

文章编号:1006-9941(2021)09-0781-09

## BOM熔铸炸药的制备与性能

巨荣辉<sup>1</sup>,罗一鸣<sup>1,2</sup>,王晓峰<sup>1</sup>,蒋秋黎<sup>1</sup>,张蒙蒙<sup>1</sup>,周彦水<sup>1</sup>,毕福强<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 为了研究熔铸炸药3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯(BOM)的性能,采用熔铸工艺制备了熔铸试样,测试了熔铸试样的爆速;通过热分解和恒温试验研究了BOM的熔铸工艺热安全性,采用宏观凝固成型和微观凝固结晶试验研究了BOM的凝固性能,采用抗压和抗拉试验研究了BOM铸件的力学性能;通过爆轰性能计算研究了BOM/HMX/Al熔铸炸药体系的爆速和爆热性能。结果表明,BOM自然凝固成型密度为 $1.726\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,实测爆速为 $7679\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。BOM分解峰温为 $213.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,计算热爆炸临界温度为 $190.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,恒温加热未见变色发烟,显示良好的熔铸工艺热安全性。BOM凝固缺陷集中于铸件顶部补缩区,自然凝固体积收缩率15.7%,成型密度为理论密度的94.7%,凝固成型性能良好。铸件抗压强度6.21 MPa,抗拉强度1.89 MPa。在BOM/HMX/Al熔铸炸药体系中,爆速随着Al含量的增加线性降低。Al含量低于24%时,爆热随着Al含量的增加逐步提高。Al含量大于24%时,爆热与配方中BOM和HMX的配比相关,可调节体系中BOM与HMX的配比以满足配方最佳的铝氧比。

**关键词:** 3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯(BOM);熔铸炸药,热安全性、凝固性能、力学性能、能量性能

**中图分类号:** TQ56; O69

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020234

### 1 引言

熔铸炸药作为一种重要的炸药类型,具有工艺简单,整体成型时间短,可以满足战时快速消耗补充的特点,在武器中占有较高的装备量。三硝基甲苯(TNT)作为熔铸炸药典型代表,因能量与感度较均衡,工艺温度适中,凝固成型易控制,成本较低等特点得到了广泛的应用,并形成了丰富的配方体系,极大的推动了熔铸炸药的发展<sup>[1-2]</sup>。但是,随着应用的深入以及新型武器对炸药性能要求的变化,TNT类炸药表现出一些无法适应武器发展要求的情况。目前,熔铸炸药的发展,一类是在不敏感化思路的要求下,形成的以2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)为代表的低感熔铸炸药。其中,以美国的IMX系列及PAX系列为代表,推动了DNAN熔铸炸药的积极发展和应用<sup>[3]</sup>。国内北京理工大学的周

霖团队<sup>[4-5]</sup>、西安近代化学研究所熔铸炸药研究团队<sup>[6-7]</sup>也相继开发了系列化的DNAN熔铸炸药。熔铸炸药的另一方面则是在高效毁伤思路要求下,形成的以3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)为代表的高能体系。目前,西安近代化学研究所经过持续的深入研究,开发了多种DNTF高能配方并进行了推广应用<sup>[8-11]</sup>。综合比较,DNAN熔铸炸药具有较好的不敏感性,但能量偏低,造成毁伤威力不足。DNTF熔铸炸药具有高能水平的优势,但感度较高,使其应用受到一定限制。

3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲基硝酸酯(BOM)于2018年由美国陆军研究实验室报道,被评为2018年美国陆军十大创新技术之一,表现出高能低感的特性,被认为是一种综合性能优异的新型熔铸炸药<sup>[2-12]</sup>。国内,西安近代化学研究所的毕福强团队<sup>[13]</sup>在2019年成功实现了实验室合成,并对合成路线进行了改进。采用相容性试验与性能计算,对BOM的基础性能进行了表征,表明其是一种有潜力的新型熔铸载体炸药。目前,关于BOM研究的报道较少,主要以合成优化为主,未见与熔铸工艺结合的相关报道。本研究从熔铸炸药角度出发,对熔铸炸药重点研究的工艺热安全性、凝固结晶性能进行了深入分析;对BOM

收稿日期:2020-08-21;修回日期:2020-09-21

网络出版日期:2021-05-20

基金项目:国家自然科学基金支持(12002266)

作者简介:巨荣辉(1983-),男,副研究员,从事熔铸炸药配方及性能研究。e-mail:ronghuiju@126.com

通信联系人:罗一鸣(1980-),男,博士研究生,研究员,从事熔铸炸药配方及性能研究。e-mail:iarmlym@126.com

引用本文:巨荣辉,罗一鸣,王晓峰,等. BOM熔铸炸药的制备与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(9):781-789.

JU Rong-hui, LUO Yi-ming, WANG Xiao-feng, et al. Preparation and Performance of BOM Melt Cast Explosive[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(9):781-789.

熔铸试件的力学性能进行了表征;对BOM/HMX/Al混合炸药的能量性能进行了系统计算;与典型熔铸炸药TNT进行了对比,以期为BOM熔铸炸药的配方工艺设计及应用提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 实验样品

BOM,西安近代化学研究所合成,纯度大于99%。  
TNT,甘肃银光化工公司生产,纯度大于99%。

### 2.2 热安定性实验

加压差示扫描量热(PDSC)实验:采用NETZSCH DSC 204 HP型差示扫描量热仪测量;压力2 MPa,气氛为动态高纯氮,流量50 mL·min<sup>-1</sup>;升温速率10 °C·min<sup>-1</sup>,试样皿为铝池加盖卷边,试样1 mg。

恒温熔融试验:采用自主研发的微型熔融装置,在95~135 °C范围内,以10 °C为步长,单温度点恒温20 min,设计20 g级的恒温加热试验考察长时加热条件下BOM的热稳定现象。同步设计DSC恒温实验考察恒温过程的热安定性,实验采用METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+型,气氛为动态高纯氮,流量50 mL·min<sup>-1</sup>;试样皿为铝池开口,试样20 mg。

### 2.3 凝固实验

程序控制凝固实验:采用METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+型,气氛为动态高纯氮,流量50 mL·min<sup>-1</sup>;熔融段以10 °C·min<sup>-1</sup>速率升温至105 °C,凝固段以-1 °C·min<sup>-1</sup>速率降温至20 °C,试样皿为铝池开口,试样10 mg。

表1 BOM与典型熔铸炸药的性能

Table 1 Performance parameters of BOM and typical melt-cast explosives

sample	$\rho_s / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		$Q / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	OB / %	$P / \%$	
		calculated	experimental			IS	FS
BOM	1.823 <sup>[2]</sup>	8180 <sup>[2]</sup>	7679( $\rho=1.726$ )	4645	-33.3	20	24
DNTF	1.937 <sup>[14]</sup>	9250 <sup>[14]</sup>	8930( $\rho=1.86$ ) <sup>[14]</sup>	6162 <sup>[14]</sup>	-20.5	60	64
TNT	1.654 <sup>[3]</sup>	6970 <sup>[3]</sup>	6856( $\rho=1.595$ ) <sup>[15]</sup>	4180 <sup>[3]</sup>	-74.0	8 <sup>[15]</sup>	6 <sup>[15]</sup>
DNAN	1.544 <sup>[3]</sup>	5974 <sup>[3]</sup>	-	1810 <sup>[3]</sup>	-97.0	2	2

Note:  $\rho_s$  is the crystal density,  $D$  is detonation velocity,  $Q$  is explosion heat, OB is oxygen balance percentage,  $P$  is sensitivity.

由表1可知,采用熔铸工艺制备经自然凝固,BOM的成型密度为1.726 g·cm<sup>-3</sup>,实测爆速为7679 m·s<sup>-1</sup>。较TNT提高11.9%,高爆速可改善配方爆炸反应动力学,提高爆炸反应的速度和深度。BOM撞击感度20%,摩擦感度24%,较DNTF显著降低,有利配方整体感度的调控。BOM的氧平衡系数(OB)为-33.3%,

凝固铸件缺陷检测:将试样采用熔铸工艺熔融后,注入铜质模具进行自然凝固,完全凝固后开模获得凝固铸件。采用自主研发的X射线凝固缺陷检测装置,进行穿透成像表征。

凝固形貌:将试样采用熔铸工艺熔融后,注入铜质模具进行自然凝固,待铸件完全凝固后进行破碎,采用扫描电镜对凝固断面结晶形貌进行表征。

凝固结晶组织形态:采用OLYMPUS STM7光学显微系统,对BOM凝固过程的组织形态进行表征。

熔融液密度:采用自主研发的熔铸炸药液相密度测试仪,测试熔融液相密度。

凝固成型密度:依照GJB772A-97方法401.2测试。

### 2.4 力学强度试验

抗压强度:依照GJB772A-97方法416.1测试,抗拉强度:依照Q/AY91-1990进行测试;试样规格为 $\Phi$  20 mm×20 mm。

### 2.5 感度试验

撞击感度:依照GJB772A-97方法601.1测试;摩擦感度:依照GJB772A-97方法602.1测试。

### 2.6 爆炸能量性能

爆速:依照GJB772A-97方法702.1测试,试样规格为 $\Phi$ 20 mm×20 mm;性能计算:采用Kamlet方法及盖斯定律<sup>[1]</sup>对BOM混合炸药的爆速和爆热进行计算。

## 3 结果及讨论

### 3.1 BOM与典型熔铸炸药的爆速及感度

BOM的爆速及感度测试结果见表1。

显著优于TNT与DNAN,有利于配方氧平衡的改善,对含Al配方中铝氧比的设计带来空间。

### 3.2 BOM熔铸工艺热安全性

熔铸炸药的制备需要用高温将载体炸药熔融后再与其它组分混合,因此,热安全性是熔铸炸药重点研究的性能之一。采用DSC对BOM热分解性能进行了表

征,结果如图1所示。

图1显示,在50~350℃的范围内,BOM可见一个单熔融吸热峰,一个主放热分解峰及一个微小的二次分解峰。BOM 78.6℃开始融化,熔融峰温  $T_m$  为 85.7℃,90.4℃完全融化,熔程为 11.8℃,与 TNT<sup>[15]</sup> 80.9℃的熔点相当。就熔铸炸药对材料熔点的要求而言<sup>[1]</sup>,BOM 显示出良好的熔融工艺适用性。

图1分解峰显示,BOM 起始分解温度为 182.9℃,主分解峰温  $T_{p1}$  为 213.8℃,二次分解峰温  $T_{p2}$  为 295.5℃。BOM 作为一种二唑类并硝酸酯基含能材料,结合五元氮杂环及硝酸酯的分解特性<sup>[16-17]</sup>,分析 BOM 的主分解应是分子中 O—NO<sub>2</sub> 首先断裂引发分解,进而促进氮杂环的开环分解重构,二次分解分析为主分解过程重构的少量中间产物的再分解。二次分解非常微弱,且温度相对较高,因此,对整体的热安定性没有明显的影响。

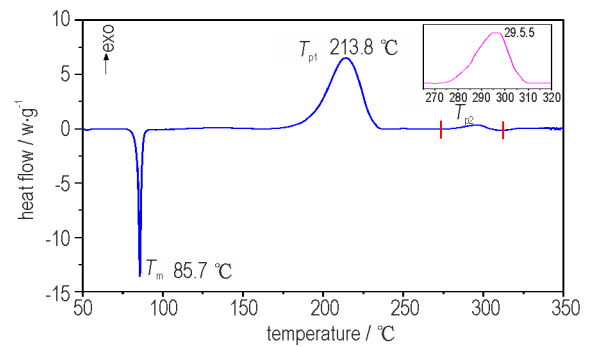


图1 BOM的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of BOM

DSC 实验可以较好的表征含能材料的反应放热信息,但是无法获取含能材料在受热过程中可能的变色、发烟等信息。采用设计的恒温熔融试验对 BOM 的热稳定性进行表征,结果如图2所示,同步恒温 DSC 结果如图3所示。



图2 BOM 不同温度下的熔融液

Fig.2 The molten liquid of BOM at different temperature

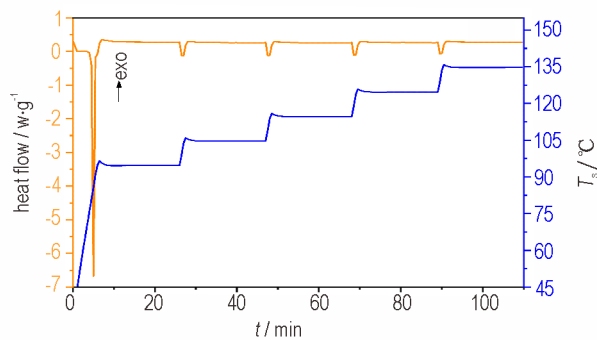


图3 BOM 恒温台阶 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of the step temperature of BOM

图2显示,BOM 融化后呈现为淡黄色乳浊液,95~135℃的温度范围内未见颜色加深及发烟现象,图3显示,95~135℃的台阶恒温过程中,各温度段均未见热量放出,说明 BOM 在熔铸工艺温度范围内具有良好的工艺热稳定性。

熔铸炸药装填大型战斗部后的凝固成型需进行保温护理,保温时间可持续数小时。保温过程可能引发

炸药内部热积聚,造成炸药缓慢分解升温至热爆炸临界温度,可以理解为加热速率趋于零时的热安定性问题,需确定热爆炸临界温度并使炸药温度尽量低于该温度。

利用 BOM 主分解过程的反应深度  $a$ ,采用式(1)普适积分法求解多个分解机理函数<sup>[18]</sup>,结合最概然机理函数的判断方法<sup>[18-19]</sup>,对最概然机理函数计算得到的活化能取平均值,得 BOM 的平均活化能  $E$  为 133.58 kJ·mol<sup>-1</sup>。

$$\ln \left[ \frac{G(a)}{T - T_0} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, $G(a)$ 为机理函数积分形式, $T$ 为不同反应深度  $a$  对应的温度,K; $T_0$ 为起始反应温度,K; $\beta$ 为加热速率,K·min<sup>-1</sup>;  $A$ 为指前因子; $E$ 为反应活化能,kJ·mol<sup>-1</sup>;  $R$ 为气体常数,8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

采用 Zhang-Hu-Xie-Li 法<sup>[18]</sup>

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{e0}}}{2R} \quad (2)$$

式中,  $T_b$  为  $\beta \rightarrow 0$  时含能材料的热爆炸临界温度, K;  $T_{e0}$  为起始分解温度, K;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

由 BOM 的起始分解温度和活化能数据, 得到 BOM 的热爆炸临界温度  $T_b$  为  $190.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。熔铸炸药的熔混及护理工艺温度一般较载体熔点高约  $10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。BOM 的熔点为  $85.7 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其工艺温度与 BOM 的起始分解温度及热爆炸临界温度具有较大的温度间隔, 可以形成一个较宽的工艺温度安全缓冲区。结合 BOM 恒温试验结果 (见图 2、图 3), 说明 BOM 基熔铸炸药具有良好的熔铸工艺热安定性及热稳定性。

### 3.3 BOM 熔铸炸药凝固性能

凝固成型是熔铸炸药的另一重要特征。凝固成型过程容易形成缩孔、裂纹等缺陷, 是熔铸炸药装药质量控制的重点和难点, 获取载体炸药的凝固性能则是熔铸炸药凝固成型设计的关键依据。采用 X 射线检测技术对 BOM 和 TNT 宏观凝固缺陷的分布特征进行表征, 结果如图 4 所示。

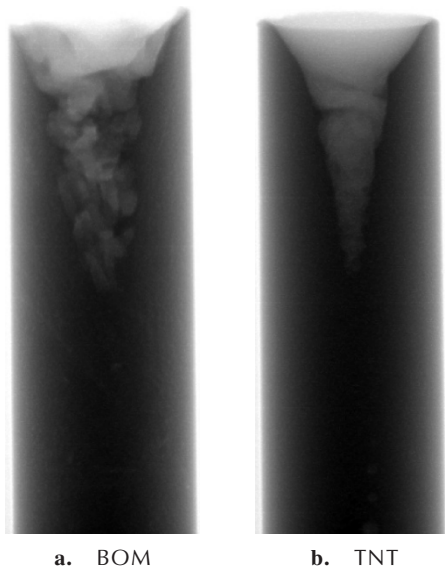


图 4 BOM 与 TNT 凝固铸件的缺陷分布

Fig.4 The defects of BOM and DNTF casting sample

图 4 凝固铸件的缺陷分布显示, BOM 铸件与 TNT 铸件相似, 在顶部区因凝固补缩形成一个深 V 形缩松区。相比 TNT, BOM 的 V 型缩松区体积更大, 缩松区内部错落结构更加复杂。缩松区以下部分, 铸件整体成型均一, 未见可观察的缩孔缺陷。对 BOM 熔融液相密度及凝固成型密度进行测试, 结果见表 2。

由表 2 可知, BOM 的液相密度为  $1.537 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

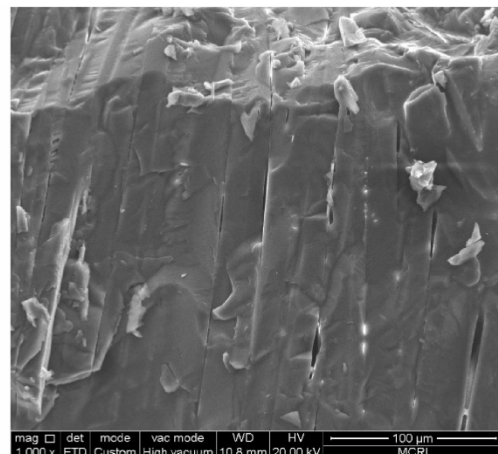
( $89 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 自然凝固成型密度为  $1.726 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。BOM 的体积收缩率为  $15.7\%$ , 自然凝固成型密度可达理论密度的  $94.7\%$ 。TNT 的体积收缩率为  $12.4\%$ , 自然凝固密度为理论密度的  $95.7\%$ , 综合比较, BOM 的成型质量与 TNT 相当。采用 SEM 进一步比较二者的微观凝固特征, 结果见图 5。

表 2 试样不同状态下的密度及体积收缩率

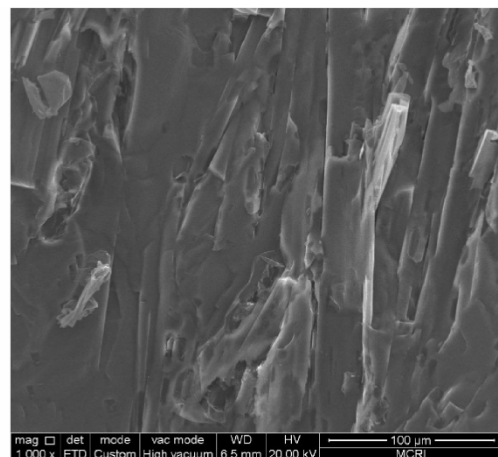
Table 2 Density and volume shrinkage of samples

sample	$\rho_s/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_m/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$(\rho_m/\rho_s)\%$	$\rho_l/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$W_v/\%$
BOM	1.823	1.726	94.7	1.537 (89 $^\circ\text{C}$ )	15.7%
TNT	1.654	1.586	95.9	1.449 (87 $^\circ\text{C}$ )	12.4%

Note:  $\rho_s$  is the crystal density;  $\rho_m$  is the casting density;  $\rho_l$  liquid-phase density;  $W_v$  is the volume shrinkage.



a. BOM



b. TNT

图 5 BOM 与 TNT 的微观缺陷特征

Fig.5 The micro defects of BOM and TNT solidification sample

图 5 显示, BOM 铸件呈现明显的逐层凝固特征, 可以观察到清晰的晶层搭接, 凝固缺陷主要分布于层

间界面处,单凝固层型均匀致密。与BOM相似,TNT的凝固也呈现逐层凝固特征,但凝固层分布相对更加复杂,存在不同方向明显的错位,层间界面相对模糊,说明其层间结合更加紧密,这可能是其成型密度率优于BOM的原因之一。文献[20-21]对TNT的凝固特性分析认为,TNT凝固方式为逐层凝固方式。由图5可知,BOM与TNT相似,属于逐层凝固方式。根据凝固学理论<sup>[22]</sup>,逐层凝固的凝固区宽度非常窄,凝固前沿直接与熔融液接触,有利于未凝液相对凝固界面的补缩,降低铸件内部缩孔的生成几率。

针对BOM凝固缺陷的分布及其与TNT的差异,采用光学显微镜对BOM凝固过程的结晶形态进行表征,结果见图6。

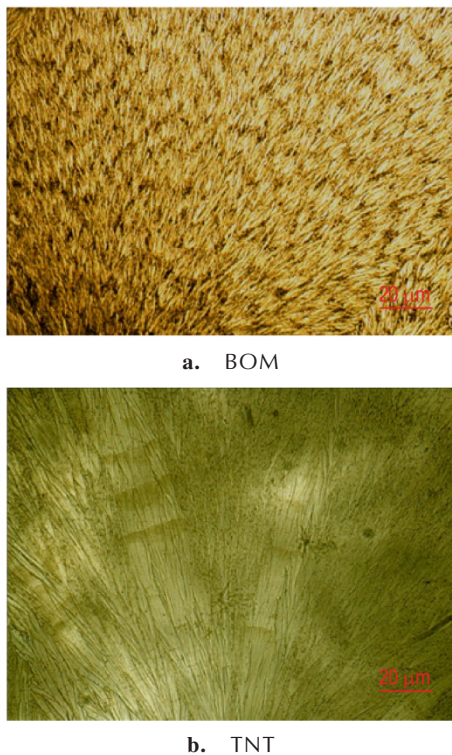


图6 BOM与TNT的凝固结晶形态

Fig.6 The crystal morphology of BOM and TNT

图6显示,BOM的结晶形态呈现明显的针状枝晶形态,而TNT则在枝晶的基础上,存在明显枝胞转变,其形态特征是更小的枝晶间距及无侧向分枝的针状胞的定性排列。液-固相变中的界面根据材料及凝固条件的不同可呈现多种形态,其实质是原界面形态的失稳<sup>[23-24]</sup>。结晶形态可由近平衡态的树枝状向远平衡态的胞状、针状以及带状发展,直到达到更高层次的平面界面。由BOM的凝固形态可知,BOM属于针状枝晶态,且枝晶的侧枝发达。这种发达的侧枝形态会使

凝固糊状区补缩通道复杂化,在凝固过程容易切断凝固界面的补缩通路,增加缩孔的产生几率。而TNT可以被观察到明显的带状晶形态,且侧枝很少,有利于形成高质量的铸件。

凝固的成型演化与材料的凝固速率、成分过冷等因素相关,采用控制冷却对BOM的凝固过冷特性进行测试,结果见图7。

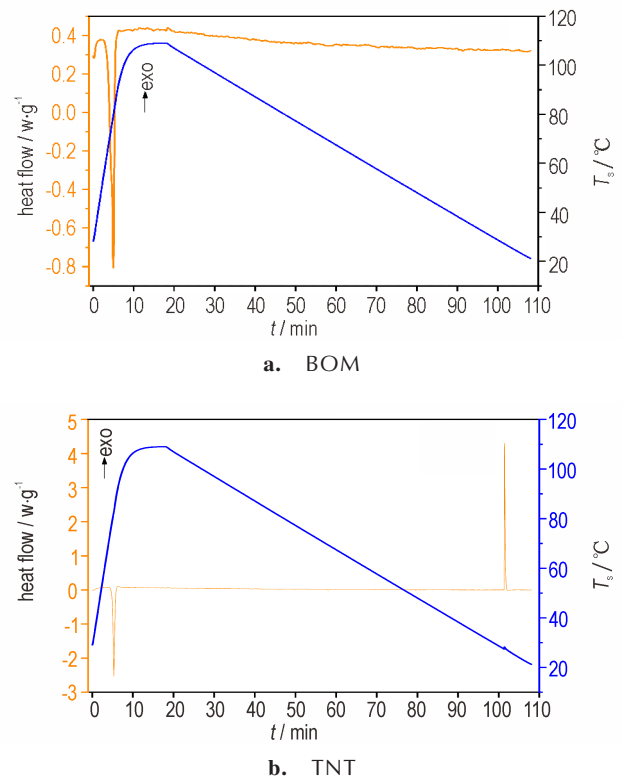


图7 BOM与TNT的DSC凝固曲线

Fig.7 The solidification DSC curves of BOM and TNT

图7显示,以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温速率对BOM和TNT进行控制凝固。降温至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,BOM没有明确的凝固结晶峰;TNT在 $28.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始凝固, $27.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现凝固潜热峰, $26.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 完成凝固,形成一个尖锐的凝固峰,可见TNT过冷触发后的凝固过程是一个快速的结晶过程,过冷度为 $52.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而BOM在试验过冷条件下没有凝固,说明其结晶速率较慢。

缩孔是凝固过程最易出现的典型缺陷之一,与凝固收缩、相间流动等引起的液相补缩不足相关<sup>[25-26]</sup>。由考虑晶间液相流动的Kubo-Pehlke缩孔生成模型<sup>[27]</sup>:

$$\left(\frac{\rho_s}{\rho_l} - 1\right) \frac{\partial f_l}{\partial t} - \frac{\partial f_l v_x}{\partial x} - \frac{\partial f_l v_y}{\partial y} + \frac{\partial f_g}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

其中, $\rho_s$ 和 $\rho_l$ 分别为固相和液相的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $f_l$ 和 $f_g$

为液相和孔洞的体积分数;  $v_x$  和  $v_y$  为晶间液相在  $x$  和  $y$  方向上的流动速度,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ 。 $(\rho_s/\rho_l-1)(\partial f_l/\partial t)$  表示由于凝固产生的体积收缩,  $(\partial f_l v_x)/\partial x$  和  $(\partial f_l v_y)/\partial y$  为  $x$  和  $y$  方向液相流动产生的凝固收缩补偿,  $\partial f_g/\partial t$  为气孔生长产生的凝固收缩补偿。

由表 2 的体积收缩数据可知, BOM 因体积收缩产生缩孔缺陷的几率大于 TNT。而凝固末期, 进入枝晶间补缩阶段, 由图 6 可知, BOM 的枝晶具有发达的侧枝, 会使凝固糊状区的补缩通道复杂化, 在凝固过程中容易切段凝固界面的补缩通路; 由图 7 可知, BOM 凝固速率较慢, 使其凝固区间拉大, 即糊状区变长, 从而使其补缩通道拉长, 造成晶间和枝晶间被封闭的可能性进一步增大; 综合作用使液相流动和气孔生长产生凝固收缩补偿的能力降低, 造成缩孔缺陷产生几率变大。而 TNT 具有形态更好的枝晶及带状晶形态, 有利于凝固界面补缩通道畅通, 同时其凝固区间较小, 即糊状区较短, 补缩通道被封闭的可能性降低, 使缩孔缺陷产生几率变小。

综合分析, BOM 因为凝固收缩、结晶形态, 凝固过冷等特性, 在凝固时相较 TNT 易产生缩孔缺陷。其宏观结果是, BOM 自然凝固铸件成型密度为理论密度的 94.7%, 而 TNT 自然凝固铸件密度为理论密度的 95.9%。总体成型质量相当, 都属于高质量铸件, 说明 BOM 具有良好的凝固成型性能。

### 3.4 BOM 熔铸炸药力学性能

熔铸炸药作为一种脆性材料, 长期使用发现的共性问题为断裂及开裂等, 进而影响弹药的发射安全性。因此, 力学性能改善是熔铸炸药研究重点之一。采用材料试验机对 BOM 与 TNT 的力学性能进行测试, 测试结果见表 3。

表 3 BOM 和 TNT 的抗压及抗拉强度

Table 3 Compression and tensile strength of BOM and TNT

sample	$\Phi \times h$ / mm×mm	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	compressive strength / MPa	tensile strength / MPa
BOM	20×20	1.726	6.21	1.89
TNT	20×20	1.586	15.27	2.32

由表 3 可知, BOM 的抗压强度与拉伸强度均低于 TNT, 尤其是抗压强度, 为 TNT 的 40.7%; 抗压强度则与 TNT 相差不大, 为 TNT 的 81.5%。

分析认为, 由于材料的力学性能与结晶组织密切

相关, 获得超细晶胞是提高材料力学性能的重要途径<sup>[25]</sup>。由图 6 BOM 及 TNT 的结晶组织特征可知, TNT 的结晶组织具有侧向分枝消退, 枝晶转变及胞状柱晶等超细晶胞的诸多要素, BOM 则由于侧枝发达的枝晶形态, 不易获得超细结晶组织, 使铸件的力学性能不及 TNT。

### 3.5 BOM 熔铸炸药的能量性能

通过与其它组分的复配是实现炸药能量优化, 满足不同用途的重要方式。采用 Kamlet 方法及盖斯定律, 对 BOM/HMX/Al (Al 含量不大于 40%) 体系的爆速和爆热进行了系统的计算, 绘制了该体系爆速及爆热的三角相图, 结果见图 8。

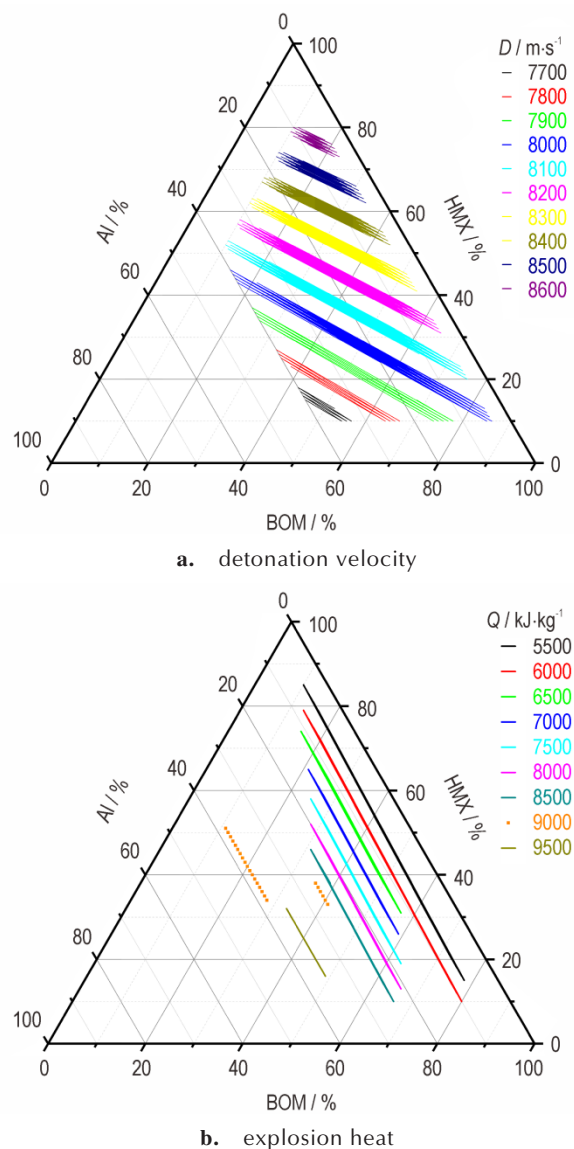


图 8 BOM/HMX/Al 熔铸炸药爆速和爆热三角相图

Fig. 8 Triangular phase diagram of detonation velocity and heat of BOM/HMX/Al melt casting explosive

由图8a可知,在确定的BOM含量下,体系的爆速随着Al含量的增加而线性降低。在确定的Al含量下,爆速随着BOM含量的提高及HMX含量的减少逐步降低。由图8b可知,Al含量低于24%时,体系的爆热随着Al含量的增加逐步提高;Al含量大于24%时,体系的爆热则与配方中BOM和HMX的配比形成关联。可见,针对BOM/HMX/Al体系,Al含量低于24%时,BOM与HMX的任意配比均可满足配方中Al完全反应所需的氧。Al含量大于24%时,则需要调节体系中BOM与HMX的配比以满足配方最佳的铝氧比,以达到爆热的最大释放。当体系中Al含量大于35%时,爆热则随着Al的增加而降低,说明当Al含量超过35%时,配方中Al将过量而无法完全反应。综合熔铸炸药工艺的药浆流动性、凝固成型控制等因素,配方中BOM的含量应控制在30%~40%。对于金属加速型配方,铝粉含量应在4%~8%;对于杀爆型配方,铝粉含量应在13%~24%;对于高爆热型配方,铝粉含量应在30%~35%。可参考表4的爆速与爆热数据结合要求优选。

表4 BOM/HMX/Al不同类型炸药的配比

Table 4 Formula for different explosive types of BOM/HMX/Al

explosive type	mass content / %			$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$Q / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
	BOM	HMX	Al		
metal accelerating	30-40	55-70	4-8	8383-8519	5674-6425
blasting	30-40	35-60	13-24	8024-8344	7139-8789
high heat	30-40	25-40	30-35	7684-7826	8975-9514

## 4 结论

(1)BOM熔点为85.7℃,具有良好的熔融工艺性;实测爆速 $7679 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ( $\rho=1.726 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),具有较高的能量水平。恒温加热未见变色发烟,显示良好的熔铸工艺热稳定性。BOM起始分解温度182.9℃,分解峰温213.8℃,235.5℃完成分解,计算热爆炸临界温度 $T_b$ 为190.7℃,热分解引发温度较高,分解反应速率相对缓和,显示良好的熔铸工艺热安全性。

(2)BOM微观凝固组织为针状枝晶态,凝固方式为逐层凝固类型;宏观凝固缺陷集中于铸件顶部V型补缩区,其熔融液密度为 $1.537 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (89℃),自然凝固体积收缩率为15.7%,自然凝固成型铸件密度 $1.726 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,达到理论密度的94.7%,显示良好的凝

固成型性能。

(3)BOM自然凝固成型铸件的抗压强度为6.21 MPa,拉伸强度为1.89 MPa,分别为TNT的40.7%和81.5%,需要在配方设计时考虑相应的改善和调节。

(4)在Al含量小于40%的BOM/HMX/Al熔铸炸药体系中,爆速随着Al含量的增加线性降低,爆热则与Al及BOM和HMX的含量有着相对复杂的关系。Al含量低于24%时,体系的爆热随着Al含量的增加逐步提高。Al含量大于24%时,体系的爆热与配方中BOM和HMX的配比相关,需要调节体系中BOM与HMX的配比以满足配方最佳的铝氧比,以达到爆热的最大释放。

## 参考文献:

- [1] 孙叶斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 兵器工业出版社, 1995.
- [2] 陈方,刘玉存,王毅,等. 熔铸载体炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1109-1119.  
CHEN Fang, LIU Yu-cun, WANG Y, et al. Review on melt-cast carrier explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(11): 1109-1119.
- [3] 蒙君奕,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.
- [4] 周霖,刘凯,张向荣,等. 利用LS-OPT软件自动标定DNAN/RDX熔注炸药JWL状态方程参数[J]. 北京理工大学学报, 2020, 40(4): 369-374.  
ZHOU Lin, LIU Kai, ZHANG Xiang-rong, et al. Automatic calibration of JWL parameters for DNAN/RDX melt-cast explosive using LS-OPT software [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2020, 40(4): 369-374.
- [5] 朱道理,周霖,张向荣,等. DNAN及TNT基熔铸炸药综合性能比较[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 923-930.  
ZHU Dao-li, ZHOU Lin, ZHANG Xiang-rong, et al. Comparison of comprehensive properties for DNAN and TNT based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 923-930.
- [6] 王浩,高杰,罗一鸣,等. TNT、DNAN、TNAZ、DNTF不可逆膨胀特性[J]. 科学技术与工程, 2016, 32(16): 229-232.  
WANG Hao, GAO Jie, LUO Yi-ming, et al. Irreversible growth characteristics of TNT, DNAN, TNAZ, DNTF [J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 32(16): 229-232.
- [7] 高杰,王浩,罗一鸣,等. DNAN/DNTF混合体系的二元相图及其机械感度研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 213-218.  
GAO Jie, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Study on binary phase diagram of DNAN/DNTF mixed system and its mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 213-218.

- [8] 王亲会. DNTF基熔铸炸药的性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26: 57-59.  
WANG Qin-hui. Properties of DNTF-Based Melt-Cast explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & propellants*, 2003, 26: 57-59.
- [9] 王浩,高杰,陶俊,等. DNTF/HATO混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 897-901.  
WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, et al. Safety performances and molecular dynamics simulation of DNTF/HATO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 897-901.
- [10] 罗一鸣,沈飞,蒋秋黎,等. 两种密度DNTF装药的驱动性能及其产物状态方程[J]. 火炸药学报, 2020, 44(2): 6.  
LUO Yi-ming, SHEN Fei, JIANG Qiu-li, et al. Driving performance and JWL EOS of two kind of DNTF charges with different density[J]. *Chinese Journal of Explosives & propellants*, 2020, 44(2): 6.
- [11] 蒋秋黎,罗一鸣,杨斐,等. 铅、铜盐催化剂对DNTF炸药热分解及烤燃响应特性的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 470-474.  
JIANG Qiu-li, LUO Yi-ming, YANG Fei, et al. Influence of lead and copper salt catalysts on the thermal decomposition and Cook-off responses of DNTF[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 470-474.
- [12] Johnson E C, Sabatini J J, Chavez D E, et al. Bis(1,2,4-oxadiazole) bis(methylene) dinitrate: a high-energy melt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient[J]. *Organic Process Research Development*, 2018, 22(6): 736-740.
- [13] 薛琪,毕福强,周彦水,等. 高能低感熔铸炸药液相载体3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 236-241.  
XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and properties of liquid carrier 3,3'-Bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene) dinitrate for high-energy low-sensitivity melt-casting explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & propellants*, 2019, 42(3): 236-241.
- [14] 胡煥性,张志忠,赵凤起,等. 高能量密度材料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.
- [15] 火炸药手册第一分册[M],第五机械工业部第二〇四研究所,1981.
- [16] 李亚南,胡建建,陈涛,等. 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑的制备及热分解机理[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 1025-1030.  
LI Ya-nan, HU Jian-jian, CHEN Tao, et al. Preparation and thermal decomposition mechanism of 1,4-Diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazolo[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 1025-1030.
- [17] 曾秀琳,王凤武,方文彦,等. 硝酸酯热分解的机理[J]. 计算机与应用化学, 2010, 27(2): 206-210.  
ZENG Xiu-lin, WANG Feng-wu, FANG Wen-yan, et al. Research on pyrolysis mechanism of nitrates[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2010, 27(2): 206-210.
- [18] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 科学出版社, 2008.
- [19] 李陈,马凤国,睢贺良,等. 含能材料热分解动力学求解及热安全性理论评估的进展[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 798-809.  
LI Chen, MA Feng-guo, SUI He-liang, et al. Review on thermal decomposition kinetics and theoretical evaluation method for thermal safety of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 798-809.
- [20] 罗一鸣,赵凯,蒋秋黎,等. DNTF与TNT凝固行为的差异性分析[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 74-78.  
LUO Yi-ming, ZHAO Kai, JIANG Qiu-li, et al. Difference analysis between solidification behavior of DNTF and TNT[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 74-78.
- [21] 刘瑞鹏,罗一鸣,王红星,等. TNT、DNAN和DNTF单质凝固过程中温度和缩松的数值模拟及试验研究[J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 43-52.  
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): 43-52.
- [22] W. Kurz, D. J. Fisher. 凝固原理[M]. 高等教育出版社, 2012.
- [23] 吴盼,张玉兵,胡佳琦,等. 枝晶生长理论中的热-动力学协同[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(1): 1-14.  
WU Pan, ZHANG Yu-bing, HU Jia-qi, et al. Synergy of thermodynamics and kinetics in dendrite growth theory[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(1): 1-14.
- [24] 燕鹏旭,王伟丽,闫娜,等. 快速凝固Ni-Ge合金的组织演化与力学性能研究[J]. 中国科学, 2020, 50: 1-13.  
YAN Peng-xu, WANG Wei-li, YAN Na, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of rapidly solidified Ni-Ge alloys[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2020, 50: 1-13.
- [25] 胡世平,陈乐平,周全,等. 物理场对金属凝固组织的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(7): 717-719.  
HU Shi-ping, CHEN ping-lei, ZHOU Quan, et al. research-progress in effect of physical fields on solidified of metals[J]. *China Academic Journal Electronic Publishing*, 2018, 38(7): 717-719.
- [26] 刘永勤,介万奇. 铝合金铸件中的凝固缺陷形成机理及预测[J]. 中国材料进展, 2014, 33(6): 555-359.  
LIU Yong-qin, JIE Wan-qi. Formation mechanisms and prediction of solidification defects in aluminum alloy castings[J]. *Materials China*, 2014, 33(6): 555-359.
- [27] Kubo Kimio, Pehlke Robert D. Mathematical modeling of porosity formation in solidification[J]. *Materials Transactions B*, 1985, 16(6): 359-366.



## Preparation and Performance of BOM Melt Cast Explosive

JU Rong-hui<sup>1</sup>, LUO Yi-ming<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-feng<sup>1</sup>, JIANG Qiu-li<sup>1</sup>, ZHANG Meng-meng<sup>1</sup>, ZHOU Yan-shui<sup>1</sup>, BI Fu-qiang<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** In order to study the performance of 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene)dinitrate (BOM), the sample was prepared by using the melting casting process and its the detonation velocity was measured. The thermal safety of the BOM casting process was studied by the thermal decomposition and constant temperature test. The solidification properties of BOM were studied by macroscopic solidification molding and microscopic solidification crystallization test. The mechanical properties of the BOM casting were studied by compressive and tensile tests. The detonation velocity and detonation heat properties of BOM/HMX/Al melt-cast explosive system were analyzed by detonation performance calculation. The results show that the natural solidification density of BOM is  $1.726 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and the detonation velocity is  $7679 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . The peak temperature of BOM decomposition is  $213.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , and the calculated critical temperature of thermal explosion is  $190.7 \text{ }^\circ\text{C}$ . There is no discoloration and smoke during the constant temperature heating, which shows satisfactory thermal safety of the melt-casting process. The solidification defects of BOM were concentrated in the feeding area at the top of the casting, The volume shrinkage rate of natural solidification was 15.7%, and the forming density was 94.7% of the theoretical density, indicating good solidification and forming performance. The compressive strength of the casting is 6.21 MPa and the tensile strength is 1.89 MPa. In the BOM/HMX/Al melt-cast explosive system, the detonation velocity decreases linearly with the increase of Al content. When the Al content is less than 24%, the detonation heat increases gradually with the increase of Al content. When the Al content is more than 24%, the detonation heat is related to the ratio of BOM and HMX in the formula, and the ratio of BOM and HMX system needs to be adjusted to meet the optimal Al/O ratio of the formula.

**Key words:** 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene)dinitrate; melt-cast explosive; thermal safety; solidification properties; mechanical properties; energy performance

**CLC number:** TQ56; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020234

(责编:高毅)