

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.06.009

# Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对硅系延期药稳定性的影响\*

陈文基 陈姗姗 周桂松 杜华善 徐秀焕 朱根华

葛洲坝易普力股份有限公司(重庆, 401122)

[摘 要] 对硅系延期药进行了高温热冲击、高温高湿、贮存稳定性、补充部分氧化剂、调控球磨时间等方面的试验,然后分别对延期药中的铅丹质量分数及延期时间进行检测。分析发现单独对延期药进行高温热冲击试验,不会改变延期药中铅丹的质量分数;但将延期药置于高温高湿敞开环境下,铅丹质量分数会显著降低;随着贮存时间的延续,延期药中的铅丹质量分数会逐步降低,降低至一定程度后,会引起延期雷管瞎火;在延期药原配比中补充部分氧化剂,并没有对延期药的性能产生较大的改变;在一定的范围内延长球磨时间,会导致延期药中的铅丹质量分数明显降低,但却显著提高了延期药的延期精度。

[关键词] 硅系延期药;铅丹质量分数;延期时间;稳定性

[分类号] TJ510;TD235.2+2

## 引言

目前,国内的雷管多使用数码电子雷管芯片或延期体作为延期元件,数码电子雷管芯片延期精度高,多用于微差爆破中,由于成本较高,限制了它的大面积推广及应用<sup>[1]</sup>。传统延期药较数码电子雷管电子芯片的延期精度稍差,主要影响因素有:1)原材料的纯度、粒度;2)延期药制药工艺;3)延期体的装药及拉拔工艺。王惠娥<sup>[2]</sup>针对硅粉比表面积、生产工艺及厂家等因素对硅系延期药延期精度的影响进行了分析。王志新<sup>[3]</sup>对硅粉的贮存与硅粉表面的稳定性进行了研究。张君<sup>[4]</sup>提出对硅系延期药采用水混制药工艺,并将水混、湿混与干混制药工艺进行了比对。郑思友<sup>[5]</sup>从热动力学的层面对硅系延期药的贮存稳定性进行了深层次的探究。任庆国<sup>[6]</sup>提出采用共沉淀法制备硅系延期药,并将该法生产的硅系延期药与手工混制的延期药进行了延期精度对比。

本文为了进一步探究影响硅系延期药延期精度的因素,分别从温度、湿度、贮存时间、调整氧化剂、控制球磨时间等方面对硅系延期药进行试验,对试验后延期药中的铅丹质量分数进行检测,并将试验后的部分样本装配成延期体,进行延期时间测试,分析影响硅系延期药的具体变质原因。

## 1 试验试剂与仪器

铅丹:质量分数 $\geq 99\%$ ;  $\rho = 9.1 \text{ g/cm}^3$ ; 粒度 $\leq 2 \mu\text{m}$ ;温州中川化学试剂厂生产。

硅粉:质量分数 $\geq 99\%$ ;  $\rho = 2.3 \text{ g/cm}^3$ ; 粒度 $\leq 5$

$\mu\text{m}$ ;河南洛阳试剂厂生产。

硫化锑:质量分数 $\geq 98\%$ ;  $\rho = 4.6 \text{ g/cm}^3$ ; 粒度 $\leq 20 \mu\text{m}$ ;上海试剂厂生产。

仪器:HX/GW-9076A 型高温老化试验箱;HX/GDS-100 型高温高湿烘箱;QZZY 型铅管装药机;GSL-101B I 型激光颗粒分布测量仪;1 kg 级双筒球磨机;测时仪器为 BQ-2Z 型爆破器材综合参数测试仪,湖南湘西奇搏矿山仪器厂。

## 2 试验方案及结果分析

### 2.1 铅丹质量分数分析

铅丹特性指标见表 1。

表 1 铅丹特性指标

Tab. 1 Characteristic parameters of red lead

铅丹(干品)质量分数/%	水质量分数/%	铅丹粒度/ $\mu\text{m}$
99.20	0.09	0.981

铅丹的质量分数、粒度等指标均满足试验要求,可以作为原材料进行投料,延期药采用的是湿混制药工艺。

### 2.2 高温热冲击试验

为了探究铅丹是否会在高温热冲击条件下自行分解,从而引起硅系延期药性质的变化,试验如下。

称取 2 kg 铅芯橡胶球倒入球磨罐中,再分别称取 0.50 kg 的铅丹与硅粉,按照铅丹:硅粉(质量比)=1:1 的配比投料,量取 1.25 L 工业酒精,依

\* 收稿日期:2014-02-27

作者简介:陈文基(1984~),男,本科,从事爆破器材产品设计与性能研究。E-mail:286069219@qq.com

次加入球磨罐中,合上球磨罐上盖,紧固螺钉,并将球磨罐固定于球磨机上,栓紧防爆间的门,启动球磨机,进行全方位无死角球磨,待球磨 30 h 后出料,采用聚乙烯醇造粒,并置于烘箱中干燥。使用导静电胶盒分别抽取两组样品 A 与 B,对 A 样品直接进行滴定分析,测定其铅丹质量分数。调节高温箱的温度为 80 ℃,待温度恒定后,将 B 样品放入高温箱中,进行为期 7 d 的热冲击试验,样品取出后,分析其铅丹质量分数,见表 2。

表 2 热冲击前后铅丹及水的质量分数

Tab. 2 Comparison of mass fraction of red lead and water before and after heat shock

样品名称	铅丹质量 分数/%	平均值/%	水质量 分数/%
A	49.90	49.83	0.10
	49.70		
	49.90		
B	49.50	49.56	忽略
	49.60		
	49.60		

由表 2 试验结果可知,样品在热冲击前后,铅丹质量分数没有发生明显变化,说明单纯的高温不会使铅丹分解,即使有变化,也是微量的。

### 2.3 高温高湿试验<sup>[7]</sup>

为了模拟延期药在温度为 71 ℃、湿度为 95% 的环境中贮存一段时间后,药剂中铅丹质量分数变化情况,设计以下试验。

称取约 0.75 kg 铅丹、0.25 kg 硅粉置于球磨罐中,按照 2.2 节的方法进行球磨、造粒以及烘干等工艺。从该批次延期药中分别抽取 2 个样品 C 与 D,样品量均为 15 g,样本 C 瓶口密封,样本 D 瓶口敞开。将两组样品同时放入高温高湿烘箱内进行试验,72 h 后取出,分别对两组样品的水分及铅丹质量分数进行分析。双因素加速老化试验 72 h 相当于将样品在正常贮存条件下放置 3 年。

由表 3 可知,经过高温高湿密闭放置的样品与原样品相比,水质量分数降低了 0.05%,铅丹质量分数降低了 1.49%,变化不明显。但是高温高湿敞口放置的样品与原样品相比,水的质量分数增加了 0.02%,铅丹质量分数却降低了 4.09%,变化较为显著。在高温高湿双因素的共同影响下,延期药的总质量并未发生变化,但铅丹质量分数却呈现出明显的下降趋势,因此,可以推测出延期药各组分之间存在着固固相的化学反应,贮存环境中温度和湿度的增加加速了固固相化学反应的进度。

表 3 3 种试验条件下铅丹及水质量分数

Tab. 3 Mass fraction of red lead and water under three test conditions

样品名称	铅丹质量 分数/%	平均值/%	水质量 分数/%
原样品	64.60	64.56	0.11
	64.50		
	64.60		
C	63.00	63.07	0.06
	63.20		
	63.00		
D	60.50	60.47	0.13
	60.30		
	60.60		

### 2.4 贮存试验

硅系延期药在常温条件下随着贮存时间的延续,延期药各组分之间是否会发生缓慢的氧化还原反应? 为了寻找规律,设计如下试验。

称取约 0.80 kg 铅丹、0.20 kg 硅粉、0.75 kg 缓燃剂(硫化锑)配制延期药 E;同时称取约 0.85 kg 铅丹、0.15 kg 硅粉、0.75 kg 缓燃剂(硫化锑)配制延期药 F。分别抽取原样品,测铅丹的质量分数,并对抽取后的样品做贮存试验,贮存时间分别为 30 d、120 d。再分析 2 个样本的铅丹质量分数,观察该参数的变化趋势。

将两组样品储存 7 d,分别装入铅管中进行震动装药,内套管为铅锑合金管,拉拔成 5 芯延期体,直径为  $\varnothing 6.2$  mm,待放置 15 d 应力消除后,将延期体切成长度为  $(10.0 \pm 0.1)$  mm 试样,每组样品均装配电雷管进行测试(表 4)。每组试验数量 50 发。

从表 4 可知,硅系延期药在正常贮存状态下,随着时间的延续,延期药各组分之间发生了缓慢的氧化还原反应,从而引起铅丹分解程度的加剧。铅丹质量分数减少到一定程度时,将会导致电引火元件无法引燃延期体,延期电雷管发火率显著降低。

### 2.5 补充部分氧化剂的试验

延期药中补充适量氧化剂,消除由于延期药自身的缓慢氧化还原反应引起的铅丹质量分数降低。

称取约 0.865 kg 铅丹、0.135 kg 硅粉、0.750 kg 缓燃剂(硫化锑)配制延期药 G。延期药 G 是在延期药 F 的配比基础上将铅丹:硅粉(质量比) = 1:9 作为硅粉的原材料进行投料。其中,0.865 kg 铅丹包含补充的铅丹质量,0.135 kg 硅粉为纯硅粉质量。球磨 30 h 后造粒,并使用红外烘箱干燥 24 h,将延期药 G 拉拔成 5 芯延期体,切长为  $(10.2 \pm$

表 4 贮存时间与铅丹质量分数、发火率的关系

Tab. 4 Relationship of storage time with mass fraction of red lead and combustion rate

样品名称	贮存时间/d	铅丹质量分数/%	平均值/%	发火率/%
E	0	67.9	67.9	100
		67.7		
		68.1		
	30	63.1	63.2	100
		63.3		
		63.1		
	120	57.8	57.8	98
		57.8		
		57.7		
F	0	62.1	62.2	100
		62.3		
		62.1		
	30	57.4	57.5	100
		57.6		
		57.6		
	120	51.9	51.9	50
		51.8		
		51.9		

0.1) mm, 装配成电雷管, 测试延期时间(表 5)。

表 5 样品 G 铅丹质量分数及延期时间测试

Tab. 5 Mass fraction of red lead and delay time test about Sample G

铅丹质量分数/%	水质量分数/%	试验数量/发	平均秒量/ms	极差 R/ms
57.00	0.04	50	62.64	6.14

由表 5 可以看出, 用少量的铅丹对硅粉进行预处理后再作为硅粉的原材料组分, 用于配制延期药后, 所表现出的燃速特征与直接使用硅粉配制的延期药燃速特征基本相同, 并且分析该药剂的铅丹质量分数仍会进一步降低, 说明预处理的硅粉氧化程度不够或未表征出明显的阻止变化能力。

表 6 不同球磨时间对硅系延期药延期精度及铅丹质量分数的影响

Tab. 6 Influence of different grinding time on the delay precision of silicon type delay composition and the mass fraction of red lead

球磨时间/h	平均秒量/ms	极差 R/ms	标准偏差 S/s	铅丹质量分数/%	铅丹质量分数变化/%
0	100.3	27.1	7.45	76.3	0
5	97.5	26.8	7.42	74.9	-1.4
10	94.7	19.6	3.25	67.6	-8.7
22	92.8	14.8	2.36	58.3	-18.0

## 2.6 球磨时间对硅系延期药的影响

硅系延期药在球磨前, 粒度相对较大; 而球磨后, 药剂各组分的粒度均减小且均匀, 燃烧比表面积增大, 混药均匀性好。为了验证球磨工艺参数对延期药性能影响, 设计以下试验, 试验数量为 50 发。

对同一批延期药, 分别在机混前和经过不同机混时间后抽取样本, 测定其铅丹质量分数, 并装配成单芯延期体, 测试延期时间(表 6), 延期体切长为  $(10.2 \pm 0.1)$  mm。

由表 6 可知, 延期药中的铅丹质量分数在球磨过程中发生了变化, 且随球磨时间的延续而不断减少。不锈钢球磨罐与不锈钢球体在延期药混制过程中, 会因相互间不断的摩擦、撞击, 引入一部分不锈钢杂质; 同时, 随着球磨时间的延续, 各组分的粒度变小, 比表面积增大, 不同组分的颗粒接触更为紧密, 在无水乙醇作为介质的条件下, 组分之间产生了氧化还原反应, 从而引起了铅丹质量分数的变化。延期药的延期精度随着球磨时间的增加有所提高。

## 3 结论

铅丹在常温状态下贮存不会发生自身分解反应, 当有可燃物存在, 并且受水分影响的时候, 分解程度有所增加, 铅丹与硅的复分解反应主要是固固相反应, 且经过长时间的球磨后, 该固固相反应表现得较为明显。

硅延期药在贮存过程中, 伴随着固固相反应的进行, 硅粉逐步被氧化, 铅丹随之分解, 当达到一定时间后, 铅丹和硅的实际配比低于可燃物的最低配比要求, 则会出现延期体瞎火现象。

将硅粉用氧化剂预先处理后, 再作为可燃剂原材料来使用, 所得到的延期燃烧特征未发生明显变化。同时以上结果中混制药剂后仍发生铅丹的分解。说明: 1) 铅丹预处理时加入量较少, 未使硅粉氧化到适宜程度; 2) 铅丹对硅粉的预处理不能改变硅的还原特性。

## 参 考 文 献

- [1] 陈锋华,唐小再,汪竹平. 电子雷管在船坞围堰爆破拆除中的应用与思考[J]. 爆破, 2011, 28(1): 104-106.  
Chen Fenghua, Tang Xiaozai, Wang Zhuping. Application and discussion of electron detonator in explosive demolition of dockyard cofferdam[J]. Blasting, 2011, 28(1): 104-106.
- [2] 王惠娥,沈瑞琪,叶迎华. Si 对  $Pb_3O_4$ -Si-Cy 延期精度的影响[J]. 爆破器材, 2010, 39(5): 26-27.  
Wang Huie, Shen Ruiqi, Ye Yinghua. Effect of Si to Cy-Si- $Pb_3O_4$  delay precision[J]. Explosive Materials, 2010, 39(5): 26-27.
- [3] 王志新,李国新,劳允亮,等. 硅系延期药贮存与硅粉表面稳定性研究[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 158-161.  
Wang Zhixin, Li Guoxin, Lao Yunliang, et al. Study on the stability of keeping silicon type delay composition in storage and of silicon powder surface[J]. Energetic Materials, 2005, 13(3): 158-161.
- [4] 张君. 硅系延期药水混工艺的应用[J]. 煤矿爆破, 2012(1): 22-23.  
Zhang Jun. Application of water mixing process in silicon type delay composition[J]. Coal Mine Blasting, 2012(1): 22-23.
- [5] 郑思友,翟廷海,夏斌,等. 硅系延期药贮存稳定性的热动力学研究[J]. 煤矿爆破, 2010(3): 14-17.  
Zheng Siyou, Zhai Tinghai, Xia Bin, et al. Research on thermokinetics of the storage stability of silicon type delay composition[J]. Coal Mine Blasting, 2010(3): 14-17.
- [6] 任庆国,乔小晶,李旺昌,等. 硅系延期药的共沉淀法制备及其性能[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 409-413.  
Ren Qingguo, Qiao Xiaojing, Li Wangchang, et al. Coprecipitation preparation of silicon delay composition and its properties[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(4): 409-413.
- [7] 雷蕾. 钨系延期药的高温老化特性分析[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.

Effect of  $Pb_3O_4$  on the Stability of Silicon-based Delay Composition

CHEN Wenji, CHEN Shanshan, ZHOU Guisong, DU Huashan, XU Xiuhuan, ZHU Genhua

Gezhouba Explosive Co., Ltd. (Chongqing, 401122)

[ABSTRACT] High temperature heat shock test, damp heat test, storage stability test, addition of some oxidant and control of the grinding time were carried out on silicon-based delay composition. The mass fraction of red lead and the delay time of the delay composition were detected. It is found that the mass fraction of red lead in the delay composition was hardly changed only by high temperature thermal shock test, however it would significantly reduce when the delay composition is placed in an open environment under high temperature and high humidity. With the extension of storage time, red lead content in the delay composition will gradually reduce to a certain degree, which will lead to the misfire of delay detonator. Addition of some oxidant to the original composition of delay composition does not change the property of delay composition obviously. Extension of grinding time in a certain rang will result in a visible decrease of red lead content in delay composition, but the delay precision of delay composition is significantly improved.

[KEY WORDS] silicon type delay composition; red lead content; delay time; stability

(上接第 38 页)

## Study on Combustion Performance of 5-Aminotetrazole/Copper Oxide Gas-generating Agent

GE Yaqing, XU Tiantian, YANG Junlong, CHENG Yi

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The oxygen bomb calorimeter method, the thermocouple and the infrared, drainage method, gas chromatograph and flue gas analyzer are applied in order to measure and study combustion performance of 5-aminotetrazole/copper oxide with different oxygen balance in terms of the heat of combustion, burning temperature, gas production, the main gas composition and hazardous gas ingredients. For the different oxygen balance, the results show that heat of combustion of 5-aminotetrazole/copper oxide is generally in a low range between 913 J/g and 1 166 J/g. Moreover, the burning temperature is also low, which is between 395 °C and 697 °C. Finally, the hazardous gas composition is low relatively at the zero oxygen balance.

[KEY WORDS] energetic materials; gas-generating agent; 5-aminotetrazole