

文章编号: 1006-9941(2016)01-0074-05

## DNTF 与 TNT 凝固行为的差异性分析

罗一鸣, 赵凯, 蒋秋黎, 王浩, 王红星

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为了解 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)装药缺陷的形成原因,对比研究了 DNTF 和 TNT 的凝固行为。测试了 DNTF 和 TNT 的体积收缩率。用工业 CT 和扫描电镜观测了 DNTF 和 TNT 的凝固缺陷分布。用 DSC 和热导率测定仪测试了 DNTF 和 TNT 的热性能参数。用凝固速率测试装置获得了描述 DNTF 和 TNT 凝固过程的温度-时间曲线。结果表明, DNTF 和 TNT 的体积收缩率分别为 11.6% 和 12.7%。DNTF 的缺陷分布较为分散,而 TNT 的缺陷分布较为集中。DNTF 和 TNT 的凝固点、凝固热、比热容和热导率分别为 110.2 °C、100.2 J·g<sup>-1</sup>、0.943 J·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>、0.197 W·m<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup> 和 80.9 °C、104.6 J·g<sup>-1</sup>、1.278 J·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>、0.224 W·m<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>。DNTF 的凝固速率高于 TNT。随着凝固层厚度的增加,轴向上各层间发生凝固的间隔时间出现快速缩短的趋势。DNTF 凝固过程具有体积凝固的特点,而 TNT 的凝固过程具有逐层凝固的特点。

**关键词:** 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF); TNT; 凝固缺陷; 逐层凝固; 体积凝固; 凝固速率

**中图分类号:** TJ55; TQ565; O38

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.012

## 1 引言

TNT 是最为常见的熔铸载体炸药,但其能量水平较低,已经越来越不适当当前武器装备的发展需求<sup>[1]</sup>。在 TNT 的替代物中,3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的能量特性最为突出。以 DNTF 替代 TNT 作为载体,开发新型的熔铸炸药,可以大幅提高熔铸炸药的能量水平和毁伤威力,具有重要的应用价值<sup>[2-4]</sup>。

然而研究发现,DNTF 装药质量较差,其单质炸药铸件装药密度仅为理论密度的 91%,而当其与 HMX 或 Al 粉等组成混合炸药后,铸件的相对密度也仅有少量提高<sup>[5]</sup>。由于铸件相对密度较低,其内部必然存在大量缺陷,这会对炸药装药的爆轰性能和使用安全性产生不利影响<sup>[6-7]</sup>。因此,能否有效提高装药密度、减少内部缺陷,已经成为 DNTF 推行应用的关键性问题。

目前,国内外关于 DNTF 凝固行为的研究还较少。周文静等<sup>[8-9]</sup>研究了 DNTF 分别在 HMX 和 RDX 中的非等温结晶动力学,但对于认识 DNTF 凝固缺陷的成因,其作用还比较有限。

因此,本工作对比研究了 DNTF 与 TNT 的凝固行为,并试图通过分析二者之间的差异,来确定 DNTF 凝固缺陷产生的主要原因,从而为 DNTF 装药的质量控制提供参考依据。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

**试剂:** DNTF,西安近代化学研究所自制,纯度大于 99%; TNT,甘肃银光化工公司,纯度大于 99%。

**仪器:** 工业 CT, BT-400 型,俄罗斯莫斯科探伤有限公司,电压 400 kV; 扫描电镜, JSM 5800 型扫描电镜; 凝固速率测试装置:西安近代化学研究所自制; 差示扫描量热仪, 2910 型,美国 TA 公司; 导热系数测定仪: KT-6 型,俄罗斯新西伯利亚计量院。

### 2.2 物性参数测试

取 100 mL 的石英量筒,称量其质量。分别将熔融态的 DNTF 和 TNT 倒入预热后的石英量筒内,测试液体体积。称量倒入液体后量筒质量,其前后质量差即为液体质量,从而可计算被测液体的密度。

采用差示扫描量热仪,分别测试 DNTF、TNT 的熔点、熔融焓和比热容。

采用导热系数测定仪分别测试 DNTF、TNT 的导热系数。

**收稿日期:** 2014-09-08; **修回日期:** 2014-11-27

**基金项目:** 总装备部预研基金(00402020201)

**作者简介:** 罗一鸣(1980-),男,副研究员,主要从事混合炸药设计和工艺技术研究。e-mail: iamrlym@126.com

### 2.3 炸药铸件的缺陷检测

分别将 DNTF 和 TNT 置于蒸汽熔药锅内熔化,将熔化后的液体炸药在室温下倒入开合模内自然冷却,制得  $\phi 60 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  的药柱。采用工业 CT 对 DNTF 药柱和 TNT 药柱进行内部缺陷的检测。

### 2.4 微观结晶形貌观测

将 DNTF、TNT 分别加热至熔融状态,随后将其置于室温下自然冷却。待炸药完全凝固后采用扫描电镜对其结晶形貌进行观测。

### 2.5 凝固速率测试

将被测试样的熔融液倒入带保温层的圆柱型模具内,模具内径为 50 mm,高度为 130 mm。在模具中轴线上垂直设置三个温度传感器。1<sup>#</sup>传感器距模具底部高度为 15 mm,2<sup>#</sup>传感器距模具底部高度为 30 mm,3<sup>#</sup>传感器距模具底部高度为 60 mm,其结构如图 1 所示。

通过温度传感器可获取熔液凝固过程中各点处温度随时间的变化曲线。从温度-时间曲线可以计算出各点处的熔液在熔点温度所保持的时间,从而计算各点的平均凝固速率。

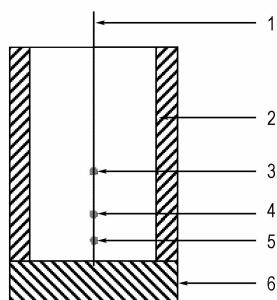


图 1 凝固速率测试装置示意图

1—导线,2—模具,3—3<sup>#</sup>传感器,4—2<sup>#</sup>传感器,5—1<sup>#</sup>传感器,6—底座

Fig. 1 Schematic diagram of solidification rate testing device

1—conductor, 2—die, 3—the 3<sup>#</sup> sensor, 4—the 2<sup>#</sup> sensor, 5—the 1<sup>#</sup> sensor, 6—base

## 3 结果与讨论

### 3.1 凝固过程的体积收缩

TNT、DNTF 的液相和固相存在一定的密度差,当其从液相凝固为固相后,会产生体积收缩。熔液凝固后的体积收缩率可按式(1)<sup>[10]</sup>进行计算。

$$w_v = \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $w_v$  为试样的体积收缩率,%;  $\rho_s$  为试样的固相

密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\rho_l$  为试样的液相密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

测试了 TNT、DNTF 的液相密度;由文献[5]获取了两种试样的固相密度;将上述数据分别代入式(1),计算得到了两种试样的体积收缩率,结果见表 1。

表 1 试样的密度和体积收缩率

Table 1 Density and volume shrinkage of samples

sample	$\rho_s / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_l / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$w_v / \%$
TNT	1.654 <sup>[5]</sup>	1.443	12.7
DNTF	1.937 <sup>[5]</sup>	1.712	11.6

Note:  $\rho_s$  is solid-phase density;  $\rho_l$  is liquid-phase density;  $w_v$  is volume shrinkage.

从表 1 可以看出,DNTF 的体积收缩率与 TNT 大致相当。由于 DNTF 与 TNT 均具有较大的体积收缩率,而当体积收缩所带来的空隙无法得到有效的填充时,则会带来装药铸件的缺陷与疵病。

### 3.2 缺陷分布的宏观特征

为了解 TNT、DNTF 两种材料凝固缺陷的宏观分布情况,采用工业 CT 对两种材料圆柱形铸件进行了无损探伤,其内部的缺陷分布情况如图 2 所示。

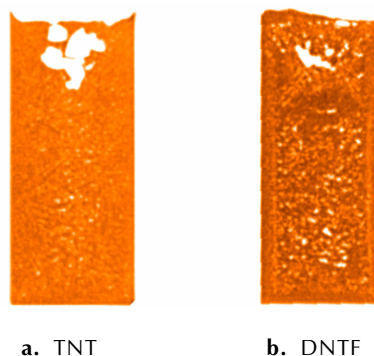


图 2 TNT 和 DNTF 的 CT 扫描照片

Fig. 2 CT scanning photographs for TNT and DNTF

从图 2 可以看出,TNT 凝固时逐渐向下部收缩,而孔隙逐渐向上部聚集,最终形成较大的缩孔结构;而 DNTF 凝固后孔隙聚集的程度较低,大量微小缺陷弥散性的分布在药柱内部。

此外,DNTF 药柱的轴向侧壁及底部形成了一层较为致密的壳状结构,这可能是由于 DNTF 凝固温度与金属模具温度的温差较大,金属-熔体界面上的 DNTF 液相迅速散热达到过冷状态,从而快速凝固所致。

### 3.3 缺陷分布的微观特征

为进一步了解 TNT、DNTF 凝固缺陷的微观分布

情况,通过扫描电镜观测了两种材料凝固后的微观形貌,放大倍率为 2000 倍,如图 3 所示。

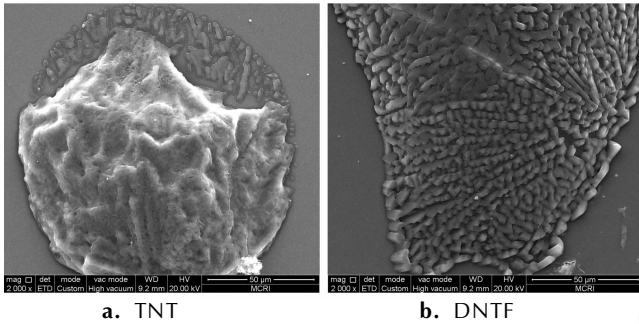


图 3 TNT 和 DNTF 的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of TNT and DNTF

从图 3 可以看出,DNTF 与 TNT 在熔融再结晶后的结晶形貌具有显著差异,其特点分别为:

(1) TNT 体积收缩现象明显,其凝固过程伴随着材料自身聚拢的现象。当 TNT 完全凝固后,出现了明显的固相聚集区和收缩空隙区。

(2) DNTF 凝固过程中出现了大量的晶体生长点,虽然 DNTF 结晶体在整体上并未表现出收缩,但在各晶体生长点周围密集分布着大量的微小空隙。

### 3.4 凝固速率与凝固传热

测试了 TNT 与 DNTF 的热性能参数,如表 2 所示。从表 2 可以看出,相比于 TNT,DNTF 具有更高的凝固点和更低的结晶潜热,这使 DNTF 熔液出现较快的凝固。

表 2 TNT 与的 DNTF 热性能参数

Table 2 Thermal properties for DNTF and TNT

sample	$T_m$ / °C	$\Delta H_f$ / J · g <sup>-1</sup>	$c_p$ / J · g <sup>-1</sup> · °C <sup>-1</sup>	$\lambda$ / W · m <sup>-1</sup> · °C <sup>-1</sup>
TNT	80.9	104.6	1.278	0.224
DNTF	110.2	100.2	0.943	0.197

Note:  $T_m$  is solidifying point;  $\Delta H_f$  is solidification heat;  $c_p$  is specific heat capacity;  $\lambda$  is thermal conductivity.

测试了 TNT、DNTF 两种熔液在凝固过程中,轴线上三点处的温度-时间曲线,结果如图 4 所示。

对于 DNTF 熔液,由于其初始温度与凝固点较为接近,可将其加入模具时间作为凝固开始时间,以温度-时间曲线中温度由凝固点开始下降的时间作为凝固结束时间,则 DNTF 熔液在距模具底部 15,30 mm 及 60 mm 处完成凝固所需的时间分别为 21.8, 32.7 min 和 34.3 min。

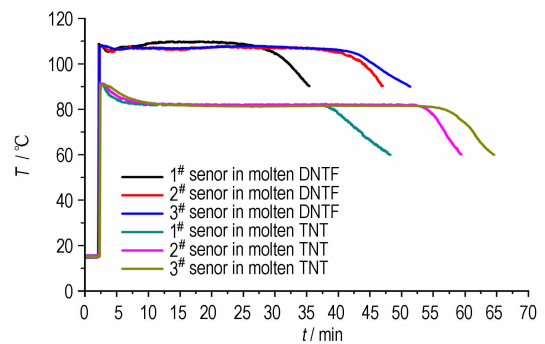


图 4 熔融 TNT、DNTF 中不同测温点温度随时间变化曲线

Fig. 4 Curves of temperature vs time at different thermometric point in molten TNT and DNTF

对于 TNT 熔液,其初始温度高于熔点,可将其降到凝固点温度的时间作为凝固开始时间,以温度-时间曲线中温度由凝固点开始下降的时间作为凝固结束时间,则 TNT 熔液在距模具底部 15,30 mm 及 60 mm 处完成凝固所需的时间分别为 30.9, 43.3 min 和 49.6 min。

从图 4 可以看出,DNTF 与 TNT 熔液凝固过程有明显的区别,主要表现在:

(1) DNTF 比 TNT 的凝固时间短,这可能是由于 DNTF 凝固点较高,与环境温差较大,从而具有更高的散热速率;同时,DNTF 的比热容较低,在散失较少的热量后便会凝固。

(2) 从 2<sup>#</sup>传感器和 3<sup>#</sup>传感器获取的数据来看,在距模具底部 3 cm 和 6 cm 两处,DNTF 熔液发生凝固的间隔时间非常短;而 TNT 熔液的间隔时间则较长,具有明显的先低后高的凝固顺序。这说明,在该凝固条件下,随着凝固层厚度的增加,DNTF 上层熔液受模具径向散热的影响不断加大,从而导致其凝固速率不断加快。这种现象将会造成上层熔液无法对下层凝固层进行充分补缩的后果,从而会在装药中心形成缩孔、缩松等缺陷。

(3) 在降温曲线凝固点处的恒温段,TNT 熔液的温度比较平稳,而 DNTF 熔液温度出现了起伏的现象。这可能是由于,当结晶潜热释放后,凝固层附近的 DNTF 熔液被加热,由于其导热系数较低,所接收的热量不易导出;同时,其比热容较低,少量聚集的热量即可使其温度发生变化,因此温度出现了小幅的波动现象。

### 3.5 凝固差异性分析

根据凝固学的理论,凝固过程可分为逐层凝固、体

积凝固和中间凝固三种方式,其特点分别为<sup>[12]</sup>:

(1) 逐层凝固的凝固区宽度非常窄,凝固前沿直接与熔液接触。当液体凝固成为固体而发生体积收缩时,可以不断地得到液体的补充,铸件内产生分散性缩孔的可能性很小。在最后凝固的部位将留下集中性的缩孔,这种情况可采用冒口来消除铸件内部的缺陷。

(2) 体积凝固的凝固区域较宽,容易发展成为枝状晶体发达的枝晶组织。当这些枝晶组织相互连接以后,使未凝固的熔液分割为一个个互不连通熔液池,最后在铸件中形成分散性的缩孔,即缩松。这类铸件通过冒口难以消除其内部的缺陷。

(3) 中间凝固是介于逐层凝固和体积凝固之间的一种凝固形式。

从 TNT、DNTF 的宏观及微观缺陷分布和凝固过程的温度-时间曲线可以看出,TNT 的凝固行为倾向于逐层凝固,而 DNTF 的凝固行为则倾向于体积凝固。对于熔铸炸药装药,发生体积凝固不利于铸件质量控制,需要尽量避免。

DNTF 发生体积凝固的最主要原因可能是较高的凝固速率。这是因为,当固-液界面上的熔液发生凝固时,将出现显著体积收缩,大量微小缺陷在已凝固的固相附近出现。而此时,固-液界面正快速的向着熔液一侧推移。由于其凝固速率较高,即固-液界面的推移速度较高,在后一截面上的熔液也迅速开始凝固,并失去运动能力,而没有充分的时间对前一截面上出现的孔隙进行填补。这一现象将在熔液凝固过程中循环出现,直至熔液完全凝固。

## 4 结 论

(1) DNTF 与 TNT 相似,在凝固过程中均会产生较大的体积收缩,其体积收缩率分别为 11.6% 和 12.7%。

(2) 由体积收缩所产生的缺陷,在 DNTF 和 TNT 的铸件中则呈现出了不同的分布方式。DNTF 铸件中缺陷呈弥散性分布,而 TNT 铸件中缺陷较为集中,并在铸件顶部形成了较大的缩孔结构。

(3) 相比于 TNT,DNTF 具有较高的凝固点和较低的结晶潜热、比热容和导热系数,这些性质导致了 DNTF 具有更快的凝固速率;并且,随着凝固层厚度的增加,轴向上各层间发生凝固的间隔时间出现快速缩短的趋势。

(4) DNTF 的凝固行为具有体积凝固的特点,而 TNT 的凝固行为具有逐层凝固的特点。

## 参考文献:

- [1] 郑保辉,罗观,舒远杰,等. 熔铸炸药研究现状与发展趋势[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1341-1346.  
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and prospect of melt-cast explosive[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1341-1346.
- [2] 王亲会. DNTF 基熔铸炸药的性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 57-59.  
WANG Qin-hui. Properties of DNTF-based melt-cast explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 57-59.
- [3] 熊贤锋,王浩,高杰,等. DNTF 基熔铸炸药的金属加速作用能力[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 32-34.  
XIONG Xian-feng, WANG Hao, GAO Jie, et al. Metal accelerating ability of DNTF-based melt-cast explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3): 32-34.
- [4] 杨斐,王建灵,罗一鸣,等. DNTF/AP/Al 体系炸药的能量特性分析[J]. 爆破器材, 2014, 43(5): 11-14.  
YANG Fei, WANG Jian-ling, LUO Yi-ming, et al. Explosion energy characteristics of DNTF/AP/Al explosive[J]. *Explosive Materials*, 2014, 43(5): 11-14.
- [5] 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 Explosive & Propellant*, 2011, 34(5): 25-28.
- [6] 王宇,芮久后,冯顺山. 装药缺陷对熔铸炸药爆速影响的实验研究[J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(7): 757-760.  
WANG Yu, RUI Jiu-hou, FENG Shun-shan. Experimental research of the charge defects influence on detonation velocity of melting-cast explosive [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2011, 31(7): 757-760.
- [7] Johansen H, Kristiansen J D, Gjersoe R, et al. RDX and HMX with reduced sensitivity towards shock initiation-RS-RDX and RS-HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 20-24.
- [8] 周文静,覃光明,张皋,等. DNTF 的非等温结晶研究-I. 在 HMX 中的结晶动力学[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 629-632.  
ZHOU Wen-jing, QIN Guang-ming, ZHANG Gao, et al. Non-isothermal crystallization of DNTF: I. crystallization kinetics in HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 629-632.
- [9] 周文静,刘子如,张皋,等. DNTF 的非等温结晶研究(II) 在 RDX 中的结晶动力学[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 16-18.  
ZHOU Wen-jing, LIU Zhi-ru, ZHANG Gao, et al. Behavior of non-isothermal crystallization of DNTF (II): crystallization kinetics in RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 16-18.
- [10] 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: 172-173.  
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military composite explosive[M]. Weapon Industry Press, 1995: 172-173.
- [11] 郭朋林,罗观,习彦,等. TNT 基铸炸药冷却过程温度场变化规律研[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 93-96.  
GUO Peng-lin, LUO Guan, XI Yan, et al. Distribution of temperature field during cooling process of melt-cast explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 93-96.
- [12] 常国威,王建中. 金属凝固过程中的晶体生长与控制[M]. 北

京: 冶金工业出版社, 2002: 97.

CHANG Guo-qi, WANG Jian-zhong. Crystal growth and control

during metal solidification process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 97.

## Difference Analysis between Solidification Behavior of DNTF and TNT

LUO Yi-ming, ZHAO Kai, JIANG Qiu-li, WANG Hao, WANG Hong-xing

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** To understand the reasons for the formation of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) charge defects, the solidification behavior of DNTF and TNT was contrasted and analyzed. The volume shrinkage of DNTF and TNT was tested. The solidification defect distributions of DNTF and TNT were observed by industrial CT and scanning electron microscope. Thermal properties of DNTF and TNT were tested by DSC and thermal conductivity measurer. The curves of temperature vs time describing the solidifying process of DNTF and TNT were obtained by a solidification rate testing device. Results show that the volume shrinkage of DNTF and TNT is 11.6% and 12.7% respectively. The defect distribution of DNTF is more dispersive, but the defect distribution of TNT is relatively concentrative. The solidifying point, solidification heat, specific heat capacity and thermal conductivity are 110.2 °C, 100.2 J · g<sup>-1</sup>, 0.943 J · g<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup> and 0.197 W · m<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup> for DNTF and 80.9 °C; 104.6 J · g<sup>-1</sup>; 1.278 J · g<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup> and 0.224 W · m<sup>-1</sup> · °C for TNT, respectively. The solidification rate of DNTF is higher than that of TNT. With increasing the solidified layer thickness, the interval time of solidification generated between each layer from the lower layer to the upper layer occurs rapidly shortening trend. The solidification process of DNTF has characteristics of volumetric solidification, whereas the solidification process of TNT has characteristics of layer by layer solidification.

**Key words:** 3,4-dinitrofurazanfuroxan(DNTF); TNT; solidification defect; layer by layer solidification; volumetric solidification; solidification rate

**CLC number:** TJ55; TQ565; O38

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.012