

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.05.007

以硝酸胥镍为基药的电点火头的制备及性能^{*}

杜伟兰 彭文林 聂祥进 陈世雄
贵州久联民爆器材发展股份有限公司(贵州贵阳,550000)

[摘 要] 以硝酸胥镍为点火药基药,利用零氧平衡原理设计出一种新型电点火头,并进行了性能测试。试验研究表明,零氧平衡配方的点火头,其发火冲能比较低,发火时间精度高,发火可靠性和发火一致性较好。新型电点火头在储存期间,发火时间会逐渐增加到某一个值,然后不再变化;发火时间极差先降低后升高,最后基本保持不变。

[关键词] 点火药;硝酸胥镍;氧平衡;延期精度;储存

[分类号] TJ45⁺5

引言

电点火头是电雷管和电子雷管发火机构的核心部分,是影响电雷管发火可靠性的关键元件。点火药的发展经历了 C-KClO₃ 系列、LDNP(2,4-二硝基苯酚铅)-KClO₄ 系列和现在的苦味酸钾、KK 药系列,点火药技术的发展越来越快,研究也越来越全面和精细。有的研究发火历程^[1],有的研究电点火头点火能量匹配^[2],有关关注药剂原材料粒径的^[3-4],也有因电点火头的质量对点燃延期体和燃烧气压的影响,进而研究点火头对电雷管的精度影响^[5-6]。考虑到目前制造点火药用的 LDNP、苦味酸钾和 KK 药在生产的过程中会产生大量的废水,使用时会产生有毒气体等一系列污染环境的物质危害人体健康,所以本文对“绿色”含能材料硝酸胥镍(NHN)制作电点火头的可行性进行了研究。

1 点火头的制备

1.1 原材料和设备

原材料:可燃剂为 NHN,假密度为 0.81 g/cm³,纯度≥99.9%,水分≤0.1%;氧化剂高氯酸钾,分析纯,上海贝赛勒化学制品公司;黏合剂为 5% 的硝化棉溶液;包覆漆为 30% 硝基清漆溶液。

设备:推进式搅拌器,恒温烘箱,分析天平。

1.2 电点火药剂配方

根据国标要求,点火头的发火时间必须要小于 12.5 ms,这意味着点火药必须要燃速非常快,达到爆燃的效果,这也是为什么点火药的基药一般都是起爆药的原因,如苦味酸钾、LDNP 系列。本次试验采用 NHN 起爆药为基药,以高氯酸钾作氧化剂,黏

合剂使用 5% 的硝化棉溶液,利用零氧平衡原理设计出新型点火药,其配方如表 1,当配方零氧平衡时,其反应化学方程式如(1)所示。

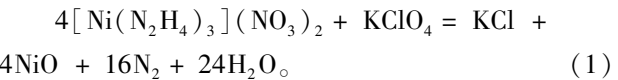


表 1 新型电点火药的配方

Tab. 1 Formula of the new electric fusehead %

配方	w(NHN)	w(高氯酸钾)	w(硝化棉黏合剂)	氧平衡
1 [#]	45.6	4.4	50	-89
2 [#]	43.6	6.4	50	0
3 [#]	41.6	8.4	50	+89

1.3 点火头的制备

按工艺流程(图 1)制备点火头,每个配方配药总质量为 200 g。具体步骤如下:首先称取 5% 的硝化棉黏合剂放入搅拌容器内,然后加入氧化剂高氯酸钾,启动搅拌机搅拌 10 min 后停机;再称取 NHN 起爆药加入搅拌容器,待人撤离混药室后,启动搅拌机搅拌 6 h;停机后,马上将搅拌容器里面的点火药倒入到点火药盘里,沾药,然后烘干。如此反复 3 次,得到 13~17 mg 的点火头;最后沾漆 2 遍,再烘干,便完成了点火头的制造。

电阻分选采用电阻值为 1.60~1.99 Ω 的点火头,将不合格品剔除,以保证发火的一致性;然后对焊点火头和脚线;最后导通,以去除对焊过程中造成电阻异常的点火头,保证发火的可靠性。将导通后

* 收稿日期:2016-04-10

作者简介:杜伟兰(1979-),女,工程师,主要从事火工品技术的研究。E-mail:52495913@qq.com

通信作者:陈世雄(1989-),男,工程师,主要从事民爆器材与爆炸技术研究。E-mail:420694294@qq.com

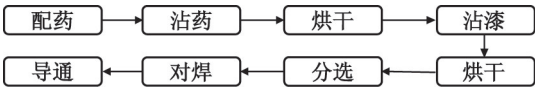


图1 制备点火头的工艺流程

Fig. 1 Process flow of the electric fusehead

的点火头放入 45 ℃ 的恒温烘箱内保存待用。

2 点火头的性能测试及结果讨论

2.1 单发发火电流测试

单发发火电流是衡量电点火头安全性能的主要指标之一。根据 GB8031—2005 标准,采用南京理工大学生产的 ZBS9601B 智能爆速测量仪对新型点火头进行了测试,依据电流升降法原理设定发火时间为 20 s,步长 $d=0.012\text{ A}$ 。整理后的测试结果如表 2 所示。

表 2 单发发火电流试验

Tab. 2 Test results of single firing current A

电点 火头	50% 发火电流 $X_{0.50}$	标准差 S	最大不发 火电流 $X_{0.0001}$	最小发火电流 $X_{0.9999}$
1 [#]	0.337 5	0.007 7	0.309	0.366
2 [#]	0.316 5	0.007 0	0.290	0.343
3 [#]	0.348 5	0.011 0	0.307	0.390

从表 2 可以看出,1[#]、2[#]和 3[#]电点火头都符合国标安全电流 $\geq 0.25\text{ A}$ 、最小发火电流 $\leq 0.45\text{ A}$ 的要求。从 50% 发火电流来看, $2^{\#} < 1^{\#} < 3^{\#}$,这说明在 50% 的发火概率下,2[#]点火头需要的电流最低,即需要的能量最小。这是因为 2[#]配方的氧平衡为 0,药剂体系反应需要的活化能最低,所以它需要电流供给体系的热能最少,即电流最小。从标准差来看,同样是 $2^{\#} < 1^{\#} < 3^{\#}$,这说明 2[#]配方的发火一致性比较好。因为氧平衡为零配方的能量体系比其他 2 个更加均衡,燃烧反应更加稳定。

目前,主流的电点火头主要成分为苦味酸钾与高氯酸钾,苦味酸钾系点火头单发发火电流范围为 0.312~0.425 A,苦味酸钾系点火头的 50% 发火电流比 2[#]高,说明 2[#]需要更低的电流就能被引燃,可靠性更高;苦味酸钾系点火头的标准差比 2[#]大,说明 2[#]新型电点火头比苦味酸钾系点火头的精度高。

2.2 发火冲能测试

发火冲能是衡量电雷管发火所需能量和热感度的一个重要指标,根据 GB8031—2015 标准,首先用升降法测定其百毫秒发火电流,然后取其最小发火电流的 2 倍电流值为定值,再用升降法测定其发火时间,最后通过公式 $K = I^2 t$ 计算出其发火冲能。各

种点火头的发火冲能试验数据整理结果见表 3。

表 3 发火冲能试验

Tab. 3 Test results of firing energy

(A ² · ms)		
电点火头	发火冲能 K_a	标准差 S
1 [#]	2.38 ~ 4.00	0.262
2 [#]	2.36 ~ 3.71	0.218
3 [#]	2.45 ~ 4.05	0.283

由计算结果可知,新型点火头的发火冲能下限均 $\geq 2.0\text{ A}^2 \cdot \text{ms}$ 、发火冲能上限均 $\leq 7.9\text{ A}^2 \cdot \text{ms}$,满足国标对发火冲能的要求。同时,从表 3 中也可以发现,所有新型点火头的发火冲能都比较小,这是因为新型点火头的基药 NHN 的热感度比较高,其氧平衡为 -5.7%,非常接近零氧平衡,即使在没有氧化剂高氯酸钾的情况下,稍微受热也可以和空气中的氧气发生燃烧反应,点火头的主要成分都是 NHN,所以在电流通过桥丝发热的过程中,NHN 能够快速被点燃,且产生爆燃性的火焰。此外,通过观察可以发现,虽然 2[#]点火头的发火冲能下限最小,但是其标准差依然最小,说明发火一致性比较好。这是因为零氧平衡的体系能量最均衡,对外界环境的依赖性最低,因此能量的波动性比较小,一致性就好。

生产中测得的苦味酸钾系点火头发火冲能范围为 3.46~5.72 $\text{A}^2 \cdot \text{ms}$,其中值比 2[#]新型点火头高,说明需要点火能量更高。2[#]新型点火头发火冲能低,更有利于应用在电子雷管上,可以使用更小的电容来保证其发火可靠性,这样能降低电子雷管的生产成本;苦味酸钾系点火头的发火冲能范围比 2[#]新型点火头大,说明 2[#]新型点火头发火冲能标准差比苦味酸钾系点火头的小,发火一致性比较好。

2.3 发火时间的测定

点火头的发火分为 2 个过程。先是通电后由于桥丝局部电阻过大而放出热量的预热过程;然后是药剂受热后,达到发火点,由内向外燃烧的发火过程。一般测试点火头发火时间是以通电开始到瞬发雷管爆炸为止作为信号的,所以点火头的名义发火时间就是桥丝预热、药剂发火和基础雷管爆炸这 3 个过程所用时间的总和。其中,基础雷管爆炸的时间是微秒级,相对点火头毫秒级的发火时间几乎可以忽略不计,故通常情况下把点火药装配的瞬发雷管的爆炸发火时间作为点火头的发火时间。利用南京理工大学生产的 ZBS9601B 智能爆速测量仪对各种点火头装配的瞬发雷管进行发火时间测试,每种瞬发雷管数量 50 发,测试结果整理如表 4。

表 4 新型点火头的发火时间
Tab. 4 Firing time of the new electric fusehead

电点火头	最小发火时间 t_{\min}/ms	最大发火时间 t_{\max}/ms	平均发火时间 t/ms	标准差 S/ms	极差 R/ms	相对误差/ %
1 [#]	6.43	8.87	7.48	0.68	2.44	32.62
2 [#]	5.67	7.35	6.35	0.50	1.68	26.46
3 [#]	6.89	9.75	7.56	0.91	2.86	37.83

从表 4 可以看出,新型点火头的最大发火时间 $\leq 12.5\text{ ms}$,均满足国标要求。从平均发火时间来看,2[#]点火头发火时间最短,这是因为相同质量下,零氧平衡配方的体系能量最高,燃烧速度最快,点燃起爆药的时间就短;同时,由于其发火冲能小,在同样电流的刺激下,发火的时间就越短,在两者的优势叠加下,其发火时间会更短。从发火时间精度来看,2[#]点火头发火时间相对误差最小,精度最高,因为其发火电流一致性和发火冲能的一致性最好,本质原因是因为零氧平衡配方的体系能量最均匀,燃烧最稳定。2[#]点火头的发火时间短,延期精度高,可以极大地提高电子雷管的发火时间精度。

生产中测得的苦味酸钾系点火头发火时间范围为 $6.82\sim 10.37\text{ ms}$,2[#]新型点火头发火时间 $5.67\sim 7.35\text{ ms}$ 。相比之下,2[#]新型点火头发火时间短、精度高,这对提高雷管的延时精度极为有利,因为在相同的名义延期时间下,点火头的时间短,占总延期时间的部分就小,对整个雷管的延期时间影响就小,所以更有利于雷管延期时间精度的提高。

2.4 串联起爆试验

在爆破工程中,电雷管很少是单发独立起爆,往往是通过设计形成一个特定序列的爆破网路,用起爆器一次性全部起爆。通过前面的测试发现,每发点火头的发火电流和发火冲能并不是完全一致的,这表明电点火头对电流短时间作用感度存在一定的差异。而爆破网路的爆炸时间往往也比较短,如何确保电点火头的发火一致性和起爆网路的发火可靠性就成了最重要的实际问题,因此,需要对电雷管进行串联起爆试验。

电雷管分毫秒系列和秒系列,每个系列中段别最高的雷管所用的延期体往往是火焰感度最低的,为了了解新型电点火头在极限情况下的性能,特地以每种电点火头分别装配瞬发电雷管、毫秒 5 段和秒 10 段电雷管各 400 发做串联起爆试验。各段别雷管分为 10 组 20 发和 2 组 100 发进行测试,其中 20 发串联通以 1.2 A 恒定直流电流 100 ms ,全爆;100 发串联通以 1.2 A 恒定直流电流 100 ms ,全爆。

结果表明,本试验制备的新型点火头发火一致性较好,串联起爆的可靠性较高,点火能力强,符合国家标准。

2.5 储存试验

电雷管从生产到使用往往会经历一个较长的时间。在这期间,电点火头可能会经历湿度和温度等环境因素的冲击,这些因素会加速点火药的缓慢分解反应,导致其点火能力下降,甚至瞎火。所以对 2[#]配方的点火头装配成瞬发电雷管 300 发,放在雷管库房进行自然储存,每隔一定时间取 50 发测发火时间,储存时间与平均发火时间的关系如图 2,储存时间与发火时间极差的关系如图 3。

综合分析图 2 和图 3 可知,在前 3 个月,点火头的平均发火时间随着储存时间的增加而慢慢增加,

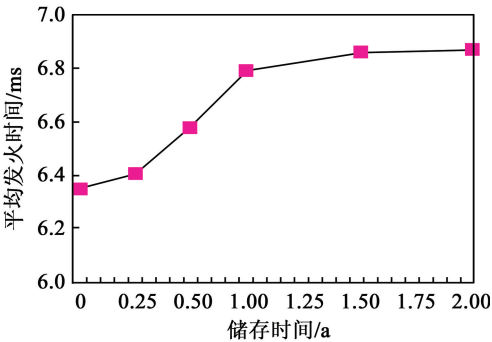


图 2 储存时间与平均发火时间的关系
Fig. 2 Relationship between storage time and average firing time

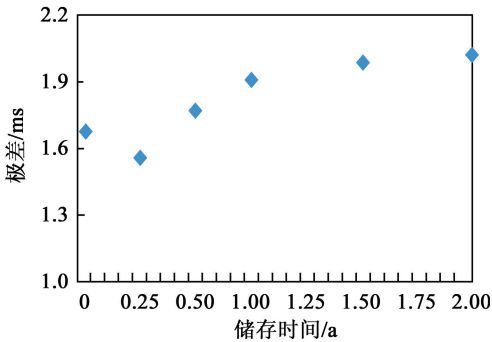


图 3 储存时间与发火时间极差的关系
Fig. 3 Relationship between storage

time and the range of firing time

但其发火时间极差却随着储存时间的增加而减小,精度有所提升。这主要是因为在这段期间,点火药中 NHN 和高氯酸钾在它们之间的接触界面上互相渗透和缓慢反应,导致药剂老化,所以燃烧的平均发火时间变长,也正是由于老化,药剂体系里部分活跃分子被氧化,从而让各分子反应所需的活化能趋于一致性,燃烧更加稳定,精度提高。从 3 个月到 12 个月这段时间,随着储存时间的增加,平均发火时间和其极差都快速增大。这是因为存放时间过长之后,点火头会吸潮,一方面药剂体系湿度的增加会加快分子间的界面反应,使老化加速;另一方面由于点火头体系中水分的增加,会导致发火的预热阶段时间变长,所以导致其发火时间变长。由于每发点火头的防潮性能不一致,会导致吸潮程度不一样,药剂的老化程度也不尽相同,所以燃速的范围会变大,导致发火时间的极差变大。12 个月之后,随着储存时间的增加,平均发火时间和发火时间极差缓慢增加直至趋于平缓。经历了前面的吸潮和加速老化阶段,这期间吸湿性会达到一个饱和状态,同时界面间各组分间的能量不会再强制流动,反应达到平衡,整个药剂体系会达到一个新的平衡状态。所以其平均发火时间和发火时间极差变化都不再增大。

3 结论

1) 以 NHN 为基药的新型电点火头的发火冲能比较低,零氧平衡配方点火头的发火冲能最低。

2) 零氧平衡配方点火头的发火时间精度最高,发火可靠性和发火一致性最好。

3) 新型电点火头在储存的前 3 个月发火时间缓慢增加,精度提高;3 个月到 1 年时,吸潮加速分子间界面反应,发火时间快速增大,精度急速降低;1 年以后,电点火头体系会达到一个新的平衡,发火时间和发火时间精度基本不再变化。

4) 对于生产 NHN 起爆药的厂家,若是采用新

型电点火头,可以停用 LDNP 或 KK 药生产线,既环保又经济。

参 考 文 献

- [1] 成一,陈守文. 电点火头发火过程的时间结构的研究[J]. 爆破器材,2001,30(5): 22-23.
CHENG Y, CHEN S W. Study on the time structure of electric ignition process in fuse head [J]. Explosive Materials, 2001, 30(5): 22-23.
- [2] 李俊安,劳允亮. 点火—延期药界面能量匹配与延期精度[J]. 火工品,1995(1): 15-18.
LING J A, LAO Y L. The energy match and delay precision of ignition—delay composition interface [J]. Initiators & Pyrotechnics, 1995(1): 15-18.
- [3] 杨庆玲,魏增强,李玉田. 点火药粒度变化对产品性能的影响研究[J]. 火工品,2005(4): 26-29.
YANG Q L, WEI Z Q, LI Y T. Study on the granularity of ignition powder influencing on the property of product [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2005(4): 26-29.
- [4] 孙亚伦,刘璐,任慧,等. 铅粉粒径对铅/高氯酸钾混合点火药热分解性能的影响[J]. 火工品,2015(4): 34-37.
SUN Y L, LIU L, REN H, et al. The effect of zirconium particle size on thermal behaviors of Zr/KClO₄ ignition powder [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2015(4): 34-37.
- [5] 黄寅生,张金城. 电雷管气室压力与秒量精度[J]. 爆破器材,1990,19(6): 16-20.
HUANG Y S, ZHANG J C. The relation between chamber pressure and delay time precision of MS delay detonator [J]. Explosive Materials, 1990, 19(6): 16-20.
- [6] 韩体飞,钟帅,张涵,等. 药头质量分布对电引火药头发火时间精度的影响[J]. 爆破器材,2015,44(1): 37-40.
HAN T F, ZHONG S, ZHANG H, et al. Effect of the fusehead mass distribution on ignition delay precision of the electric fusehead [J]. Explosive Materials, 2015, 44(1): 37-40.

Preparation and Properties of a New Electric Fusehead Based on Nickel Hydrazine Nitrate

DU Weilan, PENG Wenlin, NIE Xiangjin, CHEN Shixiong

Guizhou Jiulian Industrial Explosive Materials Development Co., Ltd. (Guizhou Guiyang, 550000)

[ABSTRACT] A new kind of electric fusehead containing nickel hydrazine nitrate as ignition charge was designed using zero oxygen balance principle, and the performance was tested. Experimental study shows that firing energy of the electric fusehead with zero oxygen balance is relatively low, the delay accuracy is higher, and the consistency of ignition is better. During the storage period, the firing time will gradually increases to a certain level, and then no longer changes. Range of firing time first decreases and then increases, and finally remains essentially unchanged.

[KEYWORDS] electric fusehead; nickel hydrazine nitrate; oxygen balance; delay accuracy; storage