年,Loverro<sup>[44]</sup>发布了专利介绍聚乙烯亚胺(PEI)及其与EAK的制备方法,性能测试结果(表3)表明,EAK配方中加入0.5%~15%的PEI可以降低EAK的感度。

1999年,赵省向<sup>[45]</sup>等在研究EAK的热分解行为时发现,在170℃后,AN、AK的基线严重偏离,这说明它们有严重的蒸发迹象;EAK的熔点比其中任何一组分的熔点都低,但分解峰温提前,这表明EAK的安定性下降了。接着,他们又研究了RDX在EAK中的分散性,研究了EAKR的热分解特性和热分解动力学,进行了热爆炸实验,并在实验的基础上通过数值模拟计算了化药和装药过程的自加热爆炸危险性、可燃性以及临界热点温度和临界热点尺寸等感度特性。

EAK共熔物的临界直径较大,在实验室中较难测定其能量,虽然有结果表明EAK爆轰能量较其任何一组分的能量高,但配方中硝酸钾使低共熔物中氯化物杂质含量增加,带来设备腐蚀问题并增加操作过程中的毒害;硝酸铵严重的吸湿现象导致浇铸固化过程中需严格控制工艺条件,这极不利于浇铸固化成型,也不适于长期贮存;同时,EAK硬度和模量很高,韧性不好,熔点较高,冲击波感度低,难起爆,干燥混合三种炸药组分以形成共混物需要特殊的工艺,操作过程中需特别留神,因此EAK低共熔物未得到广泛应用。

AN/EDD/KN/NQ(NEAK)分子间低共熔物专利,介绍了它的制备方法以及部分物理、爆轰性质(表4)。

20世纪90年代,Michael等人<sup>[47]</sup>报道甲基硝基胍(MeNQ)与硝酸铵(AN)接触时,会发生酸碱键合作

用,形成复合物,降低它们的熔点,形成低共熔物,以其为基的分子间熔铸炸药性能上略低于 B 炸药,但是感度和成本都低于 B 炸药(表 5)。由于熔点高于 100 °C,装药时能避免水份进入(减压后熔点可低于 100 °C,仍比减压后水的沸点高); MeNQ 是有机化合物,亲水性明显低于 EDD 等有机离子型化合物,使得 MeNQ/AN 复合物吸潮性显著降低。通过添加熔点消降剂如硝基胍、胍的硝酸盐、氨基胍的硝酸盐、脲、硝酸钾、硝酸钠、硝酸锂、硝酸钙、高氯酸铵等可以解决 MeNQ/AN 体系熔点过高的问题,其中 AP 是用得较多的熔点消降剂,用量可以在 0.1%~25% 间调整<sup>[48]</sup>,基本原理为 MeNQ 与富氧物质 AP 反应生成 MeNQ·HClO<sub>4</sub>,熔点 104 °C。此外,AP 还可以为爆炸反应供氧促使低共熔物在空气中发生剧烈的爆轰直至反应完全<sup>[49]</sup>,提高低共熔物的冲击波感度<sup>[50]</sup>。

1990 年,美国专利报道的以 NQ、MeNQ 为基的低共熔物配方,其组成为 43.5% 甲基硝基胍、36% 硝酸铵、10.5% 硝基胍、10% 高氯酸铵,熔点为 100 °C。将此低共熔物应用于熔铸炸药中成本很低,但近于 100 °C 的熔点使其不适合采用现有的水蒸气加热熔化的工艺流程。同时,配方中 AN 的低温相变和吸湿现象使熔铸炸药在凝固过程中放热速率有差异,造成熔铸炸药出现偏析、裂纹等缺陷,降低了熔铸炸药的力学性能和安全使用性能。

1992 年在美国钝感军火技术研讨会(IMTS)<sup>[51]</sup>上,美国空军报道的含 MeNQ 的分子间低共熔物,爆速 7600 m·s<sup>-1</sup>,通过慢速烤燃试验,已作为熔铸炸药液相载体,应用于美国 AFX-453 型号航弹中;同期发表了 NEAK 的有关性能研究报告。该体系具有与 TNT 相似的物理和爆轰性质,但它们感度更低,生产成本更低,更难能可贵的是它可用现有的熔铸生产设备生产。

1994 年,在美国佛罗里达多伦多市召开的国际含能材料报告会上,美国军界介绍了 3 个系列的分子间低共熔物,其爆速为 5600~7956 m·s<sup>-1</sup>,能量高,安全性能好,成本低,用于装填航弹和大口径炮弹<sup>[45]</sup>。

至 20 世纪 90 年代,国内炸药领域也掀起了低共熔物研究热潮。赵省向<sup>[30-31,33-36]</sup>等对 EA、EAK、NEAK 等分子间炸药的配方、制备方法及各项性能指标进行了系统的研究(表 4)。

2008 年,夏云霞<sup>[52]</sup>等对 NQ/MeNQ/AN/AP 分子间低共熔物进行了改良研究。改进后的低共熔物配方爆速(计算值)为 7719 m·s<sup>-1</sup>( $\rho=1.645 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),远高

于 TNT,而撞击感度 10%,摩擦感度 0%,熔点降低至 85~90 °C,可以用现有 B 炸药的生产设施对其进行装药生产。这为以含能低共熔物为流动相的新型熔铸炸药的研制奠定了良好基础,为进一步提高其安全性,还应对其进行增韧增弹研究。

上述 MeNQ 基低共熔物在温度变化过程中,硝酸铵会产生相变,引起熔铸炸药裂变,经过多次 32.3 °C 的温度循环操作后,硝酸铵的冲击感度会急剧增加。同时,AN 的粒子尺寸,部分结晶性,冲击感度等性能的变化以及临界直径较大等一系列问题使得低共熔物配方研究困难重重。传统的靠使用精确的低共熔配方或加入乳化剂以减小粒子尺度的方法效果不佳,且工艺过程复杂,因此相应的配方及性能有待进一步研究。

### 3.4 其它低共熔物系

美国匹克汀尼兵工厂和澳大利亚都成功研制了 2,4-二硝基苯甲醚和 N-甲基-4-硝基苯胺共熔物代替 TNT 的熔铸炸药配方,而且通过了钝感弹药标准的试验,但它们的爆轰能量明显低于 B 炸药<sup>[53-55]</sup>。

TNT 与 DNTF 以 62.14:37.86(质量分数)的比例混合后,能够形成熔点为 58 °C 的最低共熔物<sup>[56]</sup>,其余的熔点在 80~100 °C 范围的低共熔物配方都可组成熔铸炸药的良好载体炸药,能量水平高,调节自由度大,可根据研究需要随意调节。但熔融后结晶过程中存在严重的过冷和自加热现象,因而未得到实际应用。

TNAZ/ADNAZ=2:1(摩尔比)时完全混熔,形成熔点为 78 °C 的低共熔物。N-甲基-p-硝基苯胺(MNA)与 DNAN 中添加高氯酸铵也能形成低共熔物<sup>[57]</sup>。

2009 年,任晓宁<sup>[58]</sup>等用高温熔融法制备了 DNTF/PETN 二元低共熔物,并用高压 DSC 有效地抑制熔融 DNTF 的气化或挥发,获得了可靠的 H-X 相图和 T-X 相图。从 T-X 法和 H-X 法获得的 DNTF/PETN 二元体系的低共熔物组成(质量分数)分别为 68.46/31.54 和 67.77/32.23;低共熔温度都为 95.7 °C。

2010 年,张学梅<sup>[59]</sup>等采用溶析法制备了 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚/2,4,6-三硝基苯甲胺=40/60(质量比)两组分低共熔物和 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚/TNAZ=40/60(质量比)两组分低共熔物,熔点分别为 89 °C 和 84 °C,部分性能见表 6<sup>[59]</sup>。王浩<sup>[60]</sup>等通过冲击波感度、红外光谱、X 射线衍射和扫描电镜等试验研究了 DNTF、DNAN 以及不同比例 DNTF/DNAN 共熔物冲击波感度的变化情况,分析了 DNAN 降低 DNTF 冲击波感度的机理:当少量 DNAN 与 DNTF 形成共熔物而存在于样品中后,形成的共熔物会包覆在 DNTF 结晶

表面,在结晶滑移时产生的摩擦和剪切作用由于共熔物的存在而降低,使 DNTF 不易发生反应,即感度降低。因此,不同比例 DNTF/DNAN 共熔物的冲击波感度会

随着 DNAN 含量的增加而降低,但 DNAN 太多则会在结晶内部形成空洞,这是由于 DNAN 在 DNTF 中过量收缩所致。

表 4 含 NQ 的分子间低共熔物配方和性能

Table 4 Formula and performance of intermolecular eutectics contain NQ

explosive/%	$\rho_{TMD}/g \cdot cm^{-3}$	melting point/ $^{\circ}C$	impact sensitivity/cm	$D/km \cdot s^{-1}$
EDD/AN/NQ = 35/35/30	1.69	97	-	5.67
AN/ADNT/NQ = 1.38/1/1.83	1.65	-	-	-
EDD/AN/NQ/KN = 42.64/42.67/7.07/7.62	1.67	97	-	5.25
EDD/AN/NQ/KN = 46/39/8/7	1.687	98	55	8.02
NEAK/RDX = 85/15	1.705	-	42	8.17
EDD/AN/NQ/KN/glass = 25/21.15/49.1/3.75/0.9	1.64	-	104	7.03

表 5 MeNQ/AN 体系低共熔物配方及性能

Table 5 MeNQ/AN eutectic formula and performance

explosive/%	melting point/ $^{\circ}C$	$\rho_{TMD}/g \cdot cm^{-3}$	impact sensitivity/%	$D/km \cdot s^{-1}$	friction sensitivity/%	$P/GPa$
AN/MeNQ = 50/50	118.4	-	-	-	-	-
AN/EDD/KN/NQ = 39/46/7:8	98	1.678	55	8.02	-	-
MeNQ/AN/NQ = 31.3/45/23.7	101	1.63	112	7.6	-	-
MeNQ/AN/NQ/AP = 43.5/36/10.5/10	100	1.72	143	7.4	-	-
MeNQ/AN/NQ/AP/HN = 37.8/31.3/9.1/8.7/13.1	87-89	1.645	10	7.719	0	21.78

Note: TMD is theory maxium density.

表 6 低共熔物配方及性能<sup>[60]</sup>

Table 6 Eutectic formula and performance

explosive/%	density/ $g \cdot cm^{-3}$	melting point/ $^{\circ}C$	$D/km \cdot s^{-1}$	impact sensitivity/cm	friction sensitivity/%	5 s explosion point/ $^{\circ}C$	$Q_v/kj \cdot kg^{-1}$
AN/ADNT = 48/52	1.64	-	7.89	65	-	-	-
DNTF/TNT/HMX = 36/4/60	1.902	100	9.085	62	62	300	5934
DNTF/TNT = 90/10	1.904	100	8.986	-	-	-	8915
DNTF/TNT/HMX/Al = 36/4/50/10	1.96	-	8.915	-	-	-	6571
3-amido-2,4,6-tri-nitro-anisole/ 2,4,6-tri-nitro-benzedrine = 40/60	1.668	89	7.015	57.3	4	344	-
3-amido-2,4,6-tri-nitro-anisole/TNAZ = 40/60	1.785	84	7.995	57.9	4	277	-

## 4 小 结

相比新型低熔点单质炸药的合成,研制多体系低共熔物是替代 TNT 的一个有效技术途径。目前,在含能低共熔物研制方面国内外已开展了大量工作,报导了多种低共熔物配方体系及相关性能,其中 MeNQ 基低共熔物是最有希望替代 TNT 作为熔铸炸药液相载体的低共熔混合物。如美国以 43.5% MeNQ、

36% AN、10.5% NQ、10% AP 为配方形成的低共熔物,已作为非 TNT 基熔铸炸药液相载体应用于美国 AFX-453 型号航弹中。中物院化材所也对这个配方和改进配方进行了部分性能研究。但已有的研究工作多是基于实验的低共熔物配方研制和性能测试,对于低共熔物的结构形态、形成机制、以及结构对性能的影响等尚未涉及。因此,含能低共熔物配方理论研究是今

后该领域的研究重点和发展趋势。

致谢:感谢中物院 NSAF 重点基金《熔铸炸药的增韧增弹及降黏研究》的支持!

#### 参考文献:

- [1] Trevino S F, Portnoy S, Schoi C. Effects of HNS on cast TNT[R]. AD-A077111, 1979.
- [2] Parry M A, Thorpe B W. Nucleation and growth of TNT containing HNS[R]. AD-A057224, 1978.
- [3] Pasupala Ravi, Badgujar D M, Gore G M. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36: 393-403.
- [4] Murray A P, Barry W T. The effective nucleant during the grain modification of TNT with HNS[R]. AD-A076435, 1979.
- [5] 黄亨建,董海山,张明. B炸药的改性研究及其进展[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 183-186.  
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming. Problems and developments in composition B modification research[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 183-186.
- [6] 徐瑞娟,罗宏,王新锋,等. 改性B炸药中添加剂的作业机理[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 5-7.  
XU Rui-juan, LUO Hong, WANG Xin-feng, et al. Effect of additives on the modified composition B[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 5-7.
- [7] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料, 2006, 14(增刊): 321-322.  
DONG Hai-shan. The origin and significant of insensitive ammunition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(Supplement): 321-322.
- [8] 何得昌,徐军培,柴皓,等. 添加剂对TNT成型性能的影响[J]. 火炸药学报, 2000(3): 41-42.  
HE De-chang, XU Jun-pei, CHAI Hao, et al. The effect of additives on the forming properties of TNT[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(3): 41-42.
- [9] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 46-48.  
WANG Qin-hui. A new melt-cast explosive formulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 46-48.
- [10] 舒远杰,霍冀川. 炸药学概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 15-30.
- [11] 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.  
WANG Qin-hui. Overview of carrier explosive for melt-cast composite explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 25-28.
- [12] Pelletier P, Laroche I, Lavigne D, et al. Processing studies of DNAN-based melt-pour explosives formulations[C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Tucson, May 11-14, 2009.
- [13] Damavarapu R, Surapaneni R, Gelber N, et al. Melt-cast explosive materia: US 7304164[P]. 2007.
- [14] Ravi P, Reddy C K, Saikia A, et al. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 37(3): 165-169.
- [15] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic chemistry of explosives[J]. *John Wiley & Sons*, 2007, 23(2): 89-96.
- [16] 张光全,董海山. 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.  
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Review on melt-castable explosives based on 2, 4-dinitroanisole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 604-609.
- [17] 张志忠,王伯周,姬月萍,等. 部分新型高能密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 93-97.  
ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, Ji Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials(HEDM)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 93-97.
- [18] Laroche I P, Pelletier P, Lavigne D, et al. Processing studies of new melt-pour explosive formulations[C] // 39nd Int Annual Conference of ICT. Karlsruhe, June 24-27, 2008.
- [19] Teague C A, Wilson A, Alexander B, et al. Next generation IM mortar fill-optimized PAX-33 development and characterization[C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Miami, October 15-18, 2007.
- [20] Surapaneni R. Insensitive high energy materials[C] // 7nd High Energy Materials Conference and Exhibit. Karlsruhe, December 7-9, 2009.
- [21] Altenburg T, Klapçtke T M, Penger A. Primary nitramines related to nitroglycerine: 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropane and 1,2,3-trinitraminopropane[J]. *Centr Eur J Energ Mater*, 2010, 6: 255-276.
- [22] 程普生. 美研制一系列取代TNT基熔铸炸药的新炸药[R]. 兵器工业部第210研究所, 1987.  
CHENG Pu-sheng. Preparation of TNT-based melt-cast explosives replacement[R]. The No. 210 Research Institute of China Ordnance Industry, 1987.
- [23] 李洪珍,舒远杰,黄弈刚,等. 高能密度材料1,3,3-三硝基氮杂环丁烷研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 111-115.  
LI Hong-zheng, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Research progress in high energy density material 1, 3, 3-trinitroazetidene[J]. *Chemical Research and Application*, 2003, 15(1): 111-115.
- [24] 杜闪,赵家乐,李永祥,等. 熔铸炸药载体的研究进展及其性能比较[J]. 化工中间体, 2011(6): 32-35.  
DU Shan, ZHAO Jia-le, LI Yong-xiang, et al. Study progress on melt-cast explosives carriers and comparison of their performance[J]. *Chemical Intermediate*, 2011(6): 32-35.
- [25] Sikder N, Sikder A K, Bulakh N R, et al. 1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ), a melt-cast explosive: Synthesis, characterization and thermal behaviour[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, (113): 35-43.
- [26] 王亲会,张亦安,金大勇. DNTF炸药的能量及可熔铸性[J]. 火炸药学报, 2007, 27(4): 14-16.  
WANG Qin-hui, ZHANG Yi-an, JIN Da-yong. Energy and castibility of DNTF explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 27(4): 14-16.
- [27] 胡焕性,张志忠,赵凤起,等. 高能密度材料3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.  
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 155-158.
- [28] ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl) furoxan[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011(14): 95-99.
- [29] Ravi P, Badgujar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2011, 36: 393-403.

- [30] 赵省向, 张亦安, 张成伟, 等. 一种制备 EDD 的工艺方法[J]. 含能材料, 2002, 10(3): 97-99.  
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, ZHANG Cheng-wei, et al. A kind of method for preparing EDD[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(3): 97-99.
- [31] 赵省向, 张亦安, 胡焕性, 等. 表面活性剂改善 RDX 在 EA 低共熔物体系中的分散性研究[J]. 火炸药学报, 2000(3): 43-45.  
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, HU Huan-xing, et al. Surfactants improving the dispersion of RDX in AN-EDD eutectic system[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(3): 43-45.
- [32] 张力永. 分子间炸药的研究现状与发展[J]. 机械管理开发, 2008, 23(3): 57-58.  
ZHANG Li-yong. Development and present situation of research on intermolecular explosive[J]. *Mechanical Management and Development*, 2008, 23(3): 57-58.
- [33] 赵省向, 张亦安, 张为鹏, 等. EAK-RDX 混合物的热分解[J]. 火工品, 2000(2): 9-12.  
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, ZHANG Wei-peng, et al. Thermal decomposition of EAK-RDX mixture[J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 2000(2): 9-12.
- [34] 赵省向, 张亦安, 胡焕性, 等. EAK 分子间炸药的热分解[J]. 火炸药学报, 1999(4): 24-26.  
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, HU Huan-xing, et al. Thermal decomposition of EAK intermolecular explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(4): 24-26.
- [35] 赵省向, 张亦安, 王晓峰. EAK 基熔铸分子间炸药的能量和撞击敏感度[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 29-32.  
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, WANG Xiao-feng. The energy and impact sensitivity of EAK based melt cast intermolecular explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 29-32.
- [36] 赵省向, 胡焕性, 张亦安. EAK 基熔铸分子间炸药的熔化安全性[J]. 兵工学报, 2003, 24(2): 270-272.  
ZHAO Sheng-xiang, HU Huan-xing, ZHANG Yi-an. Thermal stability prediction for the melting process of an EAK-based intermolecular melt-cast explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2003, 24(2): 270-272.
- [37] Stachler A. Procedure for the preparation of explosive; German, 288240[P]. 1995.
- [38] Dynamit A G. Improvement in relating to processes for the manufacture of cast explosive charges having a basis of ammonium nitrate; English, 384966[P]. 1932.
- [39] Hale G C. German explosives in two wars[J]. *Army Ordnance*, 1946, 30: 173-196.
- [40] Hershokowitz J, Akst I. Explosive modification by consolidation of ammonium nitrate with fuel[R]. ADA 033552, 1976.
- [41] Kieft L J V, Hillstrin W W, Pacanowsky E J. The IMX double direct process[R]. ADA 146250, 1982.
- [42] 王晓川, 罗宏, 黄辉. EA 分子间炸药的制备与性能研究[J]. 含能材料, 2002, 10(3): 114-116.  
WANG Xiao-chuan, LUO Hong, HUANG Hui. Study on preparation techniques and properties of intermolecular explosive EA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(3): 114-116.
- [43] Rogers R N, Janney J L. Thermal stability and compatibility prediction for the explosive EAK[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1984, 2: 293-330.
- [44] Loverro J. Ammonium nitrate explosive compositions; US 4701227[P]. 1987.
- [45] 赵省向. EAKR 分子间炸药研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2000.  
ZHAO Sheng-xiang. Research of EAKR intermolecular explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2000.
- [46] Voreck J. Castable high explosive composite compositions of low sensitivity; US 4421578[P]. 1983.
- [47] Michael A Patrick, Stephen A Aubert. Intermolecular complex explosives; US 4948438[P]. 1990.
- [48] 张光全, 董海山. MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 353-355.  
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Synthesis progress and application of N-methyl-N'-nitroguanidine in melt /cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 353-355.
- [49] Sumrail. Aluminized eutectic bonded insensitive high explosive; US 5411615[P]. 1995.
- [50] Manfred S, Wilfred G, Schmidt, et al. Ammonium salt lattice with isomorphously substituted inorganic salts; US 3269879[P]. 1966.
- [51] Stephen S R. The development of AFX-453[C] // Proc Insensitive Munitions Tech Symp. June 15-18, 1992.
- [52] 孙杰, 夏云霞, 张学梅, 等. TNT 替代物研制[R]. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 2011.
- [53] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt pourable TNT replacements; WO2003/0002486 [P]. 2003.
- [54] Phil D J, Arthur Provatas. Characterisation of 2,4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations[C] // Defence Science and Technology Organisation, Australian, 1904.
- [55] Darol Dodd, Mike Ivankoe, Pamela Ferlazzo, et al. PAX-21 reduced sensitivity energetics toxicology [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. Bordeaux, October 8-11, 2001.
- [56] 周文静, 张泉, 刘子如. DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中的结晶动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 267-271.  
ZHOU Wen-jing, ZHANG Gao, LIU Zi-ru. Kinetics of non-isothermal crystallizations of DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic system crystallization in RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 267-271.
- [57] SHAO Ying-hui, REN Xiao-ning, LIU Zi-ru, et al. Ternary phase diagrams of DNTF and TNAZ and their eutectics[J]. *Therm Anal Calorim*, 2011, 103: 617-623.
- [58] 任晓宁, 衡淑云, 邵颖惠, 等. DNTF/PETN 体系的二元相图及低共熔物[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 455-458.  
REN Xiao-ning, HENG Shu-yun, SHAO Ying-hui, et al. The binary phase diagram and eutectic system for DNTF/PETN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 455-458.
- [59] 张学梅, 董海山, 夏云霞, 等. 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成及性能[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 135-138.  
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, XIA Yun-xia, et al. Synthesis and properties of 3-amino-2,4,6-trinitroanisole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 135-138.
- [60] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNAN 降低 DNTF 冲击波敏感度研究[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 435-438.  
WANG Hao, WANG Qin-hui, HUANG Wen-bing, et al. Shock sensitivity of DNTF reduced by using DNAN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 435-438.

## Review on Energetic Eutectic

CHEN Ling, SHU Yuan-jie, XU Rui-juan, XU Tao, WANG Xin-feng

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The use of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) as liquid carrier in traditional melt cast explosives limited their application in high performance weapons for the requirement of the insensitive ammunition. Replacement of TNT by low melt point explosive and intermolecular eutectic mixtures was attempted. This review summarized and compared the previous researches of low melt point explosives and ethylenediamine dinitrate/ammonium nitrate (EA), ethylenediamine dinitrate/ammonium nitrate/potassium nitrate (EAK), nitroguanidine/ethylenediamine dinitrate/ammonium nitrate/potassium nitrate (NEAK) and methyl nitroguanidine (MeNQ)-based intermolecular eutectic mixtures, and it reveals that theory investigation of the formulation is the direction for future development.

**Key words:** physical chemistry; melt-cast explosive; eutectic; TNT replacement

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.023



## 特别策划——《计算含能材料研究》专栏征稿

含能材料的计算研究受到国内外科研工作者的广泛关注。为此,《含能材料》将于2013年10月第5期组织出版“特别策划——《计算含能材料研究》专栏”。内容涉及含能材料的相关计算研究。以原创性研究论文为主,少量研究综述及研究快报。

稿件截稿日期为2013年7月31日。

来稿时请在“拟投栏目”中选择“计算含能材料研究”。

欢迎来稿!

《含能材料》编辑部