

文章编号:1006-9941(2020)01-0013-12

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展

蒙君熨¹,周霖²,曹同堂³,王亲会¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 3. 安徽东风机电科技股份有限公司, 安徽 合肥 230022)

摘要: 随着弹药安全性要求的不断提升,传统2,4,6-三硝基甲苯(TNT)基熔铸炸药在制造、运输和使用过程中暴露出的问题使其安全性不能达到钝感弹药的技术要求,2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药是近年来逐渐发展起来的一类可以替代TNT基炸药的钝感炸药。本文在系统跟踪近十年来国内外研究动态的基础上,综述了DNAN的合成及性能, DNAN基熔铸炸药爆炸特性、安全性、安定性、贮存特性、易损性、力学特性及流变特性等最新的研究与进展。展望了DNAN基熔铸炸药研究的热点和难点。

关键词: 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药; 炸药性能

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018359

1 引言

将高能炸药固相颗粒加入熔融载体炸药中形成悬浮体,进行铸装的混合炸药统称为熔铸炸药。熔铸炸药具有熔化/混合时间短、工艺简单、装填加工容易、生产成本低等优点,是目前各国军事上广泛使用的一类混合炸药。20世纪初,2,4,6-三硝基甲苯(TNT)基熔铸炸药在军事领域得到了广泛的认可^[1],大量装填于各种杀伤弹、爆破弹、破甲弹、航弹、导弹战斗部和水中兵器等^[2]。进入70年代以后,西方发达国家把提高武器系统在战场上的生存能力和弹药贮存、运输及勤务处理的安全性作为武器装备发展的方向^[3-4],弹药不仅需要射程远、精度高、威力大,还要满足钝感弹药的要求。而传统的TNT基熔铸炸药在使用过程中暴露出的问题导致其不能满足钝感弹药的要求,主要表现在以下几个方面:(1)装药容易出现质量缺陷,密度不均匀,易产生缩孔疏松、气孔和底隙等缺陷,不仅影响爆轰性能,而且影响使用安全性^[5];(2)力学性能不理想,弹性、韧性差,强度低,易

脆,在受到机械应力、热应力的作用时,容易发生内部损伤、裂纹等现象^[6];(3)安全性能差,感度高,容易殉爆,易被破片或射流引爆,燃烧易转为爆轰^[7];(4)毒性大,难降解,危害人体健康且容易造成环境污染^[8]。因此,各国均致力于寻找物理与化学性能适宜的新型钝感熔铸载体炸药(insensitive munitions, IM)来替代TNT。

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)是当前研究最为活跃的一种钝感熔铸载体炸药,于1849年首次合成,早在第二次世界大战就被用于V-1巡航导弹装药Amatol 40(DNAN/硝铵/黑索今(RDX)50/35/15),然而当时只是作为产能不足的TNT替代物^[9]。由于DNAN能量低于TNT,二战后很长一段时间无人问津。随着钝感弹药的发展,这种含能材料引起了各国的广泛关注,其优点主要表现为^[8,10]:(1)冲击波感度和热感度比TNT低;(2)根据联合国危险物品分类系统, DNAN属于4.1类“易燃固体”,而TNT为1.1类“具有爆炸危险的爆炸物”,因此DNAN运输要求不及TNT严格,运输及存储成本低。近几年来,美国、澳大利亚、波兰、挪威、中国等积极开展DNAN基熔铸炸药技术研究,并成功研制出多种配方,部分配方的装药生产线业已建成并投产,为DNAN基熔铸炸药的应用奠定了基础。本文详细介绍了DNAN单质的合成及性能,同时对DNAN基熔铸炸药爆炸特性、安全性、安定性、贮存特性、易损性、力学特性及流变特性等最新研究进行了总结分析。

收稿日期:2018-12-24; 修回日期:2019-04-18

网络出版日期:2019-06-06

作者简介:蒙君熨(1987-),男,博士,助理研究员,主要从事高能钝感混合炸药研究。e-mail:mengjunjiong204@163.com

通信联系人:周霖(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事炸药应用技术研究。e-mail:zhoulin@bit.edu.cn

引用本文:蒙君熨,周霖,曹同堂,等. 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J]. 含能材料,2020,28(1):13-24.

MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, CAO Tong-tang, et al. Research Progress of 2, 4-Dinitroanisole-based Melt-cast Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1):13-24.

2 DNAN的合成及性能

2.1 DNAN的合成

研究表明, DNAN可通过不同的合成方法从不同的原材料开始制备^[11-12]。目前通用的方法是将氯苯在硝酸和硫酸的混酸中进行硝化反应, 制取1-氯-2,4-二硝基苯(CDB), CDB在甲醇中与氢氧化钠发生亲核取代制得DNAN。

陈陆武^[13]采用CDB制备DNAN, 但未对产物中所含的2,4-二硝基苯酚(DNP)做分离; 而万克玲等^[14]采用CDB为原料制备DNAN和DNP, 然后进一步分离得到DNAN。上述方法由于液碱的强碱性作用, 加快了CDB水解, 副产品DNP的含量增大, 使得DNAN

纯度及收率降低; 同时液碱的加入, 使得反应用水量增大, 母液不能持续循环套用, 继而产生大量废水, 对环境产生较大危害, 后处理成本也相应增加。鉴于此, 徐万福等^[15]对合成工艺进行了改进, 不仅提高了DNAN的纯度和收率, 而且母液经处理后可持续套用, 符合清洁工业化生产要求, 但仍是一种间断合成DNAN的方法。方克雄等^[16]对间断合成法进行改进, 发明了一种连续化合成DNAN的方法, 主要包括合成、甲醇回收、洗涤、干燥以及制片包装五个过程。

Heck等^[17]采用碳酸钾法合成DNAN, 即在甲醇中加入CDB, 再少量多次加入碳酸钾, 回流反应一段时间, 加入冰水冷却析出产物。

2.2 DNAN的性能

DNAN与TNT的主要性能如表1所示。

表1 DNAN和TNT的性能对比

Table 1 The performance comparison between of DNAN and TNT

performance	DNAN	TNT	ref.
OB ¹⁾ / %	-97	-74	[18]
T_m ²⁾ / °C	94.6	80.9	[18]
ρ_{cd} ³⁾ / g·cm ⁻³	1.544	1.654	[18]
ρ_{ld} ⁴⁾ / g·cm ⁻³	1.35	1.45	[19]
D_{cr} ⁵⁾ / mm	>82.55	13.97-26.92	[20]
D ⁶⁾ / m·s ⁻¹	5974(1.544 g·cm ⁻³)	6970(1.65 g·cm ⁻³)	[18]
p ⁷⁾ / GPa	9.5(1.34 g·cm ⁻³)	18.9(1.65 g·cm ⁻³)	[21]
Q_v ⁸⁾ / kJ·kg ⁻¹	1810	4148	[18]
T_{5s} ⁹⁾ / °C	374.1	295	[22]
FS ¹⁰⁾ / %	4~6	0	[22]
IS ¹¹⁾ / cm	117.5	157.0	[22]
SS ¹²⁾ / mm	29.76	42.50	[22]
T_i ¹³⁾ / °C	347	306	[23]
H ¹⁴⁾ / kJ·kg ⁻¹	84.1	104.0	[24]
C ¹⁵⁾ / J·g ⁻¹ ·°C ⁻¹	1.208	1.278	[24]
λ ¹⁶⁾ / W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹	0.227	0.224	[24]
shrinkage / %	13.2	12.7	[25]
dissolves RDX(100 °C) / g	14(100 g DNAN)	7.53(100 g TNT)	[20]
viscosity / mPa·s	4.5(100 °C)	9.5(85 °C)	[26]
irreversible growth(volume change) / %	15.01	3.10	[27]

Note: 1)OB is oxygen balance. 2) T_m is melting point. 3) ρ_{cd} is crystalline density. 4) ρ_{ld} is liquid phase density. 5) D_{cr} is critical diameter. 6) D is detonation velocity. 7) p is detonation pressure. 8) Q_v is explosion heat. 9) T_{5s} is deflagration point of 5 s delay time. 10)FS is friction sensitivity. 11)IS is impact sensitivity. 12)SS is shock sensitivity. 13) T_i is self-ignition temperature. 14) H is latent heat of phase change. 15) C is specific heat. 16) λ is thermal conductivity.

由表1可知, 与TNT相比, DNAN具有低氧平衡、低密度、低爆热、低爆压、低威力和高熔点等缺点。然而, DNAN的低氧平衡可通过添加氧化剂, 如高氯酸铵(AP)来调节, 氧化剂的加入还可提高体系的密度和能量。John等^[28]研究了AP含量对DNAN/AP体系爆

轰能量的影响, 发现随着AP含量的增加, 体系爆轰能量增加, 当AP含量达到70%时, 体系爆轰总能量达到最大值; 当DNAN与AP的质量比为55:45时, 体系能量与TNT接近。尽管DNAN的威力只有TNT的90%^[18], 但由于其粘度较低, 因此可以通过增加高能

固相颗粒的含量来提高 DNAN 基熔铸炸药体系的总能量。DNAN 可与 *N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA)形成低共熔物,当 DNAN 与 MNA 的质量比为 33.75:0.5 时, DNAN 的熔点约降低 10 °C,与 TNT 的熔点相当^[29]。

DNAN 的摩擦及撞击感度与 TNT 接近,冲击波感度和热感度优于 TNT,尤其是 DNAN 较 TNT 在热安全性方面更钝感。王红星等^[23]对 DNAN 的热安全性进行了研究,认为 DNAN 作为熔铸载体炸药,在其使用温度范围内(100 °C 以下)具有良好的热安全性。陈朗等^[30]研究发现加热速率对 DNAN 炸药点火前的状态具有很大影响,因此在 DNAN 炸药的热安全性分析中,应充分考虑加热速率对热安全性的影响。Zhang 等^[31]对 DNAN 与 TNT 的热分解特性进行了对比研究,发现 DNAN 的热稳定性比 TNT 更好, TNT 在分解反应时温度突变明显,更易发生安全事故。

DNAN 的凝固点和导热系数高于 TNT,而相变潜热和比热容低于 TNT。这表明在相同的凝固条件下, DNAN 比 TNT 的凝固速率更快,可能产生比 TNT 更严重的装药缺陷。

虽然 DNAN 的不可逆增长比 TNT 更明显,但经过 30 次温度冲击后其药柱损伤比 TNT 小^[27]。Coster^[32]及 Ward^[33-34]等研究表明 DNAN 在一定的温度和压强下包含六种晶体形态,在 -7 °C 左右晶体形态从 DNAN-II 突变为 DNAN-III,这时 DNAN 中的硝基会无序转变为有序排列,导致分子单元体积增加。当在 DNAN 中加入与其分子结构相似的物质时,如 5% 的 2,4-二硝基甲苯(DNT)或 5% 的 1,3-二硝基苯(DNB),可以抑制晶型的转变;当加入 5% 的 EDX-1 时,晶体形态直到 -53 °C 时仍没有发生转变。

Trzciński 等^[35]分别对 DNAN 和 TNT 炸药进行了圆筒试验,结果表明 DNAN 的金属加速能力比 TNT 低 25% 左右。Mishra 等^[36]也对比了 DNAN 与 TNT 的爆炸特性,但其实验得到的爆速值比 Trzciński 低,这是因为 Trzciński 将 DNAN 药柱置于直径 25 mm,壁厚 2.5 mm 的铜管中进行测试,导致侧向稀疏波对反应区的消弱作用减小。王红星等^[37]对 DNAN 与常用炸药的相容性进行了测试,结果表明 DNAN 与 TNT、RDX、HMX、DNTF、AP、A1 粉等均相容。因此,在进行 DNAN 基炸药配方设计时,常用炸药组分皆可适用,能量可调节范围大。Grau 等^[38]研究了 DNAN 对不同含能材料的溶解度,结果表明在 100 °C 下 100 g 熔融的 DNAN 分别可以溶解 RDX 13.7 g、奥克托今(HMX) 3.02 g、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO) 0.222 g、硝基

胍(NQ) 0.45 g 及 AP 0.088 g。Xing 等^[39]研究表明 DNAN 的熔化相变潜热为 20.2 kJ·mol⁻¹,凝固相变潜热为 19.7 kJ·mol⁻¹, DNAN 在 83~353 K 时比热容与温度的关系为 $C=0.3135+2.65\times 10^{-3} T$ 。赵凯等^[40]通过纳米压痕试验与数值模拟研究了 DNAN 和 TNT 晶体在常温常压下的力学性能,发现 DNAN 的刚性大于 TNT,塑性变形能力低于 TNT,所以, DNAN 与 TNT 相比呈现出又硬又脆的特点。

此外,随着 DNAN 基熔铸炸药装备应用增加,其毒性及对环境冲击也受到了研究者的广泛关注。Johnson 等^[41]分别从口服、吸入、遗传及代谢等方面论述了 DNAN 对人体的危害,认为 DNAN 会导致体重减轻、贫血和神经受损。Hawari^[42], Dodard^[43]及 Olivares^[44]等研究了 DNAN 对生态环境的危害,结果显示尽管 DNAN 比 TNT 更易溶解,但其疏水性较低且更易形成氨基衍生物,因此毒性比 TNT 低。

3 DNAN 基熔铸炸药的性能

3.1 爆炸特性

20 世纪 80 年代,美国匹克汀尼兵工厂(Picatinny Arsenal)会同美国阿连特技术系统公司(alliant tech-systems inc, ATK)等多家单位按照钝感弹药标准研制了以 DNAN 为基的 Picatinny Arsenal Explosive (PAX) 系列新型熔铸炸药^[45],包括:PAX-21^[46](DNAN/AP/RDX 34/(30(200~400 μm))/(5(100 μm)+31(8 μm)))、PAX-41^[47](DNAN/MNA/RDX 34.75/0.25/(44(100 μm)+21(3 μm)))及 PAX-48^[48](DNAN/NTO/HMX 35/53/12)。自 2005 年开始,美国陆军又在“通用低成本不敏感炸药(common low-cost insensitive munitions explosive, CLIMEx)”项目的支持下推出以 DNAN 为基的 Insensitive Melt-cast Explosive (IMX) 系列熔铸炸药,包括 IMX-101^[46](DNAN/NTO/NQ 43/(6(<20 μm)+14(360 μm))/(37(300 μm)))及 IMX-104^[46](DNAN/NTO/RDX 32/(53(300 μm))/(15(4 μm)))。上述炸药的爆炸特性如表 2 所示。

Pelletier^[49]及 Vézina^[50]等采用 Cheetah5.0 程序计算得到 IMX-104、PAX-48 和 OSX-12(DNAN/NTO/RDX/Al)的爆炸性能,结果见表 3(表中数值为相对于 B 炸药的百分数)。由表 3 可知,IMX-104、PAX-48 和 OSX-12 的爆速、爆压和格尼系数均低于 B 炸药。

此外, Vincent 等^[51]通过平板实验研究了 IMX-104

炸药的爆速与直径的关系,得到了爆速与爆轰波阵面曲率的关系。Furnish等^[52]采用轻气炮驱动铜片撞击待测试样,得到了IMX-101和IMX-104未反应炸药的状态方程。

继美国之后,2006年,澳大利亚国防科学与技术组织(defence science and technology organization, DSTO)的Davies^[53-54]和Provatas^[55]等也对DNAN基熔铸炸药进行了研究,形成了Australian Research Explosive (ARX)系列配方,分别为ARX-4027(DNAN/MNA/RDX=39.75/0.25/60)、ARX-4028(DNAN/MNA/NTO=29.75/0.25/70)和ARX-4029(DNAN/MNA/RDX/NTO=29.75/0.25/5/65)。表4为ARX系列熔铸炸药的爆炸特性。由表4可知,ARX系列炸药的能量比B炸药低,

但其爆轰临界直径大,不易起爆。

表2 美国几种DNAN基炸药的爆炸特性^[20]

Table 2 Explosion characteristics of several DNAN-based explosives of USA^[20]

formulation	D_{cr} / mm	D / km·s ⁻¹
PAX-21	11.43-12.70	6.70
PAX-41	<12.70	7.68
PAX-48	19.05-25.40	7.18
IMX-101	66.04	6.90
IMX-104	22.23	7.40
Comp.B	4.29	7.98

表3 IMX-104、PAX-48和OSX-12的爆炸特性^[49-50]

Table 3 Explosion characteristics of IMX-104, PAX-48 and OSX-12^[49-50]

formulation	φ^1 / cm	ρ / g·cm ⁻³	D		p		$\sqrt{2E_G^{(2)}}$ (computed)
			computed	experimental	computed	experimental	
IMX-104	5.1	1.74	95.7%	94.4%	88.4%	81.5%	90.0%
IMX-104	7.6	1.74	92.4%	94.5%	88.4%	95.8%	90.0%
PAX-48	5.1	-	91.2%	92.6%	79.5%	82.8%	88.0%
OSX-12	7.6	1.83	93.2%	90.9%	80.8%	92.1%	85.7%

Note: 1) φ is the grain diameter. 2) E_G is the gurney energy, $\sqrt{2E_G}$ is the gurney coefficient.

表4 澳大利亚ARX系列炸药爆炸特性^[53-55]

Table 4 Explosion characteristics of ARX series explosives of Australian^[53-55]

formulation	ρ / g·cm ⁻³	D / m·s ⁻¹	p / GPa	D_{cr} / mm
ARX-4027	1.68	7398	22.5	9.3-11.8
ARX-4028	1.76	7179	20.8	44.0-50.8
ARX-4029	1.77	7487	22.0	38.1-44.0
comp.B	1.72	7843	24.5	3.0-4.0

2015年,挪威防务研究中心(defence research establishment)的Johansen^[56]及Nevstad等^[57-59]也开展了DNAN基熔铸炸药研究,形成了melt cast explosive (MCX)系列配方,包括MCX-6100(DNAN/NTO/RDX=32/53/15)、MCX-8100(DNAN/NTO/HMX=35/53/12)、MCX-6002(TNT/NTO/RDX=34/51/15)和MCX-8001(TNT/NTO/HMX=36/52/12),并对其爆速、爆压、爆轰临界直径及格尼系数进行了测试,结果见表5。如表5所示,当配方组份含量接近时(MCX-6100与MCX-6002相似,MCX-8100与MCX-8001相似),DNAN基炸药的爆炸能量小于TNT基炸药。

表5 挪威MCX系列炸药爆炸特性^[56-59]

Table 5 Explosion characteristics of MCX series explosives of Norway^[56-59]

formulation	ρ / g·cm ⁻³	D / m·s ⁻¹	p / GPa	D_{cr} / mm	$\sqrt{2E_G^{(1)}}$ / m·s ⁻¹
MCX-6100	1.76	7199	19.0	19.7	2583
MCX-6002	1.80	7816	24.7	10.0	2684
MCX-8100	1.76	7068	20.8	20.0	2563
MCX-8001	1.80	7694	24.6	<11.0	2679

Note: 1) $\sqrt{2E_G}$ are calculated values.

国内关于DNAN基熔铸炸药研究起步较晚,且主要针对基础科学问题进行研究,公开的配方未见报道。2014年,西安近代化学研究所高杰等^[60]测试了6种铝粉含量不同的DNAN基熔铸炸药爆速、爆压及空中爆炸的冲击波参数,发现DNAN基熔铸炸药空中爆炸威力($\Delta p \cdot I$)与反应度和反应区间的乘积($\lambda \cdot L$)具有较好一致性。认为可以考虑从提高反应度和增大反应区间来提高DNAN基含铝熔铸炸药的爆炸威力。2016年,北京理工大学李东伟等^[61-62]采用Fortran BKW代码计算了Octol(TNT/HMX 30/70)炸药和DNAN

基熔铸炸药(DNAN/HMX 20/80)的爆速和爆压,结果表明该DNAN基炸药的爆炸能量高于Octol,这主要因该DNAN基熔铸炸药含有更高的固含量(80%的HMX)。张伟等^[63]使用连续导线法获得了炸药组分、含量等因素对DNAN基熔铸炸药爆轰临界直径的影响规律。Cao等^[64-65]通过拉格朗日分析测试系统对DNAN基熔铸炸药的冲击起爆特性进行了研究,得到了加载压力、RDX颗粒尺寸和晶体质量、铝粉颗粒尺寸和载体炸药对待测炸药冲击起爆特性的影响规律;同时采用水下爆炸实验测试得到不同长径比的传爆药对爆炸总能量的影响规律,最后拟合得到爆炸总能量与长径比的函数关系,可以用于指导传爆药设计。

3.2 安全性

Samuels^[20]、Lee^[66]及Singh^[67]等对美国多种DNAN基熔铸炸药的安全性进行了测试,实验结果见表6。由表6可知,上述几种炸药的撞击、冲击波感度都小于B炸药,其中PAX-21及IMX-104的摩擦感度大于B炸药。

表6 美国几种DNAN基炸药安全性^[20,66-67]

Table 6 Safety characteristics of several DNAN-based explosives of USA^[20,66-67]

formulation	IS(ERL ¹⁾) / cm	FS(BAM ²⁾) / N	SS	
			LSGT ³⁾ / cards	ELSGT ⁴⁾ / cards
PAX-21	41.1	144	163	-
PAX-41	50.1	188	204	-
PAX-48	>100	192	110	-
IMX-101	>100	240	-	158
IMX-104	114.4	160	118	-
Comp.B	33.9	168	200-219	596.4

Note: 1) ERL is explosives research laboratory. 2) BAM is bundesanstalt für materialprüfung. 3) LSGT is large-scale cap test. 4) ELSGT is expanded large-scale cap test.

Provatas等^[68-69]对ARX系列熔铸炸药的安全性进行了测试,结果见表7。由表7可知,ARX系列炸药的热分解温度均高于B炸药,其中含有NTO的配方ARX-4028及ARX-4029感度明显低于B炸药与ARX-4027,而B炸药与ARX-4027感度基本相同。

Mishra等^[36]对DNAN基与TNT基熔铸炸药的感度进行了对比研究,表明DNAN基炸药的摩擦感度与TNT基炸药相当,但撞击感度更低。对于NTO及1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7),DNAN/NTO、DNAN/FOX-7的冲击波感度明显低于TNT/NTO、TNT/FOX-7,认为冲击波感度与主体炸药及载体炸药

表7 ARX系列熔铸炸药的安全性^[68-69]

Table 7 Safety characteristics of ARX series explosives^[68-69]

formulation	LSGT / GPa	IS(Rotter) / N	FS(BAM) / N	ESD ¹⁾ / J	T _i / °C	T _{dec} ²⁾ / °C
ARX-4027	2.62	160	288	4.5	220	236
ARX-4028	8.14	200	324	4.5	227	262
ARX-4029	6.21	200	288	4.5	205	258
Comp.B	2.69	140	108	4.5	212	220

Note: 1) ESD is electrostatic discharge. 2) T_{dec} is the decomposition temperature.

相关;对于HMX、RDX,当使用DNAN代替TNT后,冲击波感度降低可以忽略,认为冲击波感度主要决定于高能炸药,载体炸药对其影响很小。

3.3 安定性

3.3.1 真空安定性(vacuum thermal stability VTS)

Fung^[70]等采用MIL-STD-1751A(1061)方法对IMX-101、IMX-104及OSX-12炸药VTS进行了测试,结果见表8。由表8可知,几种DNAN基炸药放气量都小于B炸药,而且均满足小于2 mL·g⁻¹的安定性的要求。Provatas等^[71]还对ARX系列炸药做了真空安定性分析,发现ARX系列炸药放气量均大于B炸药,但满足安定性的要求。

表8 IMX-101、IMX-104及OSX-12炸药真空安定性^[70]

Table 8 Vacuum thermal stability (VTS) of IMX-101, IMX-104 and OSX-12^[70]

formulation	IMX-101	IMX-104	OSX-12	comp.B
gas evolved ¹⁾ / mL·g ⁻¹	0.50	0.571	0.06	0.602

3.3.2 烤燃试验(cook-off test)

Lee^[66]对IMX-101进行了可变约束条件下(variable confinement cook-off test, VCCT)快烤(10 °C·s⁻¹)和慢烤试验(3.3 °C·h⁻¹),结果表明在烤燃实验中,IMX-101发生了燃烧或爆燃,而A5炸药(RDX/硬脂酸(SA)98.5/1.5)则发生了爆轰。因此IMX-101热不敏感特性优于A5炸药。Singh等^[67]对IMX-104进行VCCT快烤(10 °C·s⁻¹)和慢烤试验(3.3 °C·h⁻¹),结果表明IMX-104发生了燃烧或爆燃,而A5炸药发生了爆轰或部分爆轰,B炸药则从爆炸转为爆轰。因此IMX-104炸药的热不敏感特性优于B炸药及A5炸药。Pelletier等^[49,72]对PAX-48进行了VCCT慢烤实验(25 °C·h⁻¹),结果表明PAX-48发生了燃烧反应,而B炸药则发生爆轰反应。因此PAX-48炸药的热不敏感特性优于B炸药。

烤燃实验的另一种方法为一升烤燃实验(one li-

ter cook-off test),将 1350 g 待测炸药装填于一升圆底烧瓶中,放置于加热炉中加热。首先将样品快速加热(至少 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 到其熔点之上($10\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 并保持约 5 h,然后以 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率升温,采用热电偶及高速相机记录其反应过程。通过该方法不仅可以能够得到自加热温度,而且能够了解热分解反应的剧烈程度。Lee^[66]通过一升烤燃实验,得到 IMX-101 炸药的自加热温度为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。Singh 等^[67]通过一升烤燃实验发现 Frank-Kamenetskii 模型可对 IMX-104 自加热起始温度进行准确预测。

表 9 IMX-101 在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密封老化试验结果^[66]

Table 9 Aged test results of IMX-101 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in sealed container^[66]

aging time / month	$T_{\text{dec}} / ^{\circ}\text{C}$	IS(ERL) / cm	FS(BAM) / N	EDS(ARDEC ¹⁾)	ELSGT / GPa	σ_c ²⁾ / MPa
0	212	>100	168	No Go	5.9(1.64 g·cm ⁻³)	15.17
1	207	>100	108	No Go	-	-
2	206	>100	108	No Go	-	-
3	201	>100	108	No Go	5.8(1.65 g·cm ⁻³)	-
4	198	>100	160	No Go	-	-
6	200	>100	168	No Go	5.6(1.65 g·cm ⁻³)	20.00

Note: 1) ARDEC is armament research, development and engineering center. 2) σ_c is compressive strength.

Singh^[67]等对 IMX-104 在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行了为期 4 个月的加速老化试验,并测试了老化后的各项感度,实验结果如表 10 所示。由表 10 可知,在加速老化实验后,IMX-104 撞感与摩感均增加。

Provatav^[68-69]等对 ARX 系列炸药进行了 12 个月加速老化试验,试验条件包含两种:(1) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥,(2) 在 $30\sim 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $14\%\sim 44\%$ 条件下昼夜循环。每三个月检测一次炸药的密度、感度、药柱力学强度等性能,结果如表 11 所示。结果表明,在条件 1 下,

3.4 贮存特性

3.4.1 老化实验

Lee^[66]对 IMX-101 进行了加速老化试验,并测试老化后的各项性能指标,结果见表 9。由表 9 可知,IMX-101 加速老化试验后,放热起始温度略有降低;摩擦感度在 1~3 月时间内升高,随后摩擦感度又降低;撞击感度和静电感度基本无变化,而冲击波感度变化较小;抗压强度均提高。总体而言,IMX-101 抗老化性能较好,具有良好的贮存性能。

表 10 IMX-104 老化实验结果^[67]

Table 10 Aged test results of IMX-104^[67]

aging time / month	IS(ERL) / cm	FS(BAM) / N	EDS
0	114.4	160	No Go
1	>125.9	216	No Go
2	>125.9	192	No Go
3	>125.9	216	No Go
4	>125.9	192	No Go

表 11 澳大利亚 ARX 系列熔铸炸药老化实验结果^[68-69]

Table 11 Aged test results of ARX series explosives of Australian^[68-69]

formulation	experimental condition	loss of ρ / %	IS(Rotter) / J	FS(BAM) / N	$E^{1)$ / GPa	σ_c / MPa
ARX-4027	1	3.21	160→140	288→324	1.9→1.5	23→14
	2	1.34	160→170	288→288	1.9→1.4	23→14
ARX-4028	1	2.21	200→170	324→360	2.3→1.8	32→20
	2	1.11	200→>200	324→360	2.3→2.2	32→31
ARX-4029	1	1.73	200→200	288→360	2.4→1.9	34→27
	2	1.42	200→>200	288→360	2.4→2.2	34→29
comp.B	1	3.49	110→140	108→84	1.5→1.1	18→14
	2	2.54	110→180	108→108	1.5→1.1	18→14

Note: 1) E is elasticity modulus.

ARX系列炸药的撞感提高,摩感降低,而B炸药表现出与其截然相反的性质;在条件2下,ARX系列炸药的撞感及摩感均降低,B炸药表现出与其相同的性质;在上述两种条件下,ARX系列炸药的密度损失小于B炸药,两种炸药的抗压强度均降低。

Nevstad等^[56]对MCX系列炸药进行了为期6个月老

表12 挪威MCX系列熔铸炸药老化实验结果^[56]

Table 12 Aged results of MCX series explosives in Norway^[56]

formulation	weight loss / %	IS(BAM) / J	FS(BAM) / N	T_i / °C	T_{dec} / °C	exudation(mass loss) / %
MCX-6100	0.10	26→25	194→146	270→270	204→206	0.02
MCX-6002	0.25	29→24	170→150	269→270	202→204	0.04
MCX-8100	0.08	27→28	151→148	271→273	222→225	0.05
MCX-8001	0.14	30→24	146→162	270→273	227→229	0.06

3.4.2 不可逆膨胀

依据北约不敏感弹药标准AOP-7(202.01.010),炸药的不可逆膨胀不应超过1%,而传统的TNT基熔铸炸药不能满足这一要求。Samuels^[27]研究了美国几种DNAN基熔铸炸药的不可逆膨胀,将裸露药柱在-54~71 °C下循环30或98次,得到其体积变化,结果如表13所示。由表13可知,PAX-48、PAX-21、IMX-101及IMX-104的体积变化明显低于B炸药。Samuels同时发现当循环超过40次后,IMX配方在药柱表面包覆一层白色粉体;在98次循环过程中,IMX-104、TNT、B炸药的体积近似线性增长,试验后B炸药的体积增长最大,且药柱出现裂纹。

表13 美国几种DNAN基熔铸炸药的不可逆膨胀^[27]

Table 13 Irreversible growth test results of several DNAN-based explosives of USA^[27]

formulation	volume change (cycle 30 times) / %	volume change (cycle 98 times) / %
PAX-41	12.12	-
PAX-21	6.77	-
PAX-48	3.97	-
IMX-101	8.00	14.66
IMX-104	5.26	12.76
comp.B	8.46	20.29

3.4.3 渗油性

Samuels^[20]采用MIL-STD-1751A(1661)方法,研究了美国几种DNAN基熔铸炸药的渗油特性,结果见表14。尽管国内外对渗油性标准并没有给出标准数据,但是普遍认为不应超过0.1%^[20]。由表14可知,

化试验,试验条件为71 °C恒温干燥。实验结束对四种炸药的质量、感度、自发火温度、渗油性等性能进行了测试,结果如表12所示。由表12可知,当配方组份含量接近时,DNAN基炸药的质量损失及渗油性均低于TNT基炸药。因此,DNAN基熔铸炸药具有更好的贮存性能。

表14 美国几种DNAN基熔铸炸药的渗油性^[20]

Table 14 Exudation test results of several DNAN-based explosives of USA^[20]

formulation	exudation(mass loss) / %
PAX-21	0.29
PAX-41	0.28
PAX-48	0.03
IMX-101	0.05
IMX-104	0.004
comp.B	0.69

DNAN基熔铸炸药的渗油性明显优于B炸药,且PAX-48、IMX-101、IMX-104渗油均没有超过0.1%。

3.5 易损性

易损性包括六项:快烤、慢烤、子弹撞击、破片撞击、殉爆、热碎片撞击。表15所示为几种DNAN基熔铸炸药的易损性测试结果。

表15 美国几种DNAN基熔铸炸药的易损性测试结果^[73]

Table 15 IM tests results of several DNAN-based explosives of USA^[73]

IM tests	passing criteria ^[74]	formulation			
		PAX-48	IMX-101	IMX-104	comp.B
FCO ¹⁾	V	V	V	V	II
SCO ²⁾	V	V	V	V	II
BI ³⁾	V	V	IV	V	III
FI ⁴⁾	V	-	V	V	III
SR ⁵⁾	III	V	III	III	I
SCJI ⁶⁾	III	V	III	I	I

Note: 1) FCO is fast cook-off. 2) SCO is slow cook-off. 3) BI is bullet impact. 4) FI is fragment impact. 5) SR is sympathetic reaction. 6) SCJI is shaped charge jet impact.

Nita 研究表明 PAX-48 五项(破片撞击无实验结果)与 IMX-104 六项指标通过了易损性考核,IMX-101 通过了最初的子弹撞击测试方法(一发子弹测试),但是没有通过新的测试方法(三发子弹测试),而 B 炸药六项指标都未通过考核。因此, DNAN 基熔铸炸药的不敏感特性明显优于 B 炸药。

3.6 力学特性

Pelletier 等^[72]通过抗压强度测试,研究了 IMX-101、PAX-48 和 B 炸药的力学特性,结果如表 16 所示。由表 16 可知, IMX-101 及 PAX-48 的压缩力学性能约为 B 炸药的 2 倍,其刚性大于 B 炸药。

Provatas 等^[69]分别测试了 ARX-4027、ARX-4028、ARX-4029 的力学特性,并与 B 炸药进行了对比,试验结果如表 17 所示。由表 17 可知, ARX 系列炸药的抗压强度都大于 B 炸药。

表 16 IMX-101、PAX-48 和 B 炸药压缩力学性能对比^[72]

Table 16 Mechanical characteristics of compression for IMX-101, PAX-48 and comp.B^[72]

formulation	$\sigma_m^{1)}/\text{MPa}$	$\varepsilon_m^{2)}/\%$	E/MPa	$\sigma_R^{3)}/\text{MPa}$	$\varepsilon_R^{4)}/\%$
IMX-101	18.9±1.6	2.5±0.3	1708±281	9.5±0.8	3.5±0.4
PAX-48	17.8±1.3	2.5±0.1	1436±236	8.9±0.7	3.3±0.2
comp.B	8.1±1.8	2.0±0.3	840±147	4.0±0.9	2.7±0.1

Note: 1) σ_m is maximum stress. 2) ε_m is strain at maximum stress. 3) σ_R is stress at rupture. 4) ε_R is strain at rupture.

表 17 澳大利亚 ARX 系列炸药力学特性^[69]

Table 17 Mechanical characteristics of ARX series explosives of Australian^[69]

formulation	$F_{\max}^{1)}/\text{KN}$	E/MPa	σ_c/MPa
ARX-4027	11.6±0.5	1878±32	22.89±0.01
ARX-4028	16.4±0.5	2277±11	32.00±0.01
ARX-4029	17.5±0.2	2364±9	34.10±0.01
comp.B	7.2±0.6	1605±89	18.99±0.01

Note: 1) F_{\max} is the maximum load.

Zhu 等^[75]通过巴西实验与数字图像相关法研究了 DNAN/HMX(20/80)熔铸炸药在不同温度时的力学性能,结果表明温度升高时, DNAN/HMX 炸药的抗拉强度及弹性模量降低,而泊松比增加。Qian 等^[76]采用数值模拟与实验相结合的方法研究了界面强度对 DNAN/RDX 炸药力学性能的影响,结果表明添加剂季戊四醇丙烯酸酯树脂(APER)可以在 DNAN 与 RDX 之间形成高强度的界面黏结能,从而增加 DNAN/RDX 炸

药的机械强度和韧性。蒙君熨等^[77-78]采用压力浇铸与真空浇铸的成型工艺,研究其对 DNAN 基熔铸炸药抗拉强度的影响规律。结果表明当成型压力达到 0.8 MPa 时, DNAN/HMX 炸药抗拉强度提高了 9.9%, DNAN/RDX 炸药降低了 40.8%,当真空度达到 0.08 MPa 时, DNAN/RDX 炸药提高了 14.3%。蒙君熨等^[79-80]同时发现在 DNAN/HMX(20/80)熔铸炸药中加入 1% 脱水山梨醇单硬脂酸酯聚氧乙烯醚(吐温 60)和 1% 乙酸丁酸纤维素(CAB)可使炸药拉伸强度及剪切强度增大。这主要是因为功能助剂可增强界面黏附功,黏附功越大则药柱的抗拉强度越大,药柱断裂模式由穿晶/沿晶混合断裂向纯粹穿晶断裂转变。

3.7 流变特性

表 18 给出了美国几种 DNAN 基熔铸炸药的流出粘度。

Pelletier 等^[72,83]研究了 IMX-104、PAX-48 及 PAX-34^[84](DNAN/NTO/HMX/三氨基三硝基苯(TATB))炸药的表观粘度及沉降特性,同时研究了其流动性,结果如表 19 所示。

表 18 美国几种 DNAN 基熔铸炸药的流出粘度^[81-82]

Table 18 Efflux viscosity of several DNAN-based explosives of USA^[81-82]

formulation	efflux viscosity(96 °C) / s
PAX-21	4.8-8.6
PAX-34	8.5
PAX-48	6.7
OSX-12	5
IMX-101	5.9
IMX-104	<10

表 19 IMX-104、PAX-48 及 PAX-34 粘度测试结果^[72,83]

Table 19 Viscosity tests results of IMX-104, PAX-48 and PAX-34^[72,83]

formulation	$T_t^{1)}/\text{°C}$	$\mu_0^{2)}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\mu_{7.5}^{3)}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\mu_{15}^{4)}/\text{mPa}\cdot\text{s}$
IMX-104	98	3040	3286	3440
PAX-48	98	1440	1520	1680
PAX-34	98	880	1040	2720
comp.B	93	700-1000	1000-1400	2000-2400

Note: 1) T_t is test temperature. 2) μ_0 is initial viscosity. 3) $\mu_{7.5}$ is viscosity after 7.5 minutes. 4) μ_{15} is viscosity after 15 minutes.

由表 19 可知, IMX-104 初始粘度较大, PAX-48 及 PAX-34 初始粘度较小,但 IMX-104、PAX-48 沉降不明显, PAX-34 在 15 min 后粘度增加了 209%。流动性结

果表明 IMX-104、PAX-48 更加均匀,流动稳定; PAX-34 浇铸过程中沉降明显,上部 DNAN 液体较多粘度小,底部粘度大。

Vézina 等^[50]对 OSX-12 进行了表观粘度测试与沉降实验,发现 OSX-12 初始粘度较高,经过 15 min 沉降后,粘度增加明显,有明显的沉降现象,化学成分分析表明,沉淀物主要为 NTO、Al,表面漂浮物主要为 DNAN。

表 20 给出了挪威 MCX 系列熔铸炸药的流出粘度。由表 20 可知,当配方组分含量接近时, DNAN 基熔铸炸药的流出粘度较低,流动性好。

表 20 挪威 MCX 系列炸药的流出粘度^[56]

Table 20 Efflux viscosity of MCX series explosives of Norway^[56]

formulation	MCX-6100	MCX-6002	MCX-8100	MCX-8001
efflux viscosity/s	5-8(96 °C)	11(85 °C)	7(96 °C)	6-9(85 °C)

Pelletier 等^[49]对比了 ARX-4027 与 B 炸药的粘度,结果表明 ARX-4027 粘度较小,沉降不明显。Ferlazzo 等^[47]研究了颗粒极配对 DNAN 基熔铸炸药粘度的影响,结果表明当固含量为 65% 时,随着细颗粒 RDX 或 HMX(3 μm)含量增加,药浆粘度增加。Nicolich 等^[85]研究表明当 DNAN 含量为 40%, AP 含量在 0~30% 变化时, RDX 含量超过剩余组分(RDX 和 Al 粉)的 50% 会导致粘度急剧增加,流动性及可加工性变差。Hathawa 等^[86]发现随着固相颗粒比表面积的增加, DNAN 基熔铸炸药的粘度增加。蒙君熨等^[87]研究了 HMX 固含量、体系温度、HMX 粒度、HMX 颗粒级配及功能助剂等对 DNAN/HMX 悬浮液流变性的影响规律,并通过颗粒级配使其固含量达到 80% 而保持良好的流动性。

4 结论与展望

装填不敏感熔铸炸药取代 TNT 基炸药是炸药技术发展的一个重要方向。 DNAN 基新型熔铸炸药的成功推出和应用,不仅解决了 TNT 基熔铸炸药感度高、毒性大等问题,而且为各类武器弹药提供了一种工艺简单、装填密度大的低成本炸药。目前,各国 DNAN 基熔铸炸药进入大规模装备应用,既是炸药装药技术发展的一次重大突破,也标志着传统熔铸炸药的换装计划正式启动,其意义在于:一是全面推动大口径炮弹和迫击炮弹药炸药装药的更新换代;二是加快了不敏感弹药的装备进程;三是大幅提升了武器弹药的使用安全性;四是有效降低弹药全寿命周期的维护成本。

目前, DNAN 基熔铸炸药在配方设计、物化性质、安全特性及爆炸特性等方面已经取得了一定成果,但仍有许多地方有待研究者继续努力探索和研究。

(1) 如何提高固体颗粒含量同时降低药浆粘度

DNAN 基熔铸炸药虽然具有不敏感特性,但其威力比同类型 TNT 基炸药低。因此提高 DNAN 基熔铸炸药威力一直是主要研究方向,为了实现此目的就必须提高熔铸炸药的高能固相颗粒含量(如 HMX、RDX),但是提高固含量的同时药浆的粘度也同时增大,而熔铸炸药的流变性是影响其浇铸性能、成型性能和装药质量的主要因素,因此必须综合考虑这两方面因素。

(2) 如何提高固液界面特性

界面特性与熔铸炸药的力学性能、安全性能、装药质量密切相关。由于 DNAN 自身力学性能差,因此必须形成适用于 DNAN 基熔铸炸药的功能助剂体系,从而改善界面特性,提高固液界面粘结强度。

(3) 如何提高药柱的装药质量

药柱的缩孔、疏松、裂纹等是影响炸药发射安全性的主要因素,为了提高 DNAN 基熔铸炸药装药质量,减少药柱内部缩孔、疏松、裂纹,这就要求对 DNAN 基熔铸炸药凝固过程进行研究,其中包括凝固过程中温度场、缩孔疏松等,并对成型过程工艺技术进行优化,形成适用于 DNAN 基熔铸炸药的装药技术。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 孙国祥,陈鲁祥. B 炸药的品种组成和性能[J]. 火炸药学报, 1989, 12(1): 15-21.
SUN Guo-xiang, CHEN Lu-xiang. The variety constituents and performance of composition B [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1989, 12(1): 15-21.
- [3] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 321-322.
DONG Hai-shan. The importance of the insensitive munitions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 321-322.
- [4] Rutkowski J, Cirincione R, Patel C. Common low-cost insensitive munitions explosive to replace TNT and comp B [C]// DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany. 2010.
- [5] 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 charge defects' influence on detonation velocity of melting-cast explosive [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2011, 31(7): 757-760.

- [6] Smith D L, Thorpe B W. Fracture in the high explosive RDX/TNT[J]. *Journal of Materials Science*, 1973, 8(5): 757-759.
- [7] 聂少云, 高大元, 文雯, 等. 添加剂对B炸药安全和爆轰性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(3): 20-25.
NIE Shao-yun, GAO Da-yuan, WEN Wen, et al. Effect of supplement on safety and detonation properties of composition B [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 20-25.
- [8] Maurais C T. Hazard assessment of high-nitrogen explosive compounds: a novel in vitro multi-cellular approach [D]. USA: Uniformed Services University of the Health Sciences Bethesda, 2016: 6-21.
- [9] Boddu V M, Abburi K, Maloney S W, et al. Thermophysical properties of an insensitive munitions compound, 2, 4-dinitroanisole[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(5): 1120-1125.
- [10] Baker E L, Stasio A R. Insensitive munitions technology development [J]. *Problemy Mechatroniki: uzbroyenie, lotnictwo, inżynieria bezpieczeństwa*, 2014, 4(18): 7-20.
- [11] Salter-Blanc A J, Bylaska E J, Johnston H J, et al. Predicting reduction rates of energetic nitroaromatic compounds using calculated one-electron reduction potentials [J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(6): 3778-3786.
- [12] Headrick Sarah, Price D, LeClaire E. Development of an efficient alternative manufacturing process for DNAN production [R]. BAE Systems(Ordnance Systems, Inc.), S2DSEA2011-0531, 2011.
- [13] 陈陆武. 用2, 4-二硝基氯苯制备2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的工艺方法: CN1146450[P]. 1997.
CHEN Lu-wu. Technological process for preparation of 2-amino-4-acetaminoanisole by 2, 4-dinitro chlorobenzene: CN1146450[P]. 1997.
- [14] 万克玲, 付忠东, 梁足培, 等. 一种同时生产2, 4-二硝基苯甲醚和2, 4-二硝基苯酚的方法: CN102391126[P]. 2012.
WAN Ke-ling, FU Zhong-dong, LIANG Zu-pei, et al. Method for producing 2, 4-dinitrobenzene methyl ether and 2, 4-dinitrophenol simultaneously: CN102391126[P]. 2012.
- [15] 徐万福, 刘伟, 周海滨. 一种2, 4-二硝基苯甲醚的合成工艺: CN103396318[P]. 2015.
XU Wan-fu, LIU Wei, ZHOU Hai-bin. Synthetic process for 2, 4-dinitroanisole: CN103396318[P]. 2015.
- [16] 方克雄, 魏伍山, 陈军, 等. 一种连续化合成2, 4-二硝基苯甲醚的方法: CN105777550[P]. 2016.
FANG Ke-xiong, WEI Wu-shan, CHEN Jun, et al. Method for continuously synthesizing 2, 4-dinitroanisole: CN105777550 [P]. 2016.
- [17] Heck D, Heise H, Hintzmann M. Process for the preparation of 2, 4-dinitrophenyl ethers: US4847426[P]. 1989.
- [18] 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.
- [19] 牛国涛, 金大勇, 罗一鸣, 等. DNAN基熔铸炸药工艺特性[J]. *兵工自动化*, 2014, 33(7): 86-88.
NIU Guo-tao, JIN Da-yong, LUO Yi-ming, et al. Technical characteristics of DNAN-based melt-casting explosives [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2014, 33(7): 86-88.
- [20] 王红星, 王浩, 蒋芳芳, 等. DNAN炸药熔铸工艺安全性分析[J]. *兵工自动化*, 2014, 33(7): 72-74.
WANG Hong-xing, WANH Hao, JIANG Fang-fang, et al. Safety analysis of melt-cast technology for DNAN explosive [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2014, 33(7): 72-74.
- [21] Nair U R, Asthana S N, Rao A S, et al. Advances in high energy materials[J]. *Defence Science Journal*, 2010, 60(2): 137-151.
- [22] Samuels P. Characterization of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) [C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Las Vegas, NV, USA. 2012.
- [23] 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.
WANG Hong-xing, WANG Xiao-feng, LUO Yi-ming, et al. Cook-off test of DNAN explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 183-186.
- [24] 刘瑞鹏, 罗一鸣, 王红星, 等. TNT, DNAN和DNTF单质凝固过程中温度和收缩的数值模拟及实验研究[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(3): 43-47.
LIU Rui-peng, LUO Yi-ming, WANG Hong-xing, et al. Experimental study and numerical simulation on temperature and shrinkage porosity of TNT, DNAN and DNTF during solidification process [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(3): 43-47.
- [25] 罗一鸣, 蒋秋黎, 赵凯, 等. 2, 4-二硝基苯甲醚与TNT凝固行为的差异性分析[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(5): 37-40.
LUO Yi-ming, JIANG Qiu-li, ZHAO Kai, et al. Analysis on difference of solidification behavior of DNAN and TNT [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(5): 37-40.
- [26] Parry M A, Billon H H. A note on the coefficient of viscosity of pure molten 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Rheologica acta*, 1988, 27(6): 661-663.
- [27] Samuels P. Irreversible growth of DNAN based formulations [C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Las Vegas, NV, USA. 2012.
- [28] John N, Nicolich S. PAX-21, PAX-25 and PAX-28: a family of new low cost insensitive melt pour explosives [C]//6th Australian Explosive Ordnance Symposium, Canberra, Australia. 2003.
- [29] 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.
- [30] 陈朗, 李贝贝, 马欣. DNAN炸药烤燃特征[J]. *含能材料*, 2016, 24(1): 27-32.
CHEN Lang, LI Bei-bei, MA Xin. Research on the cook-off characteristics of DNAN explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 27-32.
- [31] Zhang C, Jin S, Ji J, et al. Thermal hazard assessment of TNT and DNAN under adiabatic condition by using accelerating rate calorimeter (ARC) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(1): 89-93.
- [32] Coster P L, Henderson C A, Hunter S, et al. Explosives at extreme conditions: polymorphism of 2, 4-dinitroanisole [C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic. 2014: 164-179.
- [33] Ward D W, Coster P L, Hope K S, et al. Controlling a polymorphic transition in 2, 4-dinitroanisole using crystal doping [C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic. 2015: 301-310.
- [34] Ward D W, Coster P L, Pulham C R. Preventing irreversible growth of DNAN by controlling its polymorphism [C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech

- Republic. 2017: 407–416.
- [35] Trzciński W, Cudziło S, Dyjak S, et al. A comparison of the sensitivity and performance characteristics of melt-pour explosives with TNT and DNAN binder[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(3): 443–455.
- [36] Mishra V S, Vadali S R, Bhagat A L, et al. Studies on NTO-, FOX-7-and DNAN-based melt cast formulations[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(2): 403–417.
- [37] 王红星, 王浩, 高杰, 等. 2,4-二硝基苯甲醚应用基础性研究[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(25): 72–75.
WANG Hong-xing WANG Hao, Gao Jie, et al. Application basic research on 2, 4-dinitroanisole[J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(25): 72–75.
- [38] Grau H, Gandzelko A, Samuels P. Solubility determination of raw energetic materials in molten 2,4-dinitroanisole[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 604–608.
- [39] Xing X, Zhao F, Ma S, et al. Specific heat capacity, thermal behavior, and thermal hazard of 2, 4-dinitroanisole[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 179–182.
- [40] 赵凯, 王浩, 王玮, 等. DNAN 力学性能分析[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(4): 68–72.
ZHAO Kai, WANG Hao, WANG Wei, et al. Analysis of the mechanical properties of DNAN[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(4): 68–72.
- [41] Johnson, M S, Eck, W S, Lent, E M. Toxicity of insensitive munition (IMX) formulations and components[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(1): 9–16.
- [42] Hawari J, Monteil-Rivera F, Perreault N N, et al. Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 16–23.
- [43] Dodard S G, Sarrazin M, Hawari J, et al. Ecotoxicological assessment of a high energetic and insensitive munitions compound: 2,4-dinitroanisole (DNAN)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 143–150.
- [44] Olivares C I, Abrell L, Khatiwada R, et al. (Bio)transformation of 2,4-dinitroanisole (DNAN) in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 214–221.
- [45] Ravi P, Badgajar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393–403.
- [46] Taylor S, Park E, Bullion K, et al. Dissolution of three insensitive munitions formulations[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 342–348.
- [47] Ferlazzo P, Nicolich S, Niles J, et al. Insensitive munitions explosive development for melt pour munitions[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, FL, USA. 2003.
- [48] Nevstad G O. Temper simulations for 120 mm IM HE-T[R]. Norwegian Defence Research Establishment, FFI-rapport 2015/02156, 2015.
- [49] Pelletier P, Lavigne D, Laroche I, et al. Additional properties studies of DNAN based melt-pour explosive formulations[C]//DNIA Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany. 2010.
- [50] Vézina A, Pelletier P, Carrillo A et al. Studies on OSX-12 formulation, an aluminized DNAN based melt-pour explosive[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Las Vegas, NV, USA. 2012.
- [51] Vincent S W, Jackson S I, Chiquete C, et al. The geometric scaling of IMX-104 explosive: detonation velocity versus charge size for cylindrical rate sticks and slab tests[C]//15th International Detonation Symposium, San Francisco, CA, USA. 2014.
- [52] Furnish M D, Root S, Samuels P. Equation-of-state and shock homogeneity of IMX-101 and IMX-104[C]//15th International Detonation Symposium, San Francisco, CA, USA. 2014.
- [53] Davies P J, Provatas A. Characterization of 2, 4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations[R]. Defence Science and Technology Organisation, DSTO-TR-1904, 2006.
- [54] Davies P J, Provatas A. DNAN: a replacement for TNT in Melt-cast formulations[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, Bristol, United Kingdom. 2006.
- [55] Provatas A, Wall C. Thermal testing of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) as a TNT replacement for melt-cast explosive[C]//International annual conference-Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. 2011.
- [56] Johansen Ø H, Nevstad G O, Gjersøe R, et al. Insensitive munitions-development and qualification of new melt-cast formulations[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Nashville, TN, USA. 2016.
- [57] Nevstad G O. Determination of detonation velocity and pressure for MCX-6100[R]. Norwegian Defence Research Establishment, FFI-rapport 2015/02323, 2015.
- [58] Nevstad G O. Characterization of MCX-8100[R]. Norwegian Defence Research Establishment, FFI-rapport 2015/02448, 2015.
- [59] Nevstad G O, Prytz A K, Ødegårdstuen G, et al. IM assessment for a state of the art 155mm HE round[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Rome, Italy. 2015.
- [60] 高杰, 焦建设, 王浩, 等. DNAN 基熔铸复合炸药的爆轰性能[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(3): 26–28.
GAO Jie, JIAO Jian-she, WANG Hao, et al. Detonation properties of DNAN-based melt-cast composition explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 26–28.
- [61] 李东伟, 姜振明, 张向荣, 等. 2,4-二硝基苯甲醚基高爆速熔铸炸药爆轰性能表征[J]. *兵工学报*, 2016, 37(4): 656–660.
LI Dong-wei, JIANG Zhen-ming, ZHANG Xiang-rong, et al. Characterization of new 2, 4-dinitroanisole-based melt-cast high detonation velocity explosives[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(4): 656–660.
- [62] Li D, Zhou L, Zhang X. Partial reparametrization of the BKW equation of state for DNAN-based melt-cast explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(5): 499–505.
- [63] 张伟, 周霖, 张向荣, 等. 2,4-二硝基茴香醚基铝熔铸炸药爆轰临界直径的实验研究[J]. *兵工学报*, 2017, 38(4): 690–694.
ZHANG Wei, ZHOU Lin, ZHANG Xiang-rong, et al. Experimental study of critical diameter of DNAN-based aluminized melt-cast explosives[J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(4): 690–694.
- [64] Cao T T, Zhou L, Zhang X R, et al. Shock initiation characteristics of an aluminized DNAN/RDX melt-cast explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(4): 430–442.
- [65] Cao T T, Zhou L, Zhang X R, et al. Influence of booster size on the total energy of RBUL-1 explosive in underwater explosion[C]//1st International Conference on New Material and Chemical Industry (NMC12016), Sanya, China. 2016.
- [66] Lee K E, Balas-Hummers W A, Di Stasio A R, et al. Qualification testing of the insensitive TNT replacement explosive IMX-101[C]//DNIA Insensitive munitions and energetic materials technology symposium, Munich, Germany. 2010.
- [67] Singh S, Jelinek L, Samuels P, et al. IMX-104 characterization for

- DoD qualification[C]//DNIA Insensitive munitions and energetic materials technology symposium, Munich, Germany, 2010.
- [68] Provatas A, Wall C. Ageing of insensitive DNAN based melt-cast explosives[R]. Defence Science and Technology Organisation, DSTO-TN-1332, 2014.
- [69] Provatas A, Wall C. Ageing of australian DNAN based melt-cast insensitive explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 555-561.
- [70] Fung V, Alexander B, Balas W. Development of insensitive aluminized melt-pour explosive formulation[C]//DNIA Insensitive munitions and energetic materials technology symposium, Tucson, AZ, USA, 2009.
- [71] Provatas, A, Wall, C. Thermal testing of insensitive explosives based on 2, 4-dinitroanisole[R]. Defence Science and Technology Organisation, DSTO-TR-2434, 2010.
- [72] Pelletier P, Laroche I, Lavigne D, et al. Processing studies of DNAN based melt-pour explosive formulations[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Tucson, AZ, USA, 2009.
- [73] Nita M, Warchol R. Current trends in development of military explosives [J]. *Scientific Journal of the Military University of Land Forces*, 2015, 47(1): 69-80.
- [74] Baker E L. Insensitive munitions requirements, technology, and testing[R]. Munitions Safety Information Analysis Center: 2017.
- [75] Zhu D L, Zhou L, Zhang X R, et al. Simultaneous determination of multiple mechanical parameters for a DNAN/HMX melt-cast explosive by brazilian disc test combined with digital image correlation method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 864-872.
- [76] Qian W, Chen X Z, Luo G. Polymer reinforced DNAN/RDX energetic composites: interfacial interactions and mechanical properties[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(3): 726-741.
- [77] Meng J J, Zhou L, Zhang X R. Effect of pressure of the casting vessel on the solidification characteristics of a DNAN/RDX melt-cast explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(4): 385-396.
- [78] 蒙君熨,周霖,金大勇,等.成型工艺对2,4-二硝基苯甲醚基熔铸炸药装药质量的影响[J].兵工学报,2018,39(9):1719-1726. MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Effect of forming process on casting quality of 2, 4-dinitroanisole-based casting explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(9): 1719-1726.
- [79] 蒙君熨,姜振明,张向荣,等.功能助剂对2,4-二硝基苯甲醚基熔铸炸药性能的影响[J].兵工学报,2016,37(3):424-430. MENG Jun-jiong, JIANG Zhen-ming, ZHANG Xiang-rong, et al. Effect of functional agents on the performance of 2, 4-dinitroanisole-based melt-cast explosives [J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(3): 424-430.
- [80] 蒙君熨,周霖,金大勇,等.功能助剂对DNAN/RDX熔铸炸药界面黏结强度的影响[J].含能材料,2018,26(9):765-771. MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Effect of functional additives on interface bonding strength of DNAN/RDX melt-cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 765-771.
- [81] Fung V, Ervin M, Alexander B, et al. Development and manufacture of an insensitive composition B replacement explosive IMX-104 for mortar applications[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, 2010.
- [82] Alexander B, Fung V, Teague C. Development and filling of new insensitive melt pour explosive for 120mm direct fire ammunition[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Miami, FL, USA, 2007.
- [83] Laroche I, Pelletier P, Lavigne D, et al. Processing studies of new melt-pour explosive formulations [C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, CA, USA, 2008.
- [84] Wilson, A. Improved IM melt-cast explosive[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Bristol, UK, 2006.
- [85] Nicolich S, Niles J, Doll D, et al. Development of a novel high fragmentation/high blast melt pour explosive [C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, FL, USA, 2003.
- [86] Hathaway M, Carrillo A. Evaluation of the effect of surface area on DNAN based explosives [C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, CA, USA, 2013.
- [87] 蒙君熨,周霖,金大勇,等.DNAN/HMX熔铸炸药的流变特性[J].含能材料,2018,26(8):677-685. MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Rheological properties of DNAN/HMX melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 677-685.

Research Progress of 2,4-Dinitroanisole-based Melt-cast Explosives

MENG Jun-jiong¹, ZHOU Lin², CAO Tong-fang³, WANG Qin-hui¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Anhui Dongfeng Machinery and Electronic Co.Ltd, Hefei 230022, China)

Abstract: In accordance with increasing stringent ammunition safety requirements, the manufacture, transportation and applications of traditional 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT)-based melt-cast explosives will not fulfill those safety standards. Recently, the melt-cast explosives based on 2,4-Dinitroanisole (DNAN) as substitute for those of TNT has aroused great attentions. In this paper, the research progress of DNAN-based melt-cast explosives in the last ten years were summarized towards their synthesis, physicochemical properties, energetic and sensitive performance, mechanical and rheological performances. Furthermore, the main research hotspots about DNAN-based melt-casting explosives in the future were also prospected in this article.

Key words: 2,4-dinitroanisole (DNAN)-based melt-cast; characteristics of explosives

CLC number: TJ55; TQ564

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018359

(责编:高毅)