

文章编号:1006-9941(2009)02-0183-04

DNAN 炸药的烤燃实验

王红星¹, 王晓峰¹, 罗一鸣¹, 蒋芳芳²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要:采用自行设计的一种烤燃实验装置,对一种新型熔铸载体炸药 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)的热安全性进行了实验研究,得到其自发火温度、热爆炸延滞期和热爆炸临界温度,并与传统熔铸载体炸药 TNT 进行了对比。实验结果表明,DNAN 的自发火温度为 346.7 °C、5 s 爆发点为 374.1 °C、活化能为 48.37 kJ·mol⁻¹。DNAN 在 220 °C 的环境温度下,放置 48 h 没有发生反应;230 °C 时,药剂发生不完全燃烧;当温度达到 240 °C 以上时 DNAN 发生热分解反应;理论计算 DNAN 在通常的熔铸温度(100 °C)下的热爆炸延滞期,表明了在该温度下熔铸是安全的。

关键词:物理化学;烤燃实验;自发火温度;延滞期;2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.013

1 引言

为了提高装填类炸药的弹药在战场上的生存能力及在使用、生产、运输、贮存过程的安全性,各国都在致力于以新型炸药为载体的低易损性炸药的研究^[1]。2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)就是其中的一种,它具有撞击感度和摩擦感度低,能与高氯酸铵(AP)相容,有较宽的能量调节范围,性能优于常规熔铸载体炸药 TNT,有着良好的应用前景^[2]。

DNAN 并不是一种新的含能材料,其第一次使用是在第二次世界大战^[3-4],作为 V-1 巡航导弹装药用 Amatol40 (50% DNAN, 35% ammonium nitrate, 15% RDX)的主要组分,然而当时只是作为日益匮乏 TNT 的替代物。随后各国对 DNAN 开展了一系列研究,澳大利亚国防科技局^[5](DSTO)对 DNAN 的熔铸特性、热性能等基础性能进行了研究,并对 DNAN 作载体的低感度熔铸炸药配方 ARX-4027 (60% RDX、40% DNAN、0.25% MNA)的机械强度、冲击波感度和做功能力等进行了研究。美国皮卡汀尼兵工厂^[6]研发了一系列以 DNAN、RDX 或 HMX 以及 AP 为基的、低成本、低感度的 PAX 熔铸炸药。

从目前国内外研究情况来看,主要关注配方研究,对与之相关的应用基础性能报道较少,尤其对热安全性的研究,由于含能材料对热响应的方式非常复杂,而文献对 DNAN 的热性能研究仅限于 DSC、TG 等常规的

热分析方法,但该方法只能确定药剂是否发生反应,并不能给出其反应的剧烈程度,不足以可靠地评价炸药在工程应用中的热安全性问题。烤燃实验(cook-off)是工程性热安全性研究的主要方法,张蕊^[7-9]等对烤燃实验的发展、现状、趋势等进行了研究,并利用烤燃试验分别对 RDX、BNCP 的热安全性进行了研究;王晓峰等^[10]对传爆药开展了烤燃实验研究。研究表明^[8]烤燃实验(cook-off)样品量大,实验条件更接近于药剂的使用条件,还可以通过观察药剂放气分解、燃烧、爆炸等现象来判断药剂反应的状态,具有很强的实际应用价值。

本实验通过自行设计的一种烤燃实验装置,对 DNAN 在不同环境温度下的热爆炸延滞期进行实验研究,得到其自发火温度、爆发点、活化能等,进而对其热安全性作出评价。

2 实验部分

2.1 实验装置及测量点的布置

实验系统(见图 1)包括加热炉、环形热电极、热电偶、控温仪和计算机。其中,独立的加热炉具有良好的保温性和抗爆性,加热功率在 1000 W 左右。通过控温仪控制加热炉温度,控温范围为 0~800 °C,控温精度为 ±0.5 °C。加热炉炉壁的环形热电极,用于均衡加热炉的温度。加热炉是钢制的,并有一个可以打开的顶盖,样品是通过加热炉上的样品架固定在加热炉中。实验系统中用 4 个直径为 2 mm 测量热电偶测量温度。一只悬于加热炉中,通过空气温度控制系统温度,另三只插入被测样品中,四只热电偶布局位置如图 2 所示。

收稿日期:2008-11-03;修回日期:2009-01-16

作者简介:王红星(1981-),男,硕士研究生,主要从事混合炸药研究。
e-mail: hxwang204@126.com

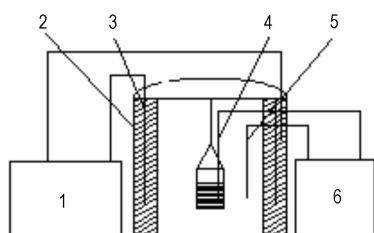


图1 烤燃实验装置示意图

1—控温仪, 2—加热炉, 3—环形热电极,
4—测温热电偶, 5—控温热电偶, 6—计算机

Fig. 1 Experimental set-up of cook-off test

1—temperature control instrument, 2—heater,
3—thermal ring electrode, 4—temperature measure thermocouple,
5—temperature control thermocouple, 6—computer

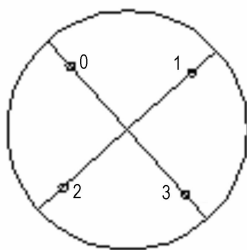


图2 温度测量点布置图

0—控温热电偶, 1, 2, 3—测温热电偶

Fig. 2 Diagram of temperature measurement point

0—temperature control thermocouple
1, 2, 3—temperature measure thermocouple

用计算机数据采集系统对实验数据进行记录和处理。通过此烤燃实验,可以得到药剂发生爆炸的时间、温度、现象以及药剂内部温度随时间变化的曲线。

2.2 实验样品及条件

实验样品为精制 DNAN 药粉,熔点为 $94.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,纯度为 99.7% 。将 50 g DNAN 药粉装填于 100 mL 的小烧杯中,三发平行试样的药量、装填高度均保持一致。

实验时,将试样安装于加热炉中,以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行加热,自发火温度实验,加热直至样品发生反应;热爆炸延滞期实验,加热至实验设定的 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $265\text{ }^{\circ}\text{C}$,在实验设定温度下保持恒温,保持到实验设定时间 48 h 或试样发生反应止。

3 结果与讨论

3.1 自发火温度

自发火温度是衡量炸药热感度的一个重要指标,

通过对 DNAN 和常规熔铸载体 TNT 的自发火温度的对比,以期达到 DNAN 作为熔铸载体炸药在热感度方面的特性。图 3 是 DNAN 在缓慢加热条件下,温度随时间的变化曲线,由曲线可以看出,三发平行试样具有一致性, DNAN 在加热初期,由于温度比较低,升温比较缓慢,在 $94\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到熔点,开始熔化并出现一个温度平台,当温度达到 $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,由于热积累发生自加热现象,升温速率明显增大,在 $346.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时突然跃迁到 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (与加压条件下 DSC 测得的 DNAN 的分解温度 $366\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相接近^[5]),实验中此时听到药剂发出了爆响声,说明 DNAN 在 $346.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生自发火,此温度与文献[5]所报道的纯 DNAN 的自发火温度 $347\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一致。

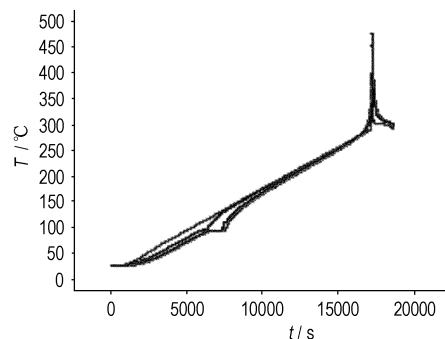


图3 DNAN 缓慢加热升温曲线

Fig. 3 Curves of DNAN heated slowly

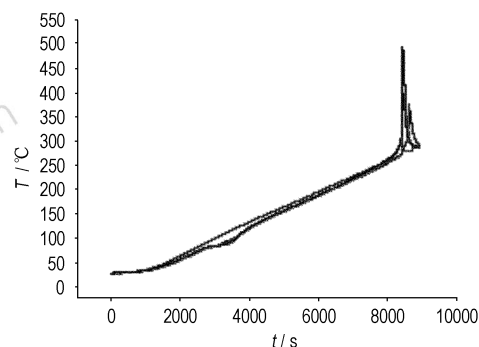


图4 TNT 缓慢加热升温曲线

Fig. 4 Curves of TNT heated slowly

为了对比,在相同条件下,对 TNT 也进行了烤燃实验,其缓慢加热升温曲线如图 4 所示。由图 4 可知, TNT 的自发火温度为 $306\text{ }^{\circ}\text{C}$,低于 DNAN 的自发火温度。因此,从自发火温度这项指标可以看出, DNAN 的热感度优于 TNT。

3.2 热爆炸延滞期

采用自行设计的装置实验测得 DNAN 在不同温度下的热爆炸延滞期,结果见表 1。

炸药的反应速度变化遵循阿累尼乌斯公式^[11],炸

药爆点与延滞期呈指数关系,即: $\tau = Ae^{E/RT}$ (1)

两边取对数得: $\ln\tau = \ln A + \frac{E}{RT}$ (2)

令 $y = \ln\tau, x = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}/T, a = \ln A, b = E/R$, 由式(2)得 $y = a + bx$ 。将表 1 的数据处理为对数坐标,在爆点与延滞时间曲线图(如图 5 所示)上绘点,并用最小二乘法拟合直线方程为: $y = 13.9422 + 5.81767x$ (3)

由式(3)计算 DNAN 的 5 s 爆点为 374.1 $^\circ\text{C}$,活化能 $E = 48.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1 热爆炸延滞期试验测试结果

Table 1 The results of explosion time to ignition test

temperature/ $^\circ\text{C}$	230	240	250	260	265
time to ignition/s	75408	32088	13290	4344	2700
	75385	32000	14000	4350	2800

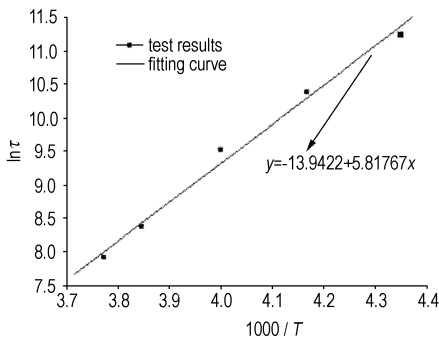


图 5 爆点与延滞时间的关系曲线

Fig. 5 Relationship between explosion point and time to ignition

不同的实验方法测得的 TNT 的 5 s 爆点温度不同^[12],由伍德合金浴法测得的 TNT 的 5 s 爆点为 475 $^\circ\text{C}$,用实验药量为 30 g 的钢管法测定 TNT 的 5 s 爆点为 295 $^\circ\text{C}$ 。由此,可以知道炸药的装药量可以影响它的爆点,如果药量增加,则单位时间内反应所放出的热量必然增大,药量增加虽然使散热面积相应地增加,但爆点的影响比散热面积增加的影响更大,即药量增加爆点下降。因此,推测 TNT 在烤燃实验条件下的 5 s 爆点温度低于 DNAN,即 DNAN 的热感度优于 TNT。

3.3 热爆炸临界温度分析

对 DNAN 药粉在表 2 所述六种环境温度下进行了烤燃实验,结果见表 2。由表 2 可以看出,药剂在 220 $^\circ\text{C}$ 的恒温环境中放置 48 h 没有发生反应;在 230 $^\circ\text{C}$ 发生不完全燃烧现象,而在 240 $^\circ\text{C}$ 以上放置一段时间可以被烤燃。

图 6 给出了六种环境温度下,药粉内部温度随时间变化的曲线。由图 6 看出,实验过程中药粉内的温

度从室温开始上升,随着放入加热炉中时间的增加,环境中的热量传入药粉,使其温度逐渐上升。当环境为 220 $^\circ\text{C}$ 时,药剂在受热过程中没有明显的放热峰,实验结束后未发现药剂有变化情况,同时发现泄爆孔有针状的细结晶,表明存在挥发现象,对实验后药剂分析表明成分和性能几乎没有发生变化。当环境温度为 230 $^\circ\text{C}$ 时,曲线存在了一个温度台阶,但没有爆响声,实验后发现药剂已发生不完全燃烧而分解,这是由于反应比较缓慢,分解反应所放出的热量可以比较及时地传递到周围环境中。240 $^\circ\text{C}$ 时,曲线有一个明显的放热峰,因为在此温度下,反应比较剧烈,周围环境温度较高,反应释放的热量不能在短时间内传递到周围环境中,形式热积累,出现自加速现象,最后导致热爆炸。250 $^\circ\text{C}$ 以上,放热峰很尖锐,出现的时间较短。由此可以看出,在较高的环境温度下,药剂所发生的反应比较剧烈且延滞期较短,从实验现象中可以发现,泄爆孔有明显的气体放出,并伴随轻微的爆响声。由图 6 可以看出,环境温度对于 DNAN 药剂发生反应的时间和剧烈程度有明显影响,随着环境温度的升高,起始反应时间缩短,反应程度越剧烈。

表 2 DNAN 的恒温烤燃实验结果

Table 2 The results of cook-off test of DNAN at constant temperatures

temperature/ $^\circ\text{C}$	time to ignition/s	test phenomenon
220	172800 (48 h)	nonflammable
230	75408	semi-burn
240	32088	fully burn
250	13290	fully burn
260	4344	fully burn
265	2700	fully burn

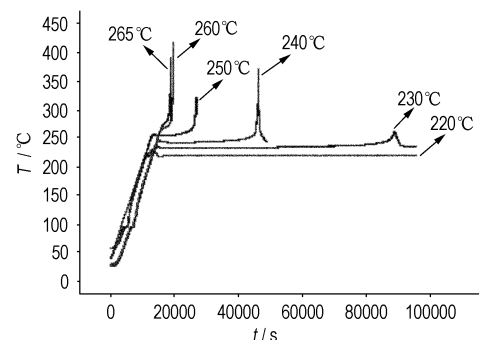


图 6 烤燃实验的温度-时间曲线

Fig. 6 T-t curves of cook-off test

从以上实验结果可知, DNAN 的自发火温度可达到 346.7 $^\circ\text{C}$ 的高温,而在烤燃实验中在 230 $^\circ\text{C}$ 左右即被烤燃,两个温度存在显著差异,因此仅自发火温度不能完

全表征炸药的热安全性,这是由于炸药热分解从加热初期就开始,在较低温度下分解反应只是非常缓慢,一旦温度超过其临界热爆炸温度,即使未达到自发火温度,在这种持续的热刺激作用下,炸药内部也会出现热积累,使自身的温度和环境压力升高,加快了炸药的热分解反应,从而使环境温度和压力上升,这种持续相互作用的促进和循环的最终结果必然导致炸药的爆炸,因此,用热爆炸的临界温度表征热安全性更可靠。由实验知,DNAN在220℃的恒温环境中,可以经受较长时间的热烤,至少不少于48h;由爆发点和延滞时间的关系曲线拟合得到的方程式(3)可以理论计算DNAN在100℃环境温度下的烤燃时间为 4.6×10^{15} h,表明DNAN在通常的熔铸温度下是热安全的,同时DNAN在较低的环境温度下具有良好的热安全性,可以长期贮存。

4 结论

(1) 通过烤燃实验测得DNAN、TNT的自发火温度分别为346.7℃和306℃,DNAN的5s爆发点温度为374.1℃,活化能为 $48.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。作为新型熔铸载体炸药DNAN的热感度优于TNT。

(2) 环境温度对DNAN起始反应时间影响较大,且随环境温度的提高,起始反应时间缩短。同时,环境温度越高,反应越剧烈。

(3) DNAN的烤燃特性表明,DNAN在220℃的环境温度以下具有较好的热安定性,当温度达到230℃以上时,药剂发生热分解反应。因此,DNAN作为熔铸载体炸药,在其使用温度范围内具有良好的热安全性。

参考文献:

[1] 王晓峰,赵省向. 战术战斗部用炸药[M]. 西安:中国兵器工业第二〇四研究所,2003.

- [2] 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.
WANG Xin. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2007,30(2):78-80.
- [3] Fedoroff B T. Encyclopedia of explosives and related items[R]. Picatinny Arsenal,Dover,New Jersey,Vol. 3,C616.
- [4] Fedoroff B T. (1958) Dictionary of explosives,ammunition and weapons (German Section)[R]. Picatinny Arsenal Technical Report 251.
- [5] Phil J Davies,Arthur Provatas. Characterisation of 2,4-dinitroanisole: An ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations[R]. DSTO-TR-1904.
- [6] Steven N,John N,Pamela F. Recent developments in reduced sensitivity melt pour explosives[C]//34th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe,2003.
- [7] 张蕊,冯长根,陈朗. 弹药的热烤(cook-off)实验[J]. 火工品,2002(4):37-39.
ZHANG Rui,FENG Chang-gen,CHEN Lang. The cook-off test of ammunition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*,2002(4):37-39.
- [8] 张蕊,姚朴,冯长根,等. RDX炸药的热安全性综合评价[J]. 含能材料,2003,12(增刊):286-291.
ZHANG Rui,YAO Pu,FENG Chang-gen,et al. The synthetically estimate of thermal safety of RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2003,12(Supplement):286-291.
- [9] 张蕊,冯长根,姚朴,等. 钝感起爆药BNCP热安全性[J]. 火炸药学报,2003,26(2):66-69.
ZHANG Rui,FENG Chang-gen,YAO Pu,et al. The thermal safety of a new kind of initiating explosives BNCP[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2003,26(2):66-69.
- [10] 王晓峰,戴蓉兰,涂健. 传爆药的烤燃实验[J]. 火工品,2001(2):5-7.
WANG Xiao-feng,DAI Rong-lan,TU Jian. Cook-of tests of booster explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*,2001(2):5-7.
- [11] 蒋小华,何碧,陈朗. 硼酸钾点火药燃烧特性研究[C]//2002年全国火炸药技术及钝感弹药学术研讨会论文集. 珠海,2002:610-613.
- [12] 惠君明,陈天云. 炸药爆炸理论[M]. 南京:江苏科技出版社,1995:170-173.

Cook-off Test of DNAN Explosive

WANG Hong-xing¹, WANG Xiao-feng¹, LUO Yi-ming¹, JIANG Fang-fang²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Shaanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal safety of 2,4-dinitroanisole(DNAN) explosive was studied by cook-off test. The self-ignition temperature, the delay time of thermal explosion and the critical temperature for the thermal explosion of DNAN were obtained, and the test results were compared with that of TNT. The results show that the self-ignition temperature of DNAN is 346.7℃, the temperature of 5 s explosion point is 374.1℃, and activation energy is $48.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Under the ambient temperature of 220℃, when DNAN is placed for 48 h, DNAN is nonflammable. DNAN is semi-burned under the ambient temperature of 230℃. When the temperature reaches above 240℃, thermal decomposition reaction of DNAN occurs. The delay time of thermal explosion was obtained from theoretical calculation at 100℃. Results show that DNAN is stable and safe in the melting process of temperature below 100℃.

Key words: physical chemistry; cook-off test; self-ignition temperature; delay time; 2,4-dinitroanisole(DNAN)