

美陆军为 155 mm 口径炮弹研制低共熔钝感熔铸炸药

对于炮弹的 IM 装药, 炮弹的口径越大, 所用的装药就要求越钝感。对于 155 mm 口径的炮弹, 常用的 IMX-104 很难满足其钝感要求。为了配置出适用 155 mm 的弹药, 美陆军重新审视了以前研究过的甲基硝基胍 (MeNQ) 与硝酸铵 (AN) 的低共熔炸药。为了克服原配方中 AN 需要添加相稳定剂和吸湿性问题, 新配方中采用了二乙烯三胺三硝酸盐 (DETN) 和乙二胺二硝酸盐 (EDDN) 代替 AN, 再加上原配方中的高堆积密度硝基胍 (HBNQ), 由 MeNQ/DETN/EDDN/NQ 四种含能材料组成了一种熔点约为 122 °C 的新型低共熔体系。这种新型的低共熔体系能量高, MeNQ/DETN/EDDN/HBNQ 组成比为 25.4/34.9/33.4/6.3 的低共熔体系爆速达到 $7.88 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 只需添加 6% 的 RDX 爆速就可达到 $8.09 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于含 RDX 少, 因而得到的配方感度低, 可用于 155 mm 口径炮弹的 IM 装药。 源自: Stephen A. Aubert, Brian D. Roos. Melt cast insensitive eutectic explosive: US 8663406 B1 (2014) [P].

美海军研究 IM 应用的新型发射药

在欧美等西方国家广泛使用了由 91% 的硝化棉、1% 二乙基二苯基胍、3% 硬脂酸丁酯、1% 碳酸铅、1% 硫酸钾和 3% 挥发性组分构成的 BS-NACO 枪炮发射药, 在钝感弹药 (IM) 时代的今天, 这种 BS-NACO 发射药满足不了 IM 要求, 特别慢速烤燃、破片撞击和子弹射击的 IM 试验方面。为此, 美国海军研制出了一种由 HMX 或 RDX 钝感含能组分 GUDN 和惰性粘结剂组成的新型无硝化棉的枪炮发射药, 其中一个代表性的配方为 40% 的 RDX、32% 的 GUDN、2.6% 的 AETC、5.3% 的纤维素醋酸-丁酸酯 (CAB)、17.5% 的羟丙基纤维素 (HPC)、0.7% 的 Vestenamer® 8012 助剂、0.4% 二乙基二苯基胍、1% 的硫酸钾和 0.5% 的氧化铋组成。该类发射药能从 5 到 54 英寸口径的炮弹产生超过 2680 ft/s 的最大弹丸速度, 烤燃试验达到了 Type 4, 破片撞击试验达到了 Type 3。

源自: Christine M Michienzi, Christine D Knott, Brian J. Isle. Insensitive gun propellant, ammunition round assembly, armament system, and related methods: US 8778104 B1 (2014) [P].

美海军研究含碘酸金属盐的无铅始发药

含铅始发药对人的健康和环境都有危害, 美国政府每年都要花数百万美元来消除商用和军用始发药产生的铅危害。在商业应用中, 已经有基于重氮二硝基苯酚的无铅点火药出售, 但无法满足军用无铅始发药的应用。为此, 美海军近来研制出了基于纳米级碘酸金属盐的军用无铅始发药, 其中碘酸金属盐可以从 AgIO_3 、 $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、 KIO_3 和 NaIO_3 中选择, 粒径要求小于 500 nm; 作为燃料的金属粒径需小于 200 nm, 可以从铝、镁、钛、硼、硅和锆中选择。通过对由 15% 的 80 nm 铝、56% 的 235 nm AgIO_3 、25% 气体发生剂、2% Kel-F 和 2% 碳组成的典型配方与标准的含铅 M52A3B1 配方和一个含 MoO_3 配方的对比试验发现它们完全能满足 4ms 作用时间的要求, 并表现出良好的低温性能。 源自: Curtis E. Johnson, Kelvin T. Higa. Lead-free pyrotechnic and primary explosive compositions containing metal iodates: US 8801878 B1 (2014) [P].

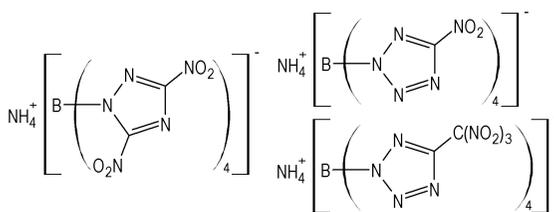
美陆军拟用氯化蜡和油配制可代替 C4 炸药的模压炸药

C4 炸药是由 91% 的 RDX、5.3% 增塑剂、2.1% 的粘结剂和少量溶剂加工而成的一种塑性炸药, 广泛地用于民用炸药和军用炸药。在钝感弹药时代的今天, C4 炸药已经不能满足军用 IM 要求, 为此美陆军拟用氯化蜡和氯化油代替 C4 炸药中的增塑剂和粘结剂, 配制出能代替 C4 炸药的新型可模压加工炸药。该类炸药由 60% ~ 75% 的炸药组份、25% ~ 35% 的氯化蜡和 0 ~ 5% 的氯化油组成, 其中炸药组份可从 RDX、TNT、TATB 和 CL-20 中选择。该新型可模压加工炸药的能只有 C4 炸药的 90%, 但是拥有良好的 IM 性能。 源自: Anthony R. Di Stasio, Sanjeev K. Singh, Daniel Zaloga, et al. Moldable explosives formulated with chlorinated waxes and oils: US 8911575 B1 (2014) [P].

美南加州大学开发出一种替代高氯酸铵的绿色氧化剂

高氯酸铵 (AP) 是推进剂、炸药、烟火剂以及弹药中常用的一种氧化剂, 由于对人的健康和环境存在危害, 人们一直在寻找它的绿色替代物。近来, 南加州大学合成得到如图所示的带硝基的三唑、四唑化合物的有机盐, 由于这类离子型化合物耐水解、热稳定性良好, 同时又具有足够多的氧原子, 可以取代高氯酸铵用作绿色氧化剂。

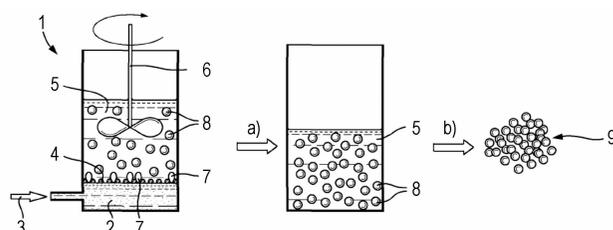
源自: Ralf Haiges, Karl O. Christe, Cj Bigler Jones. High-performing stable green replacements for ammonium perchlorate: US 2014/0350266 A1 (2014) [P].



英国利用膜乳化技术代替物理研磨制备炸药粒子

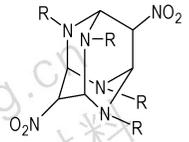
膜乳化的概念由日本学者 Nakashima 于 20 世纪 90 年代首次提出, 它的最大的优势在于应用不同孔径的膜可制得不同尺寸的液滴, 且粒径均一可控。近来, 英国 Roxel 公司利用如图所示的膜乳化装置, 利用 15, 20, 30, 50, 100 μm 孔径的膜制备出硝化棉 (NC)、RDX、高氯酸铵 (AP) 和 ADN 等含能材料粒子。

源自: WILLIAMSON, Matthew, James, Ian. Processing explosives: US 2014/0367003 A1 (2014). (等同于 WO2013/093419 A2)



美海军合成出二硝基四氮杂金刚烷衍生物

金刚烷由于拥有笼形结构,一直受到含能材料领域的关注,特别是氮杂金刚烷。近来,美海军报道了如图所示的二硝基四氮杂金刚烷衍生物的合成,其中 R 可为苄基、4-甲氧基苄基、乙酰基、硝基、甲酰基、2-丙烯基等。这些衍生物可作为新型高能密度化合物的合成前体。 源自:Alfred G. Stern, Craig J. Diamond. *Synthesis of 2,6,9-tri-substituted-4,8-dinitro-2,6,9-triazabicyclo[3.3.1]nona-3,7-diene intermediates toward the preparation of polyaza-adamantanes*; US 8853220 B1 (2014) [P].



加拿大开发出凝聚炸药中铝的反应延迟时间计算经验式

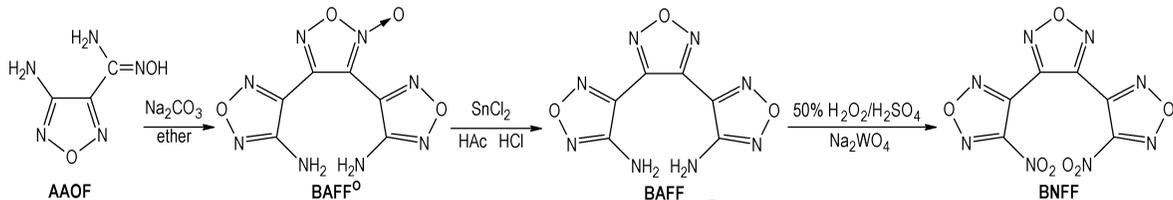
铝与氧反应能产生 $30 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 的能量,相应的 PETN 只产生 $6.3 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$,因此实际应用中铝被广泛地加入到炸药和推进剂配方中。有关推进剂的低压燃烧环境,人们已经就其中铝的燃烧进行了大量的计算研究,在凝聚炸药中,有关铝燃烧基本计算很少,为此加拿大的研究人员经过研究得到了凝聚炸药中铝反应延迟时间的通用经验关系式。该关系式是铝粒径和炸药气体温度的函数,用它预计的反应延迟与低温和高温炸药中得到的试验数据是一致的。在该研究中,他们采用了一个热传导转换模型用于评测固体铝粒子的表面温度,研究显示铝反应延迟时间接近铝粒子升温到其熔点温度(随压力变化而变化)的时间。 源自:Sek K. Chan. *Reaction Delay of Aluminum in Condensed Explosives*[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(6): 897–903.

南理工开发出低分子量的含能粘结剂 PDFAMO

作为潜在的含能粘结剂,聚(3-二氟氨基-3-甲基氧杂环丁烷)(PDFAMO)用在 PBX 和推进剂中可提高配方的总能和改善金属的燃烧性能,以前通过阳离子聚合得到的是大分子量的 PDFAMO,低分子量的 PDFAMO 还未提及,为此南理工通过降低反应温度和进料速度得到了平均分子量为 6000 的 PDFAMO。用 DSC 分析研究了 PBX 和推进剂中含能组分和惰性材料与该低分子量 PDFAMO 的相容性,结果发现 PDFAMO 与 RDX、TNT、2,4-二硝基苯甲醚、PETN、高氯酸铵、铝粉、三氧化二铝和 1,3-二乙基-1,3-二苯基胍相容,与 HMX、CL-20、NTO、硝酸铵、镁、硼、炭黑、二苯胺、N-甲基-对硝基苯胺(PNMA)不相容。 源自:Huan Li, Renming Pan, Wanjuan Wang, et al. *Thermal Decomposition, Kinetics and Compatibility Studies of Poly(3-difluoroaminomethyl-3-methyloxetane) (PDFAMO)* [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(6): 819–829.

西安近代化学研究所详细报道了二(硝基呋咱基)呋咱的合成

二(硝基呋咱基)呋咱又叫 3,4-双(4'-硝基呋咱基-3')呋咱(BNFF-1,文章中称为 BNFF),在美国又叫 LLM-172,密度 $1.839 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点为 $84 \text{ }^\circ\text{C}$,爆速 $8680 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,撞击感度 $>25 \text{ J}$,是一种综合性能优异的低感低熔点炸药,且初始分解温度远高于它的熔点,美国 LLNL 在 2012 年就开始尝试研究用 BNFF-1 代替 TNT 配制熔铸炸药。西安近代化学研究所 2012 年一篇文章就提及到它,今天在此文详细报道了它的合成过程(Scheme 1),并测试了晶体结构,试验研究了与其它含能材料的相容性。



Scheme 1

源自:Yu Zhang, Cheng Zhou, Bozhou Wang, et al. *Synthesis and Characteristics of Bis(nitrofurazano) furazan (BNFF), an Insensitive Material with High Energy-Density* [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(6): 809–814.

美陆军研究军事训练区残存白磷的危害

军事训练的烟雾弹含有大量白磷,具有高毒性,在 1930 年就首次记录白磷会造成食草动物和水禽的衰亡。20 世纪 80 年代,在阿拉斯加成千上万水禽的死亡就首次对污染范围内白磷影响进行了大规模研究,如今美陆军也对军事训练区残存白磷的危害进行研究,发现在训练区域的河畔内,25 年后残存的白磷仍然能杀死水禽,残存的含磷弹药 45 年后仍然含有相当大的白磷;含磷弹药爆轰几周后对食草动物存在影响,在两年后的山地土壤里仍然检测到白磷。清除环境里的白磷是危险和昂贵的,最好的办法是不要在湿地或洪灾区域使用烟雾弹,并让食草动物远离被烟雾弹污染的山地地段。 源自:Michael R. Walsh, Marianne E. Walsh, Øyvind A. Voie. *Presence and Persistence of White Phosphorus On Military Training Ranges* [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(6): 922–931.

美陆军研究意外燃烧或爆炸产生氟化氢的补救措施

氟化氢(HF)会引起呼吸过敏、肺浮肿和死亡,含氟聚合物含能配方的燃烧和爆轰会产生 HF,这对在封闭环境或限定空间的战士来说,特别是意外燃烧和爆炸情况下,是一种潜在的危害。为此,美陆军在含氟粘结剂的炸药配方中加入了二硅化钙(CaSi_2)来降低爆轰或燃烧时产生的 HF。研究显示,Viton A 中的 C—F 键的活化能为 $145 \sim 190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C—F 键的断裂先于氟化钙的生成,在空气或氧气中的燃烧及其随后残留物 X-射线衍射分析显示了氟化钙(CaF_2)生成的证据,推断总的分解路径为 $2\text{F}^- + \text{CaSi}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{Si}$ 。在质量比为 5/3 的 Viton A/ CaSi_2 制成的含能配方中,HF 的生成降低了 30%,同时也显示一部分硅被进一步氧化成了 SiO_2 。 源自:Kelley Corinne Calfin, Paul E. Anderson. *In-situ Remediation of Hydrogen Fluoride During a Detonation Event* [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(6): 904–908.

(张光全 编译)