

文章编号: 1006-9941(2024)12-1280-07

## RDX/Al/AP/ADN 温压炸药的安全性及能量水平

雷康<sup>1,2</sup>, 张建新<sup>1</sup>, 方鸣坤<sup>1</sup>, 徐飞扬<sup>1</sup>, 姜夕博<sup>3</sup>, 吴星亮<sup>1</sup>, 徐森<sup>1,2</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量检验检测中心, 江苏 南京 210094; 3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710000)

**摘要:** 为了探索新型高能氧化剂二硝酰胺铵(ADN)在温压炸药中的应用前景, 将ADN替代高氯酸铵(AP)与黑索今(RDX)、铝粉(Al)混合, 制备了5种不同ADN/AP质量比(纯AP, ADN:AP=1:3, 1:1, 3:1和纯ADN)的温压炸药。通过撞击感度仪、摩擦感度仪和差示扫描量热仪(DSC), 测试了其机械感度和热稳定性; 采用Explo5 计算软件以及燃烧热和爆热装置比较了5种温压炸药样品的能量水平。结果表明, 氧化剂为纯AP的温压炸药样品的撞击感度特性落高为17.9 cm; 摩擦感度爆炸概率为12%。ADN替代AP后, 复合体系的撞击感度特性落高增加7.9~12.0 cm, 摩擦感度爆炸概率增加20%~28%。复合体系放热峰温随着ADN/AP质量比的增加先升高后降低, 当ADN:AP=1时放热峰温最高; 当ADN:AP $\geq$ 1时, 组分相互作用剧烈, 出现单一尖锐放热峰。当ADN:AP=1时, 样品撞击感度为28.1 cm, 摩擦感度为32%, 热分解温度为277.9 °C, 燃烧热和爆热分别为13874.4 kJ·kg<sup>-1</sup>和7666.9 kJ·kg<sup>-1</sup>。

**关键词:** 温压炸药; 二硝酰胺铵(ADN); 安全性; 燃烧热; 爆热

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024189

## 0 引言

温压炸药作为一种以高能炸药、氧化剂和金属燃料为主体的非理想炸药, 具有能量利用率高、冲击波超压作用时间长和爆炸后热效应显著等特点<sup>[1-5]</sup>。面对使用常规炸药受限的半密闭或密闭目标场所, 温压炸药不仅能利用冲击波的超压以及高速破片作用造成杀伤, 更能利用爆炸产生的持续高温场以及窒息作用, 有效杀伤密闭或半密闭掩体内的有生力量, 已逐渐成为国内外专家关注的重点<sup>[6-9]</sup>。为了实现温压炸药的能量密度最大化, 掌握能量释放的影响规律和优化能量输出结构, 国内外学者对温压炸药的样品组分进行了大量的研究。

王明焯等<sup>[10]</sup>研究发现铝粉粒径对温压炸药在有限空间的爆炸能量有较大影响, 但热安定性均随着铝粉粒径的减小而降低。王红星等<sup>[11]</sup>通过研究发现铝粉含量为30%时, 温压炸药的爆热、爆温及金属加速能力达到最大, 且具有良好的壳体破坏能力。以上研究表明, 通过调整温压炸药样品中的金属燃料的粒度和含量, 能够提高温压炸药的能量水平。张磊等<sup>[12]</sup>研究了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)基温压炸药的能量水平和安全性能, 其爆轰性能优异, 机械感度适中, 三项低易损试验响应等级为燃烧。李凌峰等<sup>[13]</sup>研究了高含铝奥克托今(HMX)基温压炸药HA-1在典型约束环境下的内爆炸释能特性, 发现HA-1爆炸后的准静态超压峰值约为梯恩梯(TNT)的1.4倍, 最大超压峰值和比冲量分别达到TNT的1.7倍和1.2倍。通过以上研究发现, 使用新型高能炸药对温压炸药能量水平有一定提升, 但效果有限。

而作为温压炸药主要成分的氧化剂能够在炸药爆炸中提供组分反应所需的氧, 改善氧平衡, 大幅提高炸药的爆热和威力<sup>[14]</sup>。为了突破传统氧化剂高氯酸铵(AP)对温压炸药能量的限制, 国内外学者对其他氧化剂在温压炸药的应用进行了大量的研究。Xiao等<sup>[15]</sup>研究了

收稿日期: 2024-07-12; 修回日期: 2024-11-02

网络出版日期: 2024-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(12272184)

作者简介: 雷康(1986-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料研究。e-mail: kanglei@njust.edu.cn

通信联系人: 徐森(1981-), 男, 研究员, 主要从事爆炸力学研究。e-mail: xusen@njust.edu.cn

吴星亮(1994-), 男, 博士后, 主要从事含能材料研究。

e-mail: wuxingliang94@njust.edu.cn

引用本文: 雷康, 张建新, 方鸣坤, 等. RDX/Al/AP/ADN 温压炸药的安全性及能量水平[J]. 含能材料, 2024, 32(12):1280-1286.

LEI Kang, ZHANG Jian-xin, FANG Ming-kun, et al. Safety and Energy Level of RDX/Al/AP/ADN Thermobaric Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(12):1280-1286.

聚四氟乙烯 (PTFE) 为氧化剂的温压炸药, 发现 PTFE 能够延长冲击波的持续时间和增加冲击波的总能量和总冲量。Kolev 等<sup>[16]</sup>发现在开放环境下, 氧化剂为高氯酸钾 (KP) 的温压炸药产生的峰值压力是 TNT 的 1.83 倍, 冲量是 TNT 的 2 倍。王兴龙等<sup>[9]</sup>研究发现氧化剂由 KP 替代 AP 后, 温压炸药冲击波峰值超压和冲量数值略有降低, 正压作用时间缩短。Xiao 等<sup>[17]</sup>研究了氧化剂分别为 KP、PTFE 和氧化铁的温压炸药在球形有限空间的爆炸效应, 结果表明添加质量分数为 10% KP 的温压炸药效果最好, 可使总冲量提高 9%。作为新一代含能氧化剂代表的二硝酰胺铵 (ADN) 具有氧平衡高, 生成焓高等特点, 使用 ADN 代替 AP 作为混合炸药的氧化剂, 不仅可以减少环境污染, 还可以提高混合炸药的能量, 这些优势使得 ADN 具有非常高的研究和应用价值<sup>[18-20]</sup>。Comet 等<sup>[21]</sup>研制了以 ADN 为氧化剂的 ADN/红磷和 ADN/氢化钛混合炸药, 其爆热、爆速和爆轰成长等指标优异。Langlet 等<sup>[22]</sup>用 ADN 代替 TNT 作为基体, 分别制成了 ADN/黑索今 (RDX)、ADN/HMX 和 ADN/CL-20 混合炸药, 其爆轰性能优于 TNT 与相应炸药的混合物。综上所述, ADN 作为氧化剂可改善炸药的爆轰性能, 提高炸药的能量水平。

但目前对含 ADN 温压炸药研究未见报道, 更缺乏对含 ADN 温压炸药安全性和能量水平的深入研究。为此, 本研究将氧化剂 ADN 引入温压炸药, 研究不同 ADN/AP 质量比的温压炸药安全性和能量水平变化规律, 并与氧化剂为纯 AP 的温压炸药比较, 研究其机械感度和热稳定性, 采用 Explo5 计算软件以及燃烧热和爆热装置从不同方面综合比较了 5 种温压炸药样品的能量水平, 以期为温压炸药样品的筛选和优化设计提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: AP, 工业级, 湖北航天动力技术研究所; RDX, 工业级, 西安近代化学研究所; ADN, 中国科学院大连化学物理研究所; Al, FLQT2 级, 辽宁鞍钢实业微细铝粉有限公司。

仪器: 撞击感度测试仪, 南京理工大学自制; BM-B 型摩擦感度测试仪, 西安近代化学研究所制造; DSC 204 型差示扫描量热仪, 德国耐驰仪器制造有限公司制造; Parr6200 型全自动氧弹量热仪, 美国 PARR 公司制造; 绝热式爆热测量仪, JR4 型, 西安近代化学研究

所制造。

### 1.2 样品制备

研究基于传统温压炸药样品, 设计了 5 种不同样品的温压炸药。样品中, RDX 和 Al 的含量分别为 46% 和 30%, ADN 和 AP 含量按照 6% 的梯度设计, 如表 1 所示。同时, 本研究利用 Explo5 v6.05 软件和 Hess 定理对 5 种温压炸药样品进行计算, 得到了各样品的爆速、爆热和燃烧热预估结果以确认配方合理性。

表 1 ADN/AP 温压炸药样品

Table 1 Formulation of therobaric explosives containing ADN/AP

Oxidizers	mass ratio / %				mol <sub>Al</sub> :mol <sub>O</sub>
	RDX	Al	AP	ADN	
AP	46	30	24	0	0.539
ADN/AP(1:3)	46	30	18	6	0.542
ADN/AP(1:1)	46	30	12	12	0.545
ADN/AP(3:1)	46	30	6	18	0.548
ADN	46	30	0	24	0.551

### 1.3 实验方法

撞击感度试验: 根据 GJB772A-97 标准中试验方法 601.2 特性落高法, 采用撞击感度仪测定炸药的 50% 爆炸概率临界落锤高度 ( $H_{50}$ )。落锤质量: 2 kg; 药量: 30 mg。有效试验发数不少于 25 发。

摩擦感度试验: 根据 GJB772A-97 标准中试验方法 602.1 爆炸概率法, 采用摩擦感度仪测试炸药的爆炸百分数 ( $P$ )。表压: 2.45 MPa; 摆角: 80°; 药量: 20 mg。进行两组试验, 每组 25 发, 共 50 发。

差示扫描量热试验 (DSC): 采用差示扫描量热仪表征样品热分解温度, 升温速率 5 °C·min<sup>-1</sup>, 氮气流速为 50 mL·min<sup>-1</sup>。

燃烧热测试: 根据 GJB770B-2015 标准中试验方法 701.2 爆热和燃烧热 (恒温法)。装药质量: (1.5±0.1) g; 气氛: 氧气; 充气压力: 3.0 MPa。进行两组试验, 以平均值作为结果。

爆热测试: 根据 GJB772A-97 标准中试验方法 701.1 爆热 (恒温法和绝热法)。装药质量: (25±1) g; 充气压力: -0.098 MPa。进行两组试验, 以平均值作为结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 性能计算结果

本研究选择等容绝热模型, 气体产物选取理想气

体状态方程。基于自由能最小化方法, 计算爆炸产物化学平衡状态时的组成, 并建立平衡状态的数学方程。利用 Explo5 v6.05 软件和 Hess 定理对 5 种温压炸药样品进行计算, 得到了爆速、爆热和燃烧热随 ADN/AP 质量比的变化结果(图 1a); 爆压和爆容随 ADN/AP 质量比的变化结果(图 1b)。

由图 1 可知, 计算预测氧化剂为纯 AP 样品的爆速为  $7680 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 爆热为  $9455.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 燃烧热为  $14207.8 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 爆压为  $28.0 \text{ GPa}$ , 爆容为  $407.3 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与氧化剂为纯 AP 样品相比, 随着氧化剂中 ADN 占比的提高, 4 种复合样品的爆速分别提高了  $71, 142, 213 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $298 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 爆热分别提高了  $24.9, 48.2, 72.5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $114.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 燃烧热分别提高了  $11.2, 22.4, 33.6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $44.8 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 爆压分别提高了  $0.4, 0.7, 1.0 \text{ GPa}$  和  $3.4 \text{ GPa}$ ; 爆容分别提高了  $3.7, 7.8, 11.6 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $11.7 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ADN 的加入提高了样品的爆轰性能参数, 且爆速、爆热、爆压和爆容随 ADN 占比增加稳定增长。但纯 ADN 样品与

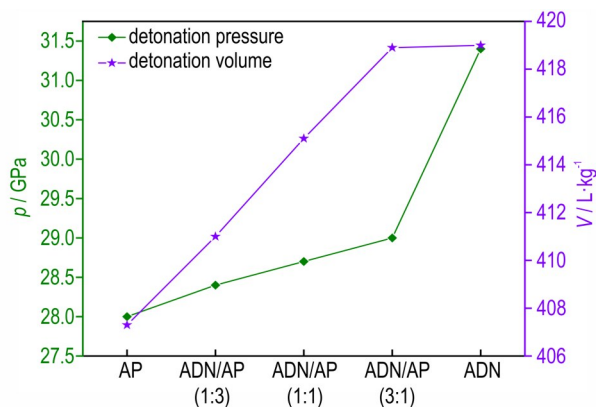
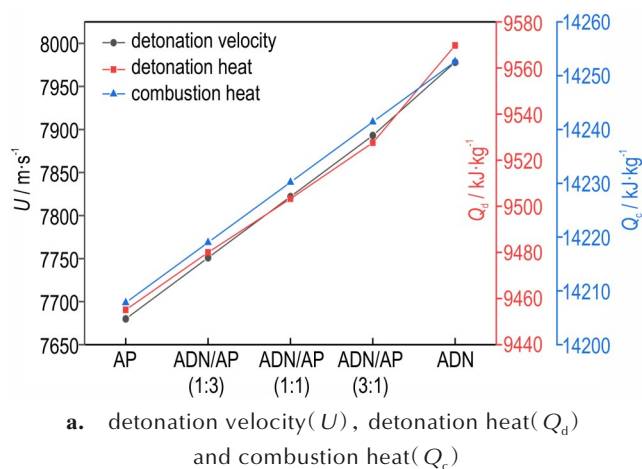


图 1 温压炸药爆速-爆热-燃烧热和爆压-爆容计算结果

Fig. 1 Detonation velocity, detonation heat, combustion heat, detonation pressure and detonation volume of different formulations by calculation

ADN/AP 质量比(3:1)相比, 爆压显著提高, 而爆容提高不明显, 原因可能是爆温提升较多, 但气态产物没有明显增加导致的。可以看到, 含 ADN 温压炸药理论能量水平优于氧化剂仅为 AP 的温压炸药, 且随着氧化剂中 ADN 占比提高, 体系的理论爆轰参数和燃烧热均同步提高。

## 2.2 机械感度分析

为分析含 ADN 温压炸药的机械感度, 分别对 5 种温压炸药样品进行了撞击感度和摩擦感度测试, 得到了不同样品的撞击感度特性落高值和摩擦感度爆炸百分数, 结果见表 2。

表 2 撞击感度和摩擦感度试验结果

Table 2 Test results of impact sensitivity and friction sensitivity

Oxidizers	impact sensitivity		friction sensitivity	
	$H_{50}$ / cm	$s$	$P$ / %	0.95 confidence interval
AP	17.9	0.13	12	0.10–0.34
ADN/AP(1:3)	26.3	0.09	36	0.62–0.87
ADN/AP(1:1)	28.1	0.06	32	0.57–0.84
ADN/AP(3:1)	25.8	0.12	36	0.62–0.87
ADN	29.9	0.11	40	0.71–0.93

Note:  $H_{50}$  is the height corresponding to 50% probability of explosion;  $s$  is standard deviation;  $P$  is the explosion probability of friction sensitivity.

从表 2 可知, 所有样品中氧化剂为纯 AP 样品的撞击感度最高 ( $H_{50}=17.9 \text{ cm}$ ), 而摩擦感度却最低 ( $P=12\%$ )。氧化剂为纯 ADN 样品则完全相反, 其撞击感度最低 ( $H_{50}=29.9 \text{ cm}$ ), 而摩擦感度最高 ( $P=40\%$ )。当样品体系中加入 ADN 后, 混合体系样品的撞击感度和摩擦感度较纯 AP 样品均发生了明显变化, 随着样品中 ADN/AP 质量比增加, 混合体系样品的撞击感度和摩擦感度变化幅度较小, 且感度值均更接近氧化剂为纯 ADN 样品的感度值, 说明混合体系样品的机械感度主要是由 ADN 组分决定。

机械感度大小本质上是被测样品在受到外界机械刺激时发生点火的难易程度, 感度越高点火越容易。通常使用热点理论分析混合炸药在撞击、摩擦下的点火难易程度。根据热点理论<sup>[23]</sup>, 由于混合炸药内部不均匀, 在受到摩擦、撞击等机械作用时, 机械作用并不是均匀作用在表面, 而是主要集中在如炸药内部气泡、缺陷、空穴、硬杂质、密度间断和不规则形貌等缺陷区域, 绝热压缩使该区域温度升高, 从而成为热点。一旦热点温度超过爆发点, 即会发生爆炸, 体系中的热点数量越多, 点火难易程度越低, 机械感度越高。



表2同时显示,不同于纯AP样品,含ADN样品的撞击感度较低,而摩擦感度较高。这是因为虽然撞击和摩擦作用都能形成热点,但两者形成热点的方式有所不同,撞击作用下形成热点的主要因素是炸药中孔隙的绝热压缩,摩擦作用下形成热点的主要因素是颗粒不规则表面的摩擦以及颗粒间及颗粒内的粘性或塑性错动<sup>[24]</sup>。含ADN样品的摩擦感度较高,其原因是ADN晶体的形貌为片状<sup>[25]</sup>,晶体表面粗糙且棱角较多,在摩擦作用下,ADN颗粒容易与其他材料发生粘性或者塑性位移,从而形成热点。氧化剂为纯AP样品的撞击感度相对较高的原因是AP颗粒容易形成大量气孔<sup>[26]</sup>,在撞击作用下,这些气孔在撞击能的作用下被绝热压缩,容易形成热点,发生爆炸。

### 2.3 热稳定性分析

为分析含ADN温压炸药的热稳定性,分别对ADN、AP和RDX单质进行了DSC测试,得到了3种单质在升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的DSC曲线,结果如图2。

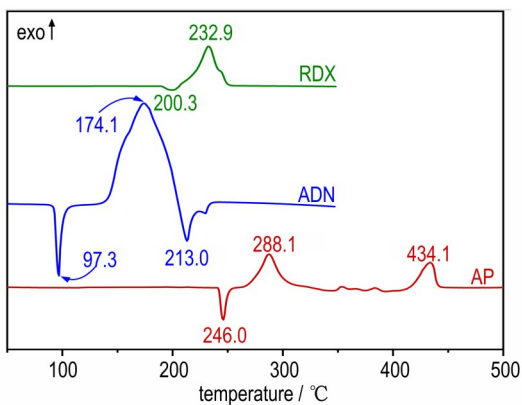


图2 ADN、AP和RDX在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的DSC测试曲线

Fig.2 DSC curves of ADN, AP and RDX at a heating rate  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

由图2可知,ADN在 $94.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一个吸热峰,对应的是ADN由固态转变为熔融态,在峰温 $174.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰为ADN的分解反应,峰温 $213.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰为ADN分解产物硝酸铵( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )转晶时吸热所致;AP的DSC曲线包括3个吸/放热过程,分别是峰温 $246.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时AP由斜方晶型转化为立方晶型的吸热转晶,峰温 $288.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温分解和峰温 $434.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温分解;从RDX的DSC曲线可以看出,RDX属于典型熔融分解型物质,峰温 $200.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰即为RDX熔融,RDX在熔融的同时也开始分解,在峰温 $232.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解达到最大速率。

同时,对5种ADN/AP质量比的温压炸药样品进行

了DSC测试,结果如图3。随着样品中ADN/AP质量比的增加,温压炸药的热分解温度出现先升高后降低的变化,其中ADN/AP(1:1)的热分解温度最高,为 $277.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

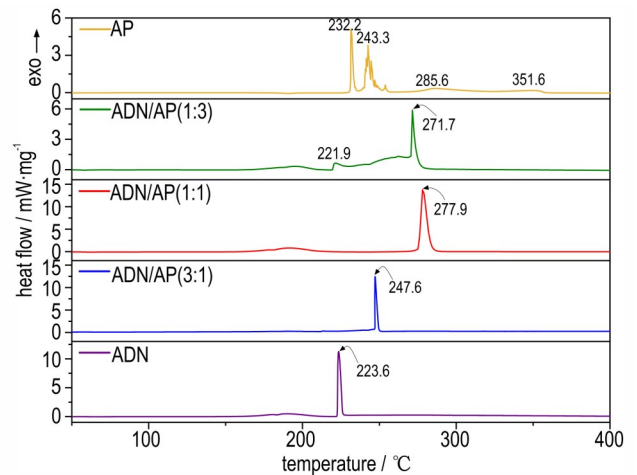


图3 不同ADN/AP质量比温压炸药在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的DSC测试曲线

Fig.3 DSC curves of formulations with various ADN/AP mass ratios at a heating rate  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

由图3可知,氧化剂为纯AP样品在 $232.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $243.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现双肩放热峰,其原因是样品中AP由斜方晶型转化为立方晶型的吸热转晶,与RDX分解放热温度出现区域重叠,造成了RDX的分解峰变成两个放热峰。AP的低温分解峰温基本没有变化,高温分解峰温由 $390.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提前至 $351.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。纯AP样品中的AP对RDX的作用较弱,而RDX、Al对AP的低温分解无明显促进作用,但对高温分解有明显促进作用。ADN/AP(1:3)在 $221.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现小放热峰,可能是样品中少量的RDX分解导致,随后持续分解放热,直至 $271.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现加速分解,之后未见到新的放热峰,推测AP已提前分解。ADN/AP(1:1)在 $277.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现放热峰,应是组分中的RDX与AP之间发生了剧烈的相互作用。但值得注意的是,该峰对应的温度点较RDX单组分时,后移了 $45.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从随后的升温过程没有出现新的放热峰,说明组分中ADN含量超过一定范围后,RDX与AP相互作用强烈,使AP提前分解。与ADN/AP(1:1)类似,ADN/AP(3:1)在 $247.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了一个放热区间短且峰形尖锐的放热峰。结合随后的升温过程没有出现AP的低温分解峰和高峰分解峰,断定此放热峰形成的原因也同样为RDX与AP之间发生了剧烈的相互作用,AP在此过程提前分解。与ADN/AP(1:1)相比,分解峰提前了 $30.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,较单质RDX分解峰后移了 $14.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。氧化剂为纯ADN样品中的RDX在 $223.6\text{ }^{\circ}\text{C}$

时发生分解,放热峰温度幅提前,整个放热过程在非常短的温度区间内完成。混合体系对RDX的分解有促进作用,使RDX分解峰温提前了9.3℃。

4种含ADN样品中ADN组分的分解峰温均有不同程度后移,原因是有部分RDX溶于ADN中并参与了ADN的分解,由于放热物质质量的增加而导致放热峰温度后移。ADN/AP(1:1)和ADN/AP(3:1)热分解现象类似,均发生了RDX与AP发生同步分解的现象,两者相互作用明显,主要区别在于共同分解峰温度的后移程度,说明体系中存在ADN时,RDX和AP可能会发生剧烈相互作用,且分解峰温度与ADN含量有关。根据资料,ADN分解的第一步化学反应为<sup>[27]</sup>:



ADN分解是放热反应,并有 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 生成,不稳定的 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 会继续分解生成 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 。RDX的分解存在竞争反应,分别为C—N键的分离和N—N键的断裂<sup>[28]</sup>:



在低压或常压时,N—N断裂反应占优势,HONO进一步分解为 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。当体系中ADN含量较少时,分解放出的热量只能促使极少量RDX提前熔融分解<sup>[29]</sup>。ADN分解的气相产物 $\text{NH}_3$ 迅速消耗掉极少量RDX分解产生的 $\text{NO}_2$ ,降低了 $\text{NO}_2$ 对RDX及其产物的二次加速反应,使RDX分解滞后<sup>[30]</sup>。当体系中ADN增加时,分解放热量同步增加,提前熔融分解的RDX增多,没有被消耗完的 $\text{NO}_2$ 促使RDX、AP分解加速,并与AP低温分解产物 $\text{NH}_3$ 反应<sup>[31]</sup>,放出大量的热量,从而进一步加速AP的高温分解并造成与RDX的同步分解,形成RDX与AP剧烈相互作用的现象。ADN/AP(1:3)没有出现ADN/AP(1:1)和ADN/AP(3:1)中单一的放热峰,而是先分解的RDX促进了AP的提前分解,AP的低温分解峰和高温分解峰合并为一个分解峰,说明RDX和AP相互作用程度小于ADN/AP(1:1)和ADN/AP(3:1),推测RDX与AP同步分解的原因可能与ADN/AP质量比有关。当ADN/AP质量比 $<1$ 时,RDX和AP的相互作用持续时间较长;当ADN/AP质量比 $\geq 1$ 时,足量的ADN分解产物导致了RDX和AP的滞后分解和二者间剧烈的相互作用,从而造成了DSC曲线中单一的放热峰。

## 2.4 燃烧热和爆热分析

为了进一步探索含ADN温压炸药能量优势,分别对5种温压炸药样品进行了爆热和燃烧热测试,得到了不同样品的实测爆热值和燃烧热值,结果见图4。

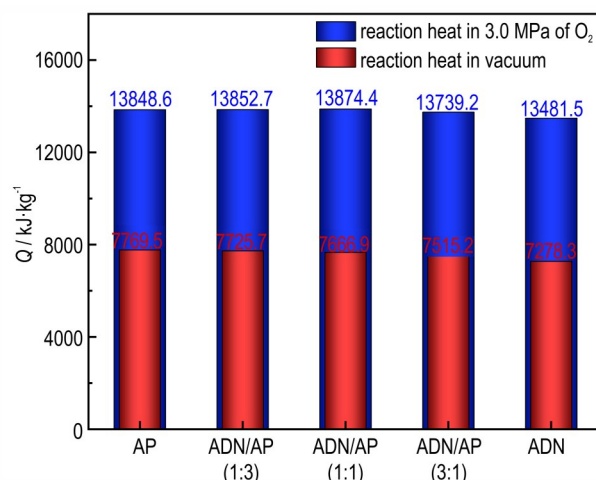


图4 温压炸药燃烧热和爆热测量结果

Fig. 4 Measured results of combustion heat and detonation heat for thermobaric explosives

从图4可知,纯AP样品、ADN/AP(1:3)和ADN/AP(1:1)的实测燃烧热值差异不大,分别为 $13848.6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $13852.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $13874.4 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,然而ADN/AP(3:1)和纯ADN样品的燃烧热分别为 $13739.2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $13481.5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,与前3种样品相比有不同程度的下降。除纯ADN样品外,其余样品实测燃烧热值与理论燃烧热值的比值都在96%以上。与燃烧热值类似,纯AP样品、ADN/AP(1:3)和ADN/AP(1:1)的实测爆热值接近,分别为 $7760.5$ 、 $7725.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7666.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,ADN/AP(3:1)和纯ADN样品的爆热值有所下降,分别为 $7515.2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7278.3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。从实际测试结果来看,ADN/AP(1:3)和ADN/AP(1:1)能量水平比较接近,从燃烧热值角度来看,ADN/AP(1:1)有微弱优势。

5种样品的实测爆热值与Explo5 v6.05软件预测的爆热值均有一定程度的差异。实测爆热值并没有像Explo5 v6.05软件预测的随样品中ADN/AP质量比的增加而增大,相反,实测爆热值随着ADN/AP质量比的增加而减小。这是因为样品受实验条件、原材料等多方面的影响,在实际测试时的热力学平衡状态与Explo5软件预测的热力学平衡状态不完全一致。虽然Al与爆轰产物的二次反应是放热反应,但当Al/O质量比达到临界值后,随着样品中Al/O质量比的增大,Al含量已经超过爆轰产物中可能与Al发生放热化学反应的物质的量。此时,多余的Al作为惰性物质,吸收大量热量而造成爆热值降低。由此可见,Explo5 v6.05软件预测负氧平衡的含铝炸药爆热值具有一定的局限性。

所有样品的爆热值均远低于燃烧热值,这是因为温压炸药是一种负氧平衡的含铝炸药,Philip<sup>[32]</sup>认为

此类型炸药爆轰反应过程分为2个阶段:在C-J反应区内,炸药中的高能炸药组分分解生成爆轰产物,同时少量Al参与反应;在C-J反应区之后,大部分的Al在有氧条件下与爆轰产物和中间产物反应形成最终产物。在无氧环境测量温压炸药的爆热时,炸药中的部分Al与爆轰产物发生了燃烧反应,生成 $Al_2O_3$ 并放出热量,但因环境中不存在氧气,存在部分Al没有燃烧完全,从而导致爆热值低。对温压炸药进行燃烧热测量时,体系处于富氧环境,且燃烧反应相较于爆轰反应,持续时间更长,反应更加充分,从而导致实际燃烧热值接近计算燃烧热值,远高于实际爆热值。

### 3 结论

(1)与氧化剂为纯AP的温压炸药相比,氧化剂为纯ADN的温压炸药样品撞击感度特性落高值提高12.0 cm,摩擦感度百分率增加28%,混合体系的机械感度主要是由ADN决定。

(2)当ADN/AP质量比 $\geq 1$ 时,混合体系的放热反应速率大幅提高,RDX与AP同步分解,出现单一尖锐峰形的放热峰,ADN/AP质量比越高,体系的放热峰温越低。当ADN/AP质量比 $< 1$ 时,先分解的RDX促进了AP的提前分解,但未出现单一放热峰。

(3)与氧化剂为纯AP的温压炸药样品相比,随着样品中ADN/AP质量比增加,温压炸药的理论爆速、爆热、燃烧热、爆压和爆容同步增大,而实测爆热值却随着样品中ADN/AP质量比增加而降低,Explo5 v6.05软件预测含铝温压炸药爆热值存在一定的局限性。当氧化剂ADN/AP质量比为1时,样品撞击感度特性落高值为28.1 cm,摩擦感度爆炸百分数为32%,热分解温度为277.9  $^{\circ}C$ ,燃烧热和爆热分别为13874.4  $kJ \cdot kg^{-1}$ 和7666.9  $kJ \cdot kg^{-1}$ 。

#### 参考文献:

- [1] TÜRKER L. Thermobaric and enhanced blast explosives (TBX and EBX) [J]. *Defence Technology*, 2016, 12(6): 423-445.
- [2] 田少康,李席,刘波,等.一种RDX基温压炸药的JWL-Miller状态方程研究[J].含能材料,2017,25(3):226-231.  
TIAN Shao-kang, LI Xi, LIU Bo, et al. Study on JWL-Miller equation of state of RDX-based thermobaric explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 226-231.
- [3] 胡宏伟,宋浦,邓国强,等.温压炸药的特性及发展现状[J].力学进展,2022,52(1):53-78.  
HU Hong-wei, SONG Pu, DENG Guo-qiang, et al. Characteristics of thermobaric explosives and their advances [J]. *Advances in Mechanics*, 2022, 52(1): 53-78.
- [4] TRZCIŃSKI W A, MAIZ L. Thermobaric and enhanced blast explosives - Properties and testing methods [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(5): 632-644.
- [5] 沈飞,李凌峰,王辉,等. DNTF基层状复合温压装药爆炸过程及能量释放特性[J].含能材料,2023,31(10):1041-1048.  
SHEN Fei, LI Ling-feng, WANG Hui, et al. Explosion process and energy release characteristics of DNTF-based layered composite thermobaric charges [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10): 1041-1048.
- [6] JIAO Xiao-long, XU Yu-xin, ZHOU Tong, et al. Enhancement of explosive effect of thermobaric explosive by metal reactive material [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(8): e202200351.
- [7] MOHAMED A K, MOSTAFA H E, ELBASUNEY S. Nanoscopic fuel-rich thermobaric formulations: Chemical composition optimization and sustained secondary combustion shock wave modulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 492-503.
- [8] 裴明敬,胡华权,张景森,等.含铝温压炸药及其爆炸效能研究[J].中国工程科学,2009,11(4):67-75.  
PEI Ming-jing, HU Hua-quan, ZHANG Jing-sen, et al. Study on efficiency of aluminized thermobaric explosive [J]. *Strategic Study of CAE*, 2009, 11(4): 67-75.
- [9] 王兴龙,王伯良,赵新颖,等.等体积下铝氧摩尔比与氧化剂种类对温压炸药爆炸冲击波参数的影响[J].火工品,2015(2):10-13.  
WANG Xing-long, WANG Bo-liang, ZHAO Xin-ying, et al. Influence of Al/O mole ratio and species of oxidants on the shock wave parameters of thermobaric explosive in equal volume [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(2): 10-13.
- [10] 王明烨,韩志伟,李席,等.铝粉粒径对温压炸药爆炸性能及热安定性的影响[J].高压物理学报,2018,32(3):109-116.  
WANG Ming-ye, HAN Zhi-wei, LI Xi, et al. Influence of aluminum particle size on explosion performance and thermal stability of thermobaric explosive [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(3): 109-116.
- [11] 王红星,王浩,蒋芳芳,等.铝粉含量对温压炸药性能的影响[J].火工品,2013(6):32-35.  
WANG Hong-xing, WANG Hao, JIANG Fang-fang, et al. Effect of aluminum content on the performance of thermobaric explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2013(6): 32-35.
- [12] 张磊,吴成成,王正宏,等. CL-20基压装型温压炸药的设计及性能研究[J].爆破器材,2022,51(5):7-11.  
ZHANG Lei, WU Cheng-cheng, WANG Zheng-hong, et al. Effect of aluminum content on the performance of thermobaric explosive [J]. *Explosive Materials*, 2022, 51(5): 7-11.
- [13] 李凌峰,韩秀凤,沈飞,等.典型约束环境下HMX基温压炸药内爆释能特性[J].火工品,2022(2):48-53.  
LI Ling-feng, HAN Qiao-feng, SHEN Fei, et al. Internal explosion energy release characteristics of HMX-based thermobaric explosive in typical confined environment [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2022(2): 48-53.
- [14] 张志忠,姬月萍,王伯周,等.二硝酰胺铵在火炸药中的应用[J].火炸药学报,2004(3):36-41.  
ZHANG Zhi-zhong, JI Yue-ping, WANG Bo-zhou, et al. Application of ammonium dinitramide in propellants and explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004(3): 36-41.
- [15] XIAO Wei, HUANG Ju, HAN Zhi-wei, et al. Effect of PTFE on a confined explosion of HMX-based thermobaric explosives [J]. *Materiali in Tehnologije*, 2020, 54(5): 643-650.
- [16] KOLEV S K, TSONEV T T. Aluminized enhanced blast explosive based on polysiloxane binder [J]. *Propellants, Explosives,*



- Pyrotechnics*, 2022, 47(2): e202100195.
- [17] XIAO Wei, XU Wen-ting, LI Jian, et al. Oxidizer and gas-environment effects on afterburning reactions and explosion performances of HMX-based thermobaric explosives [J]. *Materiali in Tehnologije*, DOI:10.17222/mit.2020.179.
- [18] KUMAR P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion behavior of ADN and ADN based solid propellants [J]. *Defence Technology*, 2018, 14(6): 661–673.
- [19] DA SILVA G, RUFINO S C, IHA K. Green propellants - oxidizers [J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2013, 5(2): 139–144.
- [20] LOBBECKE S. The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 101–103: 945–951.
- [21] COMET M, SCHWARTZ C, SCHNELL F, et al. New detonating compositions from ammonium dinitramide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(5): 742–750.
- [22] ABRAHAM L, HENRIC O. Melt cast charges. WIPO patent 1998. Patent No.WO98/49123.
- [23] 惠君明, 陈天云, 炸药爆炸理论 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1995.  
HUI Ju-ming, CHEN Tian-yun. The theory of explosive explosion [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1995.
- [24] 曾贵玉, 郁卫飞, 聂福德, 等. 超细高氯酸铵(AP)微观结构对机械感度的影响 [J]. *火工品*, 2007(5): 16–19.  
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. The effect of microstructure of ultrafine ammonium perchlorate (AP) on its mechanical sensitivity [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(5): 16–19.
- [25] LANGLET A, WINGBORG N, OSTMARK H. ADN: A new high performance oxidizer for solid propellants [J]. *Int J Energ Mater Chem Propuls*, 1997, 4(1–6): 616–26.
- [26] 陈中娥, 唐承志, 赵孝彬. 固体推进剂的慢速烤燃行为与热分解特性的关系研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(6): 393–396.  
CHEN Zhong-e, TANG Cheng-zhi, ZHAO Xiao-bin. Relationship between slow cook-off behaviour and thermal decomposition characteristics of solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 393–396.
- [27] MATSUNAGA H, HABU H, MIYAKE A. Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111(2): 1183–1188.
- [28] BRILL T B, BRUSH P J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO [J]. *Phil Trans R Soc*, 1992: 377–385.
- [29] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX和HMX的热分解Ⅲ. 分解机理 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(4): 14–18.  
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives part III: Mechanism of thermal decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 14–18.
- [30] 张腊莹, 刘子如, 衡淑云, 等. ADN与硝酸氧化剂的相互作用 [J]. *固体火箭技术*, 2007, 30(6): 518–520, 533.  
ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Interaction of ADN with nitrate oxidizer [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(6): 518–520+533.
- [31] BOLDYREV V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochemica Acta*, 2006, 443(1): 1–36.
- [32] PHILIP J M. A reactive flow model with coupled reaction kinetics for detonation and combustion in non-ideal explosives [J]. *Materials Research Society*, 1996: 413–420.

## Safety and Energy Level of RDX/AP/ADN Thermobaric Explosives

LEI Kang<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian-xin<sup>1</sup>, FANG Ming-kun<sup>1</sup>, XU Fei-yang<sup>1</sup>, JIANG Xi-bo<sup>3</sup>, WU Xing-liang<sup>1</sup>, XU Sen<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. China National Quality Inspection and Testing Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710000, China)

**Abstract:** In order to explore the application prospects of a new high-energy oxidizer ammonium dinitramide (ADN) in thermobaric explosives, ammonium perchlorate (AP) was replaced by ADN to prepare five formulations of thermobaric explosives with different ADN/AP mass ratios (AP, ADN: AP=1:3, 1:1, 3:1, ADN). The mechanical sensitivity and thermal stability of the formulations were tested by impact sensitivity instrument, friction sensitivity instrument and differential scanning calorimetry (DSC). The energy level of five different formulations was calculated by Explo5 software, meanwhile relevant energy parameters were measured by combustion calorimeter and detonation calorimeter. The results indicated that the characteristic drop height of impact sensitivity and the explosion probability of friction sensitivity of the formulation using pure AP as oxidizer were 17.9 cm and 12%, respectively. But as soon as AP was replaced by ADN in various mass fraction, the characteristic drop height of impact sensitivity and the explosion probability of friction sensitivity of the corresponding formulations increased by 7.9–12.0 cm and 20%–28%, respectively. As the ADN/AP mass ratio increased, the peak temperature of exothermic reaction initially increased and then decreased. The highest exothermic peak temperature was observed when the mass ratio of ADN: AP=1. When the mass ratio of ADN/AP $\geq$ 1, the components in the formulations interacted intensely, resulting in a single sharp exothermic peak in a DSC curve. When the mass ratio of ADN: AP=1, the formulation exhibited an impact sensitivity of 28.1 cm, a friction sensitivity of 32%, and a thermal decomposition temperature of 277.9 °C. The combustion heat and detonation heat of the formulation were 13874.4 and 7666.9 kJ·kg<sup>-1</sup>, respectively.

**Key words:** Thermobaric Explosive; Ammonium Dinitramide (ADN); Safety; Combustion Heat; Detonation Heat

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024189

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 12272184)

(责编: 高毅)