

文章编号: 1006-9941(2001)04-0183-04

B 炸药的改性研究及其进展

黄亨建, 董海山, 张 明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 回顾了 B 炸药在国内外的研究概况及其改性研究的进展。就 B 炸药性能及应用中存在 的问题, 对今后 B 炸药研究提出了若干建议。

关键词: B 炸药; TNT; RDX; 渗油

中图分类号: O159; TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

B 炸药是弹药装药中最重要的一类炸药, 广泛应用于各种大、中口径炮弹、榴弹、破甲弹、底凹弹、航弹、导弹战斗部、水中兵器和火箭增程弹等装药^[1,2]。

但铸装 B 炸药却存在着渗油、收缩、空洞、发脆和膨胀等缺点。B 炸药在贮存时, 往往有低熔点油状物渗出, 这将导致装药疏松、发脆和开裂。此外, 含 TNT 组分的铸装药热膨胀系数高, 受热时装药发生不可逆膨胀; 对弹体的附着力差, 发射时药柱可能自身旋转。这些弊病都会影响铸件的感度和强度, 严重情况下可能发生膛炸^[3], 国内外对此进行了大量研究, 并取得了很大的进展。

2 配方改进研究

20世纪70年代以来, 美国国防部等部门制订和实施了B炸药改性计划, 使其具有耐高温、高压及低易损性。具体措施是向配方中加入适量高聚物粘结剂和有机增塑剂, 并严格控制工艺过程的冷却固化过程^[4]。

为弄清添加剂在配方中的作用, 美国陆军武器研究和发展中心的 Velicky^[5] 等于1989年完成了与 TNT 互溶的添加剂对 B 炸药的力学行为和冲击波感度的影响研究, 着重研究了三种与 TNT 互溶的氯化石蜡对 TNT 和 B 炸药力学行为的影响。结果表明添加剂在 TNT 中起着润滑剂的作用, 对 TNT 力学性能的影响与

预期的一致, 但向 TNT 与氯化石蜡系统中加入 RDX 以形成各种 B 炸药时, 氯化石蜡对 B 炸药力学性能的影响并不明显, 只有当添加剂的含量达 10% 时, 对其力学行为才有显著影响, 但带来的弊病是炸药感度提高。Velicky^[6,7] 等人提出在 RDX 晶体表面包覆一薄的保护层将其感度降低, 对 B 炸药的安全性起着决定性的作用。

Stanton^[8] 用乙烯 - 乙烯醋酸酯共聚物包覆 RDX, 改进了 B 炸药的耐热性和装药的机械强度, 从而降低了感度。Voigt^[9] 提出加少量可溶于 TNT 的聚氨酯弹性体来改善装药的物理性能。

3 改善力学性能以消除裂纹等弊病

Pinto^[10~12] 研究了标准 B 炸药、两种改性 B 炸药和 TNT 四种铸装炸药件在单轴和三轴压缩下的应力 - 应变关系, 导出了应变与温度和时间的函数关系, 测定了压缩强度、断裂强度、杨氏模量, 并确定了各自的屈服条件。发现减少炸药件中的空隙度, 压缩断裂强度、屈服强度和杨氏模量都会显著增加。因此, 采取真空和振动装药, 并控制固化条件以减少空隙度, 必会改善 B 炸药的力学性能。这与美国陆军武器研究发展中心的 Vasilakis^[13] 的结论一致, John 利用 ADINAT 有限元程序对 B 炸药在 155 mm 弹头中固化过程进行了数值模拟, 认为药柱裂纹产生于固化过程, 只要严格控制固化温度即可消除裂纹。

此外, Vande Kieft^[14] 等认为聚能弹和动能弹在攻击过程中弹内装药容易爆轰的原因是弹药颗粒大量破坏, 使反应表面积增大几个数量级, 从而导致爆轰, 因此, 他们向配方中加入少量强度重量比很高的材料如石墨纤维素, 该增强材料承担弹药受到的应力, 因其巨

收稿日期: 2001-04-19; 修回日期: 2001-06-20

基金项目: 中国工程物理研究院科学基金资助(20010551)

作者简介: 黄亨建(1968-), 男, 助研, 在读硕士, 从事含能材料配方及装药工艺研究。

大的弹性模量而限制了弹药的应变、破坏或断裂,弹药因而得以降感。

4 膨炸及其防治问题

装填B炸药的炮弹时而发生膨炸和早炸事故^[15]。澳大利亚人首先进行了膨炸问题的系统研究。美国陆军军械研究发展局、海军水面武器中心、劳伦斯·利弗莫尔研究所、大口径武器系统研究所、匹克汀尼兵工厂等围绕膨炸问题做了大量的基础研究工作,如点火机理的研究、膨内事故点火条件的确定,有关热力学参数的确定以及有关装药质量的研究等。

4.1 膨炸机理

膨炸原因很多,排除其它因素,就炸药而言,不外乎装药和装药质量控制问题^[16]。从实弹射击试验来看,一般含底隙过大,弹内装药空洞连续聚集、破裂和裂纹的错配,装药的内摩擦,弹内热量的快速产生和缓慢传递而导致热点形成,加上炮弹加速的后座压力等种种因素而引起膨炸^[17~19]。

4.2 膨炸的防治

防治B炸药膨炸,主要应控制装药工艺和改进配方。

4.2.1 改进浇铸工艺

在过去常规工艺的基础上,通过振动装药、真空装药、压力凝固、热探针法和保温冷却法,可基本消除铸件的缩孔、空洞、裂纹和底隙等弊病。

4.2.2 添加改良剂

20世纪50年代,向B炸药配方中加入防裂增塑剂α-硝基萘、邻苯二酚、2,4,6-三硝基苯甲醚和0.2%~0.4%的蒽,取得了一定效果^[20]。但是因添加剂的使用却出现了一些渗出物,所以,研究一些本身不会产生渗出物,并能有效控制B炸药渗油的添加剂仍然是当今研究的目标和难点。

B炸药浇铸时熔融物通常有过冷倾向,并且其晶核少,结晶慢,所得铸件一般是定向排列的粗晶结构。粗晶体的柱状增长在整个铸件中会产生断裂面,形成裂缝等。为此,向B炸药配方中加入少量六硝基茋(HNS)成核剂来抑制TNT过冷,并产生大量晶核使结晶变细,从而得到错向排列、细晶结构的优质铸件^[21,22]。

澳大利亚和美国对六硝基茋的成核作用做了大量研究,得出结论:在热循环中TNT和HNS之间生成(TNT)₂HNS络合物,该络合物是真正的成核剂和晶体改良剂^[23]。但是,HNS对防治渗油并无帮助。

5 渗油问题研究

早在20世纪20年代,TNT炸药的渗油问题就一直困扰着众多科研工作者,人们为此展开了一系列的研究工作,取得了卓有成效的结果。但并没有根除渗油问题,只是将其控制和降低到可以接受的水平。尽管如此,人们对渗油产生的原因取得了共识,认为是由于TNT中的杂质二硝基甲苯(DNT)和TNT的异构体等形成的比TNT熔点低的共熔物首先析出,进而溶解TNT,导致渗油^[24]。陈志平^[25]的研究表明,TNT与2,4-DNT和2,6-DNT三者可形成熔点为29℃的低熔点共熔物,而TNT与2,3,4-TNT和2,4,5-TNT形成44.4℃的低共熔点物,TNT与其它杂质形成的低共熔点物的熔点也都低于70℃。因此,纯化TNT原材料就成为解决问题的第一途径,而向配方中加入添加剂则成为第二条途径。

5.1 TNT原材料的纯化

由于生产工艺的不同,各国生产的TNT的固有凝固点和杂质组成均有差异。美国研究者曾对连续硝化生产的粗TNT和由亚硫酸钠水溶液提纯的TNT进行了分析^[24,26],结果表明DNT在纯化前后含量不变,其它杂质在纯化后都有降低。

TNT越纯,其凝固点就越高,渗油率就越小。美国军标规定军用TNT的最低凝固点不得低于80.2℃^[27]。Voigt^[24]将由连续硝化生产的凝固点为80.35℃的TNT制作的铸件在71℃下处理68 h,发现其渗油率为1.71%(此为在模拟弹体约束条件下所得的数据,该值显然比非约束条件下所测得的要高)。他进而分析了渗出物的组成,发现渗出物中主要组分为2,4,6-TNT、2,4-DNT、2,3,4-TNT。可见提纯TNT对渗油防治有一定的效果,大大降低了2,3,4-TNT的含量。渗出物中的次高含量组分是2,4-DNT,因此降低TNT中的DNT将会有有效控制渗油问题,这可以在原材料的生产过程中加以控制。在前西德,MNT由连续硝化得到,而DNT和TNT则是分批硝化得到,这使得DNT更完全地转化为TNT,其凝固点为80.65~80.80℃^[28]。当然,TNT纯度太高自然会增加铸件的脆性,这需要加入适量的增塑剂。我国目前尚不能得到如此高纯度的TNT,这方面的问题仍值得研究。

5.2 加入添加剂

向B炸药配方中加入少量聚合物分子粘合TNT母体中的低熔点共混物,也可以有效地降低和控制渗

油水平。这类物质有: 相互反应的二组分液体、聚氨酯体系、聚氨酯体系与硝化纤维的混合体系以及纤维素热塑性聚醚体系等。后来又发展了 50150 稳定增塑剂和纤维素丙酸酯(PCP)混合物和防渗油剂。

聚氨酯添加剂体系, 最初的组成是液体二异氰酸酯如 2,4-甲苯二异氰酸酯和 1,4-丁撑氧化聚乙二醇的预聚物 5% ~ 45%, 液体多元醇或氢化蓖麻油固化剂 7% ~ 15%, 以及聚- α -甲基苯乙烯相容剂^[3]。所制得的炸药能坚固地粘到壳体上, 基本上不发脆、不渗油、不收缩并且在发射时药柱不易自身旋转。在 -40 ~ 71 °C 温度循环下药柱不开裂, 强度较高。后来提出了商品名为 Estane 5702 的聚氨酯弹性体, 由 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚乙二醇四甲撑己二酸酯和 1,4-丁二醇组成。Estane 5702 可直接加入熔融 TNT 中, 也可先包覆 RDX 颗粒, 再与熔融 TNT 混合, 混合物在 85 ~ 90 °C 下搅拌均匀并倾入弹体, 使之冷却固化。所得铸件基本不渗油并具有很好的均匀性, 热安定性。而在 70 °C 下 5 天后有 0.05% 的渗油, 不加 Estane 5702 的样品在同样条件下却有 0.18% 的渗油。其它优点还有: 铸件具有细微、错向排列结晶, 与加入 HNS 效果相同; 铸件无裂缝和空洞, RDX 晶体与 TNT 晶体粘结很好, 并与弹体粘结牢固; 铸件的压缩强度增加一倍且抗撞击^[29~31]。

中物院化材所也进行了类似研究。先用 F₂₃₁₁ 包覆 RDX 进行造粒, 再制作成 B炸药, 所得铸件具有较小的渗油性和较少的尺寸不可逆长大等良好性能^[32]。向 B炸药中加入聚氨酯热塑性弹性体, 增塑剂和添加剂蒽, 去掉 MNT 增塑剂, 所得铸件的性能也较好。

5.3 累积渗油实验

此外, 美国科研工作者对标准 B炸药和两种以聚氨酯弹性体改性的 B炸药进行了对比研究, 考察了它们在 71 °C 下长期贮存的累计渗油情况。结果表明未改性的标准 B炸药在贮存四周后, 基本上达到恒定, 其渗油量约为 1.2% ~ 1.4%。对于加入 0.7% 的 D3 添加剂系统(由 0.25% 的硝化纤维, 0.25% 的环氧树脂和 0.20% Estane 5702 组成)的改性 B炸药来说, 贮存 8 周后基本稳定, 其渗油量低于 0.2%, 且一直持续到 16 周均无变化。而加入 1% Estane 5702 的 B炸药, 其渗油行为前 8 周与 D3 改性的相似。但自第 8 周开始, 渗油量以线性关系剧增, 到 12 周时, 渗油量已达 0.6%^[24]。两种改性 B炸药在短期性能上(主要指渗油指标)几乎毫无区别, 但其较长期行为却明显有优劣之分。

6 其它性能改性研究

6.1 加入乙炔黑以改善装药工艺

B炸药浇铸过程中, 固体组分容易从混合物中析出来, 导致装药质量不均匀。Wanninger 提出加入 0.01% ~ 0.1% 的乙炔黑以阻止混合物自相分离^[33]。

6.2 提高 RDX/TNT 熔铸炸药中高能组分 RDX 的含量, 以提高炸药威力

在 RDX/TNT 混合炸药中, RDX 的含量大于 B炸药的规定配比时, 因粘度增加而给浇铸带来困难。为解决这个问题, 一方面可以改进装药工艺, 另一方面可以改善 RDX 的颗粒状态。

Zeigler^[34]的方法是, 在保温条件下, 先将 RDX 装入战斗部药室, 再将熔化的 TNT 灌入, 同时减压抽气以脱除气泡, 液体 TNT 渗入 RDX 颗粒间的空隙并填满之。这种特殊的装药方法可使 RDX 的含量达到 70% ~ 75% 或更高^[35]。

Lavertu^[36]等人在 20 世纪 70 年代后期提出了用环己酮来处理有棱角的 RDX 晶粒将其球化的方法。这种重结晶 RDX 制造熔铸炸药, 其粘度受搅拌的影响很小^[37]。

随着混合炸药中高能组分含量的增加, 其撞击感度也相应增高。为此, Resendorfer^[38]采取的办法是用高熔点石蜡(熔点 136 °C)在四氯乙烯中对 RDX 进行包覆, 从而降低混合炸药的感度。我们应就此问题进行深入研究, 以寻求更好的包覆剂来降低混合炸药的感度。

7 今后工作建议

根据国内外 B炸药研究的现状, 认为以下几个方面是今后工作的重点: 加紧研究 B炸药的改性, 寻求合适的添加剂以降低 B炸药的感度, 解决渗油和裂纹等弊病; 从装药工艺条件和工艺装置改进上来提高装药质量, 消除 B炸药的裂纹、空洞、弹底间隙等弊病, 并致力于提高 RDX 组分的含量以提高混合炸药的威力。

参考文献:

- [1] AD665624.
- [2] 孙国祥, 陈鲁祥. B炸药的品种、组成和性能[J]. 火炸药, 1989(1): 15~21.
- [3] Voigt H W. Castable explosive containing TNT and a reaction product of a diisocyanate and 1,4-butylenoxide

- polyglycol[P]. USP 34477980.
- [4] Stanton H D, Reed R. Polymer modified TNT containing explosives[R]. AD - D007 677/8/XAB.
- [5] Velicky R W. Effect of TNT miscible additives on the mechanical behavior and shock sensitivity of composition B [R]. AD - A203968.
- [6] Velicky R W, Voigt H W. A holistic approach directed toward controlling inbore Explosions with composition B [A]. International Conference of ICT [C], Karlsruhe, West Germany, 1988.
- [7] Velicky R W, Voigt W. The effect of some additives on the closed bomb burning and ignitability of RDX/TNT (60/40) [A]. The Eighth Symposium (International) on Detonation [C], Albuquerque, NM, July 1985.
- [8] USP 155877.
- [9] AD - D006560.
- [10] Wiegand D A, Pinto J. Fracture of composition B and TNT [R]. AD - A233 927/3/HDM.
- [11] Pinto J. Fracture and yield strength of composition B and TNT as a function of processing conditions and composition[R]. AD - A243 673/1/XAD.
- [12] Pinto J, Wiegand D A. Yield and plastic flow in composition B and TNT[R]. AD - A260 608/5/HDM.
- [13] John D Vasilakis. Computer model for the solidification of composition B[R]. AD - A163443.
- [14] Lawrence J, Vande Kieft. Fiber reinforcement of gun propellant[R]. AD - A152296.
- [15] NAVSEA - 03 - TR - 058.
- [16] LA - 8124 - MS.
- [17] LA - 8352 - MS.
- [18] UCID 18280.
- [19] AD - A016110.
- [20] AD - 128529.
- [21] AD - A077111.
- [22] AD - A085019.
- [23] Parry M A, Thrope B W. Influence of HNS on the microstructure and properties of cast TNT [R]. AD - A117694.
- [24] Voigt H W. Exudation test for TNT explosives under confinement: Exudation Control and Proposed Standards[R]. AD - A125 476/2/HDM.
- [25] 陈志平. 梯恩梯凝固点测定方法的探讨[J]. 火炸药, 1994(4): 35 - 38.
- [26] Mundy R A, Spencer J R, Gillbert E E. TNT purification studies[R]. AD - A109 719/5/XAB.
- [27] MIL - T - 248A.
- [28] Gilbert E E. TNT and related items [J]. Encyclopedia of Explosive, 1980(9): 245 - 286.
- [29] AD - A1396 611/8.
- [30] Vogit H W, Pell L W. TNT composition containing cellulosic resin which is free from oily exudation upon storage [P]. USP 3706609.
- [31] Vogit H W, Pell L W. Cast TNT explosive containing polyurethane elastomer which is free from oily exudation and voids and is uniformly remeltable[P]. USP 4012245.
- [32] 王永川, 唐兴民. 梯黑药柱的改性研究[J]. 含能材料, 1994, 2(1): 7 - 11.
- [33] 黄万福. 关于取消军用梯恩梯质量标准中渗油指标的可行性探讨[J]. 火炸药, 1997(4): 37 - 38.
- [34] DE - 3234978.
- [35] USP 302946.
- [36] AD - A122971.
- [37] Ger(East) 2506634.
- [38] AD - A289652.

Problems and Developments in Composition B Modification Research

HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming

(Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The investigations into composition B and developments achieved in composition B modification research work at home and abroad are reviewed. Suggestions, accordingly, for future works are offered on problems existing in the performances and applications of composition B.

Key words: composition B; TNT; RDX; exudation