

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.03.003

耐高温起爆药叠氮化镉的合成与性能研究^{*}

盛涤伦 陈利魁 朱雅红 杨 斌

陕西应用物理化学研究所(陕西西安,710061)

[摘 要] 针对持续高温暴露、烤爆环境以及油气深井开采中应用的火工品对耐高温起爆药的需求,合成、评估了新型起爆药叠氮化镉。利用复分解反应研究了叠氮化镉的合成方法与工艺,通过成分、IR 分析对叠氮化镉的结构进行了表征和确认。对叠氮化镉的热、感度、爆速、起爆能力等性能进行评估,叠氮化镉分解温度比叠氮化铅高,分解峰达到 334 ~ 370 ℃,爆炸温度达到 417 ~ 426 ℃;叠氮化镉撞击感度相当于叠氮化铅,而摩擦感度、静电感度比叠氮化铅钝感。叠氮化镉是一种优良的耐高温起爆药,可以代替叠氮化铅用于军用耐高温雷管、深井石油开采爆破装置以及工程雷管中。

[关键词] 含能材料;耐高温;起爆药;叠氮化镉;合成

[分类号] TQ563;O611

引言

随着现代战场环境的变化,武器装备必须在恶劣环境下执行作战任务,长期恶劣高温暴露与烤爆是恶劣服役环境之一。国内外统计资料表明^[1],武器装备发生故障或损坏的原因一半以上是由于恶劣环境因素引起的,其中高温因素引起的故障或损坏超过 40%。如果火工品在研制生产和使用过程中不重视温度环境的影响,结果可能贻误战机,导致军事上的失败。

按照现有标准^[2],常规武器弹药的储存温度高温上限为 71 ℃,工作温度高温上限为 63 ℃。但是,武器装备系统有时将长期面临远高于这些温度的运输、储存和工作环境。例如:我国许多地区地面极端高温达到 70 ~ 82 ℃;某些战场环境与设备仓内,弹药暴露温度达到 160 ℃,速射武器经过连续发射后膛内温度高达 200 ℃以上;在太空环境下,绕月飞行探测器迎太阳面时表面温度高达 130 ℃。火工品作为弹药的首发元件,首先应具备抵御这种长期过热和瞬态高温恶劣环境的能力^[3-5]。

在民用上,油气井和地下探测作业使用的爆破器材也同样急需耐高温起爆药。根据现场测试:井深 3 000 ~ 4 500 m,温度为 200 ℃;井深 6 000 ~ 7 000 m,温度为 300 ℃;井深 15 000 ~ 20 000 m,温度为 400 ℃。爆破器材极限热安定性条件为:要在该相应条件下,6 h 以内爆炸性能不应有变化;在 24

h 内不应发生自爆。

因此,研制一种耐高温起爆药一直是倍受各国关注的科学问题,对于提高军事和民用各类火工品的安全性和可靠性都具有十分重要意义。目前,在我国常用的典型起爆药当中,没有具有显著耐高温性能的品种。

本文设计与合成了一种耐高温起爆药叠氮化镉(简称 CA),并对 CA 的热、感度、爆速、起爆能力等主要性能进行了评估。

1 试验部分

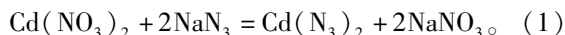
1.1 试剂与设备

四水合硝酸镉:试剂,相对分子质量 308.47,质量分数 99%;NaN₃:试剂或工业品,相对分子质量 65.01,质量分数 95%;无水乙醇:化学纯或分析纯。

恒温水浴锅,搅拌器。

1.2 试验步骤

采用硝酸镉和叠氮化钠为原料,合成 CA。合成反应原理为:



装好搅拌器、水浴锅等合成装置,将质量分数为 20% 的四水合硝酸镉(0.15 mol)蒸馏水溶液加入到高脚烧杯中,作为反应底液。然后将水浴加热到 55 ~ 65 ℃,在搅拌下慢慢加入质量分数为 13% 的叠氮化钠(0.30 mol)蒸馏水溶液。加料时间 30 ~ 40 min,反应 2 h。然后冷却到室温,过滤,蒸馏水、乙醇

^{*} 收稿日期:2014-07-20

基金项目:国防科技预先研究项目(41305070101)

作者简介:盛涤伦(1956~),男,硕士,研究员,主要从事新型火工药剂的研究与应用开发工作。E-mail:shengdilun@163.com

洗涤,得到粒度均匀、流散性较好的白色结晶产品,在 60 ℃ 水浴烘箱中烘干,产率在 67.1% ~ 73.9% 之间。

1.3 分析表征

1.3.1 CA 的外观

CA 结晶为白色棱形片状结晶体,相对分子质量为 196.46,粒度为 30 ~ 60 μm,见图 1。

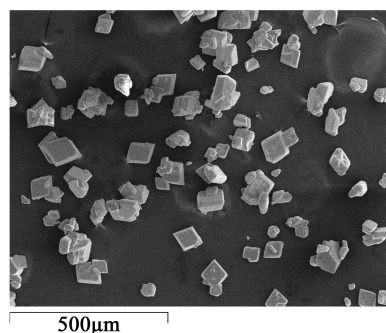


图 1 CA 的结晶外貌

Fig. 1 Crystal appearance of CA

1.3.2 CA 的红外分析

采用美国 Nicolet 公司的 Magna-760 型号的傅立叶红外光谱仪对 CA 样品进行分析(KBr 压片,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹),结果见图 2。其中 2 102.70、1 360.69、666.32 cm⁻¹ 是典型无机离子 N₃⁻ 的吸收峰。

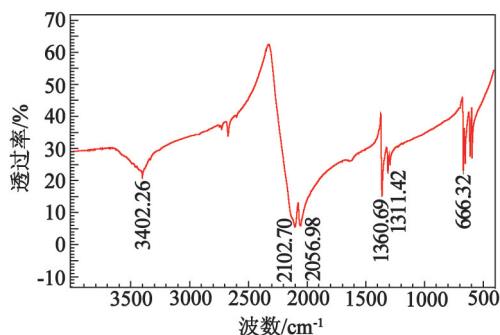


图 2 CA 的红外光谱分析

Fig. 2 IR analysis of CA

1.3.3 CA 的成分分析

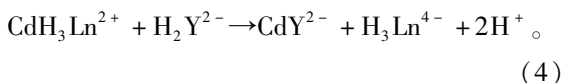
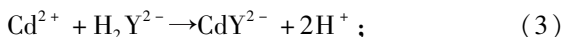
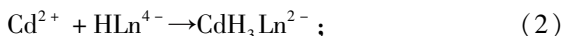
CA 从结构组成上分析仅有 2 类原子基团组成: Cd²⁺、N₃⁻。

N₃⁻ 测定:按 WJ 1968—1990(羧甲基纤维素叠氮化铅)中 4.3 条规定进行测定^[6]。

Cd²⁺ 测定:在测定的 pH 溶液条件下,Cd²⁺ 与络合指示剂二甲酚橙生成络合物,呈现紫红色。当加入 Na₂-EDTA 溶液时,没有与指示剂络合的 Cd²⁺ 先期络合,快到终点时,Na₂-EDTA 溶液与指示剂络合的 Cd²⁺ 全部络合,使指示剂呈现原有的黄色。依据

Na₂-EDTA 的体积,计算出 Cd²⁺ 的质量分数。

方法原理为:



分析结果见表 1。

表 1 CA 的成分分析

Tab. 1 Component analysis of CA

基团	计算值	测定值						%
		1	2	3	4	5	6	
N ₃ ⁻	42.78	41.82	42.26	41.89	41.80	41.77	42.22	
Cd ²⁺	57.22	57.42	57.27	57.27	57.27	57.32	56.95	

成分分析结果与计算值吻合,确认了分子结构,同时表明叠氮化镉的纯度在 97% 以上(以 N₃⁻ 计)。

2 CA 的主要性能测试与评估

2.1 基本物理化学性能

CA 的相对密度为 3.11 g/cm³,表观密度为 0.90 ~ 1.12 g/cm³。水中 pH 值为 6.8。常用溶剂中的溶解度:水中为 4.10 g/L;无水乙醇中为 0.03 g/L;丙酮中为 0.01 g/L;冰乙酸中为 41.68 g/L;甲醇中为 0.41 g/L。

按 GJB 5891—2006 测定^[7]:CA 在 100 ℃、连续 40 h 真空状态下,放气量仅为 0.62 mL/g,CA 的真空安定性良好。CA 与 Ni-Cr 丝、HMX、RDX、PETN 在 100 ℃、连续 40 h 的相容性试验中,净放气量分别为 0.21、0.04、0.20、0.12 mL,均小于 2.0 mL,CA 与这些接触材料相容。

2.2 CA 的热性能测试与评估

CA 的 DSC 热分析,美国 TA 公司 Q1000 型。N₂ 气氛,流速为 20 mL/min,升温速率 10 ℃/min。

如图 3 所示,CA 为单峰分解,起始分解温度为 334.0 ℃,放热峰温度为 369.8 ℃,放热量为 894.9 J/g。热分解为直接分解,放热峰型尖锐,放热量大,具有显著的起爆药放热特征。250 ℃ 附近小吸热峰应为轻金属叠氮化物微量杂质的熔化吸热峰。

CA 的 5 s 爆点测试:按照 GJB 5891—2006 系列标准,用 BDY-2 型爆点测定仪,测定 CA 的 5 s 延滞期爆点,高于 673 K(即 400 ℃,为仪器测试的最高温度)。

将装填有 CA 起爆药的 Ø6 某军用雷管的电极塞放于防爆罐中,在高温烘箱中进行烤爆试验。250 ℃ 下 48 h 与 280 ℃ 下 2 h,均未发现爆炸,CA 也未

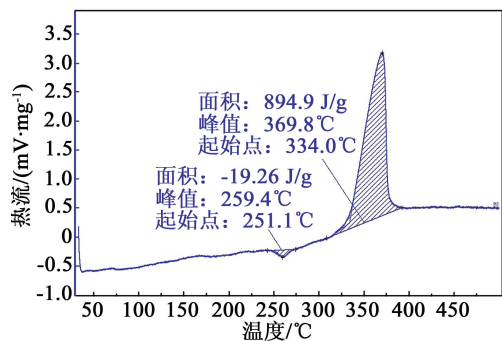


图 3 CA 的 DSC 热分析(10℃/min)

Fig.3 DSC heat analysis of CA

改变颜色。当温度达到 417 ~ 426 ℃发生爆炸。

目前,在我国常用的典型起爆药当中,没有具有显著耐高温性能的品种。CA 与典型起爆药的耐高温性能的对比见表 2^[8-9]。升温速率为 10 ℃/min。

从表 2 可以看出,在常用典型起爆药当中,耐高温性能最好的是 BNCP 与 LA,但是这 2 种装药的火工品实际应用表明,它们仍然不能够通过 250 ℃、6

h 的高温试验。而 CA 的热分解峰值温度与 5 s 爆发点均高于 BNCP 与 LA。

同时完成了 CA 的初步应用试验,装填 CA 的某雷管:尺寸 $\varnothing 5.1\text{ mm} \times 10.2\text{ mm}$, $\varnothing 30\text{ }\mu\text{m}$ 的 Ni-Cr 桥丝,白铜带管壳,铝带加强帽,装药顺序为起爆药 20 mg CA、过渡装药 20 mg RDX,输出装药 50 mg RDX,该雷管在 250 ℃,经过 48 h 的高温试验后,未发生烤爆,经 1 A 电流下发火试验, $\varnothing 35\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 铅板炸孔 7.2 mm,表明能够正常起爆。

2.3 CA 的感度测试与评估

按照 GJB5891—2006 的系列标准,测试了 CA 的撞击、摩擦、火焰、静电火花、桥丝起爆感度。与典型起爆药的对比数据见表 3^[10]。

CA 的撞击感度相当于叠氮化铅。CA 的摩擦感度较低,相当于 BNCP,低于叠氮化铅、斯蒂芬酸铅。CA 的火焰感度钝感于叠氮化铅和斯蒂芬酸铅、敏感于 BNCP。CA 的静电感度很钝感。CA 能够可靠被桥丝起爆,桥丝发火感度稍钝感于叠氮化铅。

表 2 CA 与典型起爆药耐高温性能的对比

Tab.2 Comparison of heat performances of CA and other typical primary explosives

起 爆 药	代号	分 子 式	热分解峰温/ ℃	5 s 爆发点/ ℃
叠氮化镉	CA	$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	369.8	400(不爆)
叠氮化铅	LA	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	312.0	327
斯蒂芬酸铅	LTNR	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$	284.0	282
2,4-二硝基间苯二酚铅	2,4-LDNR	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Pb}$	290.0	265
四氮烯	Tetracene	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}$	146.0	160
4,6-二硝基苯并氧化呋咱钾	FDNBF	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_7\text{K}$	217.0	250
二硝基重氮酚	DDNP	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_5$	174.0	185
硝酸胥镍	NHN	$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2$	234.0	260
高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑) 合钴(Ⅲ)	BNCP	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NT})_2]\text{ClO}_4$	290.0	362

表 3 CA 与典型起爆药感度性能的对比

Tab.3 Comparison of sensitivity performances of CA and other typical primary explosives

起爆药	撞击感度 /cm		摩擦感度 (两组平均)/%	火焰感度(50%)/cm		静电火花感度 (50%)/J	热丝感度(50%)/mA	
	均值	标准偏差		均值	标准偏差		均值	标准偏差
CA	16.9	5.5	26	6.1	2.5	5.390 0	583.3	37.8
LA	16.8	1.8	64	14.2	2.1	0.007 0	406.0	21.1
LTNR	10.8	1.0	70	50.0	7.3	0.000 9	491.0	17.0
BNCP	10.6	2.5	24	2 cm 下发火率为 78%		0.780 0 ~ 0.910 0	395.1	6.0
备注	800 g 落锤, 20 mg 药量, 压装于火帽		摆角 70°, 表压 1.23 MPa, 药量 20 mg	标准黑火药柱点燃		1.00 mm 间隙, 0.22 μF , 240 k Ω	$\varnothing 30\text{ }\mu\text{m}$ Ni-Cr 丝, 1 ~ 2 Ω , 20 mg, 电极塞内径 5.6 mm	

2.4 CA 的输出性能测试与评估

按照 GJB5891—2006 的系列标准,测试了 CA 的爆热、比容、爆速等性能参数。与典型起爆药的数据对比见表 4。

表 4 CA 与典型起爆药输出性能的对比

Tab.4 Comparison of output performances of CA and other typical primary explosives

起爆药	爆热/ (J · g ⁻¹)	比容/ (mL · g ⁻¹)	爆速(密度)/ (m · s ⁻¹)
CA	1 385	355	5 029(2.8 g/cm ³)
LA	1 534	308	5 180(4.0 g/cm ³)
BNCP	4 378	487	6 233(1.8 g/cm ³)
LTNR	1 910	368	5 200(2.9 g/cm ³)
DDNP	5 200	865	6 600(1.6 g/cm ³)

CA 的爆热、比容、爆速与叠氮化铅、斯蒂芬酸铅相当,但低于 BNCP、DDNP。

CA 在工业雷管中的极限药量试验,按照工业电雷管 GB8031—1987 和工业火雷管 GB13230—1991 标准,测定了 CA 在各种状态下的极限起爆药量。主要结果见表 5。

表 5 CA 在各种状态下的极限起爆药量

Tab.5 The minimum quantity determination of primary explosive at various conditions of CA

雷管类别	点火方式	试验发数	极限药量/mg
纸壳雷管	导火索	200	50
	电点火头	264	40
铜壳雷管	导火索	280	20
	电点火头	340	10

由表 5 可知,CA 在 8[#]工业雷管中,用点火头和导火索点火均达到了完全爆轰,且对 RDX 的极限药量仅为 10 mg。

3 结论

CA 可通过将硝酸镉和叠氮化钠在 55 ~ 65 ℃ 温度下进行复分解反应制得。CA 的合成工艺简单,污染少。经过性能测试与评估试验表明:CA 的撞击感度相当于叠氮化铅,而摩擦感度、静电感度要钝感得多。CA 的分解峰温度比叠氮化铅高,达到 334 ~ 370 ℃,爆炸温度达到 417 ~ 426 ℃。所以,CA 是值得开发的一种耐高温的优良起爆药,可以代替叠氮化铅用于军用耐高温雷管、深井石油开采爆破装置以及工程雷管中。

参 考 文 献

[1] 于衍华,史国华,山春荣,等. 武器装备环境适应性论证[M]. 北京:兵器工业出版社,2007.

[2] 国防科学技术工业委员会. GJB 5309—2004 火工品试验方法[S]. 北京:国防科工委军标出版发行部,2004. National defense science technology industry committee. GJB 5309—2004 Test methods of initiaing explosive devices[S]. 2004.

[3] MIL-DTL-23659F Initiators, Electric[S]. General Design Specification, 2010.

[4] 周育才. 高温环境适应性设计初探[J]. 航空兵器, 2003(2):12-15. Zhou Yucai. Discussion of design for high temperature environment applicability [J]. Aero Weaponry, 2003 (2):12-15.

[5] 中国人民解放军总装备部. GJB 150—2009 军用装备实验室环境试验方法[S]. 北京:国防科工委军标出版发行部,2009. General furnishment ministry of people's liberating army of china. GJB 150—2009 Laboratory environmental test methods for military materiel[S]. 2009.

[6] 中国兵器工业总公司. WJ 1968—1990 羧甲基纤维素叠氮化铅[S]. 1990.

[7] 国防科学技术工业委员会. GJB 5891—2006 火工品药剂试验方法[S]. 北京:国防科工委军标出版发行部, 2006. National defense science technology industry committee. GJB 5891—2006 Test method of loading material for initiaing explosive device[S]. 2006.

[8] 劳允亮,盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2011. Lao Yunliang, Sheng Dilun. The science of initiating explosives and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011.

[9] 盛涤伦,马凤娥,孙飞龙,等, BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3):100-103. Sheng Dilun, Ma Feng'e, Sun Feilong, et al. Study on synthesis main properties of BNCP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2000, 8(3):100-103.

[10] 盛涤伦,马凤娥. 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2006, 14(1):162-164 . Sheng Dilun, Ma Feng'e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(1):162-164

(下转第 21 页)

- 北京:北京理工大学出版社,1990.
- [5] 陈熙荣,吴风元,刘德润. 用压力注装获得高效率、优质药柱的研究[J]. 火炸药,1981(6):13-16.
- Chen Xirong, Wu Fengyuan, Liu Derun. The Study of press loading process for efficiently obtain high quality explosives charge [J]. Explosives and Propellants, 1981(6):13-16.
- [6] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状[J]. 火炸药学报,2007,30(2):78-80.
- Wang Xin. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2007,30(2):78-80.
- [7] 金大勇,王红星,牛国涛,等. 正交试验法研究 DNAN 基熔铸炸药的装药工艺[J]. 含能材料,2014,22(6):804-807.
- Jin Dayong, Wang Hongxing, Niu Guotao, et al. Study on charge process of DNAN based melt cast explosive by orthogonal experiments [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2014,22(6):804-807.
- [8] 王红星,王浩,蒋芳芳,等. DNAN 炸药熔铸工艺安全性分析[J]. 兵工自动化,2014,33(7):72-74.
- Wang Hongxing, Wang Hao, Jiang Fangfang, et al. Safety analysis of melt-cast technology for DNAN explosive[J]. Ordnance Industry Automation,2014,33(7):72-74.
- [9] 黄文斌,王亲会,王浩,等. 复合钝感剂对梯黑铝炸药的钝感机理[J]. 火炸药学报,2009,32(2):41-43.
- Huang Wenbin, Wang Qinhui, Wang Hao, et al. Desensitization mechanism of composite desensitizer to THL explosive[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009,32(2):41-43.
- [10] 金韶华,松全才. 炸药理论[M]. 西安:西北工业大学出版社,2010.

Safety Analysis for Filter Press Process of a DNAN Based Melt-cast Explosive

JIN Dayong^①, WANG Qinhui^①, JIANG Qiuli^①, NIU Guotao^①, NIU Lei^①, CAO Shaoting^①, JIANG Fangfang^②

^①Xi'an Modern Chemical Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

^②Shaanxi Applied Physics-chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710061)

[ABSTRACT] In order to ensure the safety of the filter press process of composite explosive, the risk factors and its classification of process safety were obtained according to analyzing the process engineering safety. By means of experimental test and numerical simulation, the influential factors including intrinsic safety, compatibility, mechanical and thermal stimuli of MCX-D, a kind of DNAN based melt-cast explosive, were analyzed and studied. It found out that the explosive made in the filter press process was safe intrinsically, and the sensitivity of explosive due to ingredient variation and thermal damage increased in a very limited range (improvement of mechanical sensitivity $\leq 40\%$), which met the application demands. The inner temperature increased by 0.3℃ or so in the condition of temperature and press, which indicated the thermal explosion would not happen. The filter press process of DNAN based melt-cast was safe and reliable.

[KEY WORDS] DNAN; melt-cast explosive; filter press process; process safety; mechanical sensitivity; thermal damage

(上接第 15 页)

Synthesis and Performance of a Primary Explosive Resisting High Temperature Named Cadmium Azide

SHENG Dilun, CHEN Likui, ZHU Yahong, YANG Bin

Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710061)

[ABSTRACT] For the demand of resisting high temperature of primary explosives used in initiator at sustained high temperature exposure, coke off environment and oil-gas well exploitation, a new primary explosive cadmium azide (CA) had been synthesized and evaluated. Synthesis techniques of CA have been studied by metathesis reaction. The structure characteristic of CA has been measured by the component analysis and IR spectrum. By the evaluation of its properties such as heat, sensitivity, explosion speed and initiating ability, it is considered that the decomposing temperature of CA (334-370℃) is higher than lead azide, and its blast temperature is up to 417-426℃. The impacting sensitivity of CA is similar to lead azide, but the friction and static sensitivity of CA are lower than those of lead azide. The results show that CA is a primary explosive resisting high temperature, serving as a substitute of lead azide that could be used in military and civil detonators.

[KEY WORDS] energy material; thermostability; primary explosive; cadmium azide; synthesis; performances