

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.04.006

氟橡胶包覆硝酸胍镍及其对雷管撞击感度的影响^{*}

李顺勇

保利久联控股集团九八四四生产分公司(贵州贵阳,550000)

[摘 要] 利用水悬浮法将氟橡胶包覆在硝酸胍镍(NHN)表面制备出了 NHN 造型粉,并将其应用于基础雷管。通过 DSC 研究了 NHN 造型粉的热性能,测试了 NHN 造型粉的机械感度和火焰感度以及工业基础雷管的撞击感度和起爆能力。研究表明:氟橡胶包覆能够提高 NHN 的热稳定性,且热稳定性随着氟橡胶包覆量的增加而提高;NHN 造型粉的机械感度均低于原料 NHN,当氟橡胶包覆量(质量分数)为 9% 时,撞击感度下降幅度明显,可达 142.9%;NHN 造型粉用在基础雷管中做起爆药,可以降低基础雷管的撞击感度并保持其起爆能力。

[关键词] 硝酸胍镍;氟橡胶;包覆;撞击感度

[分类号] TJ45+5

Nickel Hydrazine Nitrate Coated with Fluororubber and Its Effect on Impact Sensitivity of Detonator

LI Shunyong

9844 Production Branch, Poly Union Group Corporation (Guizhou Guiyang, 550000)

[ABSTRACT] Nickel hydrazine nitrate (NHN) molding powder, coating fluororubber on NHN surface, was prepared by water suspension method and applied in basic detonators. Thermal properties of molding powder were measured by DSC. Mechanical sensitivity and flame sensitivity of molding powder, as well as the impact sensitivity and initiation ability of basic detonators were tested. The results show that of NHN coated with fluorinerubber has enhanced thermal stability, which increases with the increasing of the fluorinerubber. Besides, the mechanical sensitivity of NHN molding powder is lower than that of raw NHN, and the impact sensitivity decreases by 142.9% when the mass fraction of fluorinerubber is 9%. Furthermore, NHN molding powder used as the primary explosive in detonator will reduce impact sensitivity and maintain initiation ability of basic detonator.

[KEYWORDS] nickel hydrazine nitrate; fluororubber; coating; impact sensitivity

引言

20 世纪 50 年代,美国和法国相继合成出硝酸胍镍(nickel hydrazine nitrate, NHN)^[1-6],由于受当时条件限制,仅得到了粉末状的细晶体产品,只反映出其良好的火焰感度和很低的机械感度,但是爆炸性能不够理想。1982 年,印度科学家帕蒂(K. C. Patil)教授^[2]提出了合成 NHN 的新方法,改善了 NHN 的爆炸性能,然而化合过程会释放出氢气,存在安全隐患。国内在 70 年代初开始对 NHN 进行研究,经过 20 年发展,南京理工大学朱顺官教授成功研制出了合成简单、生产过程安全和爆炸性能优良的

NHN^[3]。因为 NHN 具有机械感度低、火焰感度高等优点,国内民爆厂家将其用于雷管的起爆药和点火药^[4-6]。但是,也有部分厂家在压 NHN 起爆药的工序出现过爆燃事故,所以降低 NHN 的机械感度、提高其热稳定性对 NHN 的安全使用具有重要意义。

近些年,各国科技人员对含能材料降感都表现出了极大的热情,不少学者利用水悬浮法成功地对 RDX、HMX 和 CL-20 进行了改性降感^[7-10]。本研究中,采用水悬浮法将氟橡胶包覆在 NHN 表面制备出 NHN 造型粉,并将其应用于工业雷管,然后通过 DSC 分析了 NHN 造型粉的热性能,研究了 NHN 造型粉的机械感度和火焰感度,最后测试了工业基础雷管的撞击感度和起爆能力。

^{*} 收稿日期:2019-01-28
第一作者:李顺勇(1981-),男,工程师,主要从事雷管的生产安全研究。E-mail:6870469844@qq.com

1 实验

1.1 实验原材料

硝酸胥镍(NHN),贵州久联民用爆破器材发展股份有限公司,纯度 99.2%,堆积密度 0.86 g/cm³,平均粒径为 4.81 μm,粒度分布如图 1 所示;氟橡胶 FKM-2611,数均相对分子量30 000~50 000,贝赛勒化学技术(上海)有限公司;丙酮,分析纯,上海实验试剂有限公司;去离子水,超级纯,上海实验试剂有限公司;石墨黑索今(底部药),粒径 100~150 μm,甘肃银光化学集团有限公司;紫胶黑索今(松装药),粒径 125~170 μm,甘肃银光化学集团有限公司;雷管壳,发蓝管,∅6.8 mm,河北沧州金迈股份有限公司。

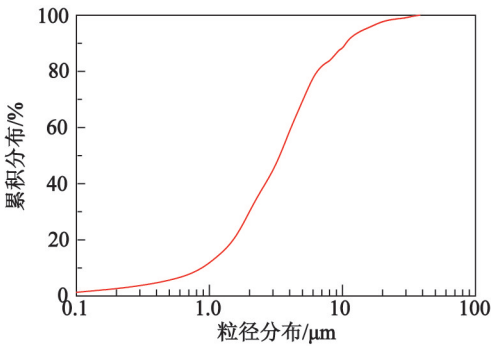


图 1 NHN 的粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of NHN

1.2 NHN 造型粉的制备

采用高分子水悬浮造粒的方法将氟橡胶包覆在 NHN 表面,将被包覆后的 NHN 称之为 NHN 造型粉,基础配方如表 1 所示。

先将氟橡胶与丙酮按照质量比 1:9 配制成黏结剂溶液,然后根据表 1 配方准确计算总质量为 100 g 的 1[#]NHN 造型粉所需的 NHN 和黏结剂溶液,再在 400 mL 的造粒容器中投入 130 mL 的水、97 g 工业 NHN,开始搅拌,水浴加热,升温至(55±1)℃,随后滴加 30 g 的氟橡胶丙酮溶液。加料过程维

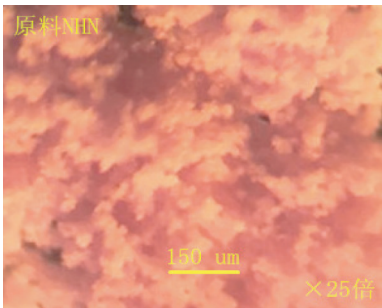
表 1 NHN 造型粉配方(质量分数)

Tab.1 Formula of NHN molding powder(maas fraction)

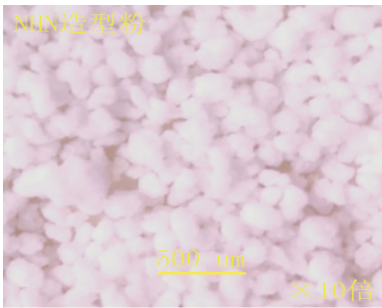
样品	NHN	%
	氟橡胶	
1 [#]	97	3
2 [#]	94	6
3 [#]	91	9

持容器内温度为(55±1)℃。加料完毕后,保持温度在 50~55℃范围内,保温大约 10 min 后降温至 45℃以下,出料,抽滤,干燥,即得 NHN 造型粉。

2[#]和 3[#]NHN 造型粉样品也按同样的方法制备,原料 NHN 及 NHN 造型粉在江南 XTL-1 型体视显微镜下的微观结构如图 2。



(a)原料 NHN



(b)NHN 造型粉

图 2 原料 NHN 及 NHN 造型粉微观结构

Fig.2 Micrographs of raw NHN and NHN molding powder

1.3 以 NHN 造型粉为起爆药的基础雷管装配

具体基础雷管装配参数如表 2 所示。采用四装两压的方法装配以 NHN 造型粉为起爆药的基础雷管。首先,往长 68 mm、直径 6.8 mm 的雷管壳中装

表 2 基础雷管装配参数

Tab.2 Assembly parameters of foundation detonator

基础雷管	底部药		松装药		起爆药	
	种类	质量/g	种类	质量/g	种类	质量/g
雷管-NHN	石墨黑索今	0.56	紫胶黑索今	0.25	NHN	0.32
雷管-1 [#]	石墨黑索今	0.56	紫胶黑索今	0.25	1 [#] 造型粉	0.32
雷管-2 [#]	石墨黑索今	0.56	紫胶黑索今	0.25	2 [#] 造型粉	0.32
雷管-3 [#]	石墨黑索今	0.56	紫胶黑索今	0.25	3 [#] 造型粉	0.32

入底部药,用表压为 10 MPa 的压力压实底部药;然后,依次装入松装药和起爆药;最后,装入加强帽,用表压为 1.5 MPa 的压力压合后,便得到压合高度为 31 ~ 32 mm 的基础雷管。

2 结果与分析

2.1 氟橡胶对 NHN 造型粉热安全性的影响

采用 DSC823e 差示扫描量热仪对 NHN 原料和 NHN 造型粉进行热分解测试,DSC 热分析温度范围分别为 50 ~ 550 ℃,升温速率均为 2 ℃/min,氮气气氛。实验结果如图 3。

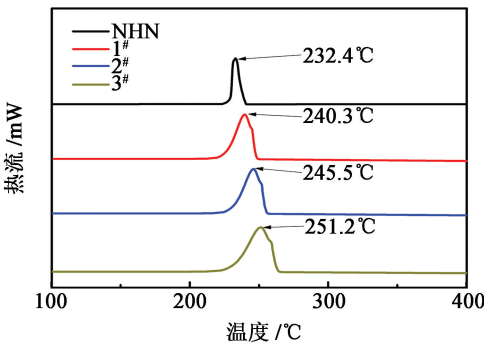


图3 NHN 和 NHN 造型粉的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of NHN and NHN molding powder

图 3 结果表明,NHN 及 NHN 造型粉在加热过程中只有一个分解放热效应。NHN 的分解放热峰温为 232.4 ℃,而 3 个包覆样品的放热峰较原料均有所提高,其中 3# 造型粉的峰温为 251.2 ℃,较原料提高了 18.8 ℃。这可能是因为加热过程中,包覆在 NHN 外面的氟橡胶吸热,从而比原料能吸收更多的热量,导致放热峰温提高。随着氟橡胶包覆量的提高,造型粉的放热峰温也逐步增大。这是因为氟橡胶含量越高,所吸收的热量也越多,所以造型粉的放热峰温会向右移动。DSC 实验结果表明,氟橡胶包覆 NHN 形成的造型粉热稳定性高于 NHN。

2.2 氟橡胶对 NHN 造型粉机械感度的影响

根据 WJ/T 9038.1—2004 标准,使用 CFY-1 型机械撞击感度仪测试 NHN 及 NHN 造型粉的撞击感度,落锤质量为 0.80 kg,药量为 20 mg。将试样用 40 MPa 的压力压入 7.62 mm 火帽壳中,采用升降法测试其 50% 发火的落高。根据 WJ/T 9038.2—2004 标准,使用 MGY-1 型摆式摩擦感度仪测试 NHN 及 NHN 造型粉的摩擦感度,落锤质量为 1.50 kg,摆角 70°,表压 1.23 MPa,药量为 20 mg,测试其发火百分数。室温 25 ℃,相对湿度 63%。50% 发火落高 H_{50} (特征落高)与发火百分数 P 如图 4 所示。

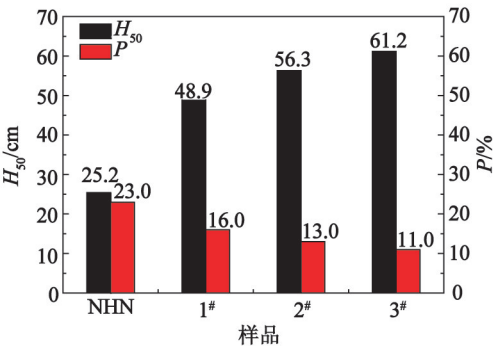


图4 NHN 及 NHN 造型粉的撞击感度与摩擦感度

Fig. 4 Impact and friction sensitivities of NHN and NHN molding powder

观察图 4 可知,NHN 的特征落高为 25.2 cm,NHN 造型粉的特征落高 H_{50} 较原料 NHN 均有所升高,最大的特征落高甚至是原料的 2.4 倍,说明 NHN 被氟橡胶包覆后撞击感度下降明显,下降了 142.9%。NHN 的发火百分数为 23%,氟橡胶包覆的 NHN 发火百分数 P 都比 NHN 低,最大下降 12%,说明氟橡胶包覆能显著降低 NHN 的摩擦感度。

这与 4 方面因素有关:

1) 氟橡胶的力学性能较好,当落锤撞击在造型粉颗粒表面时,氟橡胶先塑性变形,缓解了内部 NHN 晶体表面的应力,降低了应力集中,进而减小了热点形成的概率,起到缓冲和保护作用;

2) 氟橡胶包覆在 NHN 表面,覆盖了 NHN 晶体表面的一些棱角和缺陷,减少了这些棱角和缺陷的直接摩擦与碰撞,从而降低了产生热点的概率,形成较好的润滑作用;

3) 外部力量作用在 NHN 造型粉上时,NHN 造型粉颗粒之间会相互碰撞与摩擦,产生热量直至形成热点,而 NHN 晶体表面的氟橡胶会首先吸收这些热量,降低 NHN 的升温速度,阻止 NHN 的分解反应,因此降低了热点的形成概率;

4) 由 DSC 曲线可知,NHN 造型粉的热分解峰温比 NHN 高,意味着形成热点所需的温度更高,这就导致原来处于临界状态的热点不能再被引燃,由此降低了热点的数量,宏观表现为机械感度的下降。

进一步研究图 4 还可以发现,随着氟橡胶包覆量的升高,NHN 造型粉的特征落高 H_{50} 逐渐升高,撞击感度降低;发火百分数 P 逐渐降低,摩擦感度降低。NHN 造型粉撞击感度的降低主要考察氟橡胶塑性变形引起的缓冲和保护作用,而摩擦感度的降低则是依靠氟橡胶快速吸收热量的能力。显然,氟橡胶含量越高,其塑性越好,吸收热量的效率也越

高,因此引起造型粉的机械感度越低。

综上所述,采用氟橡胶包覆 NHN 能显著降低 NHN 的机械感度,可以提高 NHN 在雷管生产过程中的运输和压装安全性。

2.3 氟橡胶对 NHN 造型粉的火焰感度影响

根据 WJ1872—1989 标准,以 40 MPa 压力制样,药量为 20 mg,然后用标准黑药柱点火(加导管),用升降法测试其 50% 的发火高度。表征火焰感度的 H'_{50} 结果如表 3 所示。

表 3 NHN 及 NHN 造型粉的火焰感度

Tab.3 Flame sensitivities of NHN and NHN molding powder				
样品	NHN	1#	2#	3#
H'_{50}/cm	71.5	66.8	63.2	61.6

分析表 3 可知,NHN 经氟橡胶包覆后,50% 发火高度均比原料 NHN 低,说明氟橡胶包覆可以降低 NHN 的火焰感度。随着氟橡胶包覆量的增加,NHN 造型粉的 50% 发火高度逐渐降低,火焰感度也就逐渐降低。热分析结果表明,随着氟橡胶包覆量的增加,其热分解峰温升高,也就是说需要更高的温度才能使 NHN 造型粉分解或者燃烧。然而,标准黑火药柱燃烧时的温度场是离燃烧界面越远,温度越低,所以要获得更高的温度就必须离燃烧面更近,也就使发火高度越低,所以火焰感度降低。虽然 3# 样品的火焰感度比 NHN 下降了 14.0%,但是 61.6 cm 的 50% 发火高度依然不会对基础雷管的发火可靠性产生明显影响,可以满足工业雷管的使用需求。

2.4 NHN 造型粉对基础雷管撞击感和起爆能力的影响

分析了氟橡胶包覆 NHN 的造型粉热性能、机械感度和火焰感度之后,还进一步对 NHN 及 NHN 造型粉作为起爆药装配的基础雷管进行了研究。考察了氟橡胶包覆 NHN 对基础雷管撞击感和起爆能力的影响规律。

基础雷管撞击感度参照 WJ/T 9074—2012 标准,落锤质量为 2.0 kg,撞击基础雷管起爆药装药部位,测试 30 发基础雷管,采用升降法计算其 50% 发火落高;基础雷管起爆能力参照 GB/T 13226 方法测定,基础雷管竖直放置在铅板中心位置上,铅板厚度为 5 mm,以 20 发基础雷管铅板穿孔孔径平均值表示其起爆能力。穿孔铅板图片如图 5(每组选 5 块代表性炸穿铅板),特征落高 H'_{50} 和铅板的穿孔直径 D 如表 4 所示。

分析表 4,NHN 被氟橡胶包覆后,基础雷管的特



图 5 铅板穿孔实物

Fig.5 Picture of lead perforation

表 4 不同基础雷管的撞击感和起爆能力

Tab.4 Impact sensitivity and initiation ability of different foundation detonators				
雷管样品	雷管-NHN	雷管-1#	雷管-2#	雷管-3#
H'_{50}/cm	142.51	165.39	168.73	172.70
D/mm	11.3	11.0	11.4	11.1

征落高 H'_{50} 明显增大,且随着氟橡胶含量的增加呈现出增大趋势,表明氟橡胶包覆 NHN 可以降低基础雷管的撞击感度,且氟橡胶含量越高,基础雷管的撞击感度越低,当氟橡胶包覆量(质量分数)为 9% 时,基础雷管的撞击感度降低 21.2%。基础雷管起爆药位置的撞击感度主要与管壳、加强帽和起爆药本身机械感度有关,在管壳和加强帽相同的情况下,其撞击感度主要取决于起爆药的机械感度。通过前面 NHN 及 NHN 造型粉的机械感度分析可知,起爆药机械感度从高到低的顺序为 NHN、1#、2#、3#,所以用它们装配的基础雷管撞击感度高低顺序也应该一致,与氟橡胶含量越高,基础雷管撞击感度越低的结论吻合。

但是,进一步对比表 4 和图 4 可以发现,基础雷管的撞击感度下降幅度(21.2%)与 NHN 及 NHN 造型粉的撞击感度下降幅度(142.9%)相差较大,这是因为起爆药位置的管壳与加强帽吸收了大部分的撞击能量,所以起爆药对雷管的撞击感度影响较小,因此,使用 NHN 造型粉的基础雷管撞击感度下降幅度较小。

观察表 4 还可以发现,使用 NHN 或者 NHN 造型粉做起爆药对基础雷管的铅板穿孔直径影响不明显,这反映出氟橡胶包覆 NHN 对基础雷管的起爆能力影响甚微。起爆药的主要功能是完成燃烧转爆轰(deflagrecton to detonation transition,DDT)过程,并引爆松装药,所以雷管的铅板穿孔直径主要受底部药和松装药药量的影响,实验中的基础雷管里底部药和松装药药量相同,压药参数一致,密度基本没变

化,因此起爆能力也基本一致。此外,氟橡胶占 NHN 造型粉的比重较低,而且本身含能,可以参与 DDT 过程,因此对能量输出影响不大,导致基础雷管整个爆炸过程能量输出基本不变,所以起爆能力也就没有明显变化。

综上所述可知,氟橡胶包覆 NHN 后形成的造型粉用在基础雷管中做起爆药,可以在保持基础雷管起爆能力基本不变的情况下,降低基础雷管的撞击感度。

3 结论

通过水悬浮法将氟橡胶包覆在 NHN 表面,制备出了 NHN 造型粉。研究了 NHN 造型粉的热性能、机械感和火焰感度,考察了 NHN 被氟橡胶包覆后对工业基础雷管的撞击感度和起爆能力的影响规律,得出以下结论:

- 1)氟橡胶包覆 NHN 形成的 NHN 造型粉热稳定性高于 NHN,且热稳定性随着氟橡胶包覆量的增加而提高。
- 2)氟橡胶包覆 NHN 能显著降低 NHN 的机械感度。当氟橡胶包覆量(质量分数)为 9% 时,撞击感度下降幅度可达 142.9%。
- 3)NHN 造型粉的火焰感度比原始 NHN 低,但是可以满足工业雷管的使用需求。
- 4)氟橡胶包覆 NHN 后形成的 NHN 造型粉用在基础雷管中做起爆药,可以在保持基础雷管起爆能力基本不变的情况下,降低基础雷管的撞击感度。

参 考 文 献

[1] 艾鲁群. 国外火工品手册(药剂和试验)[G]. 北京: 国家机械工业委员会兵器标准化研究所, 1988: 90-93.

[2] PATIL K, NESAMANI C, PAI VERNEKER V R. Synthesis and characterisation of metal hydrazine nitrate, azide and perchlorate complexes [J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2006, 12(4): 383-395.

[3] ZHU S G, WU Y C, ZHANG W Y, et al. Evaluation of

a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997,22(6): 317-320.

[4] 王军. 硝酸胍镍起爆药扩大应用[D]. 南京:南京理工大学,2008.

[5] 杜伟兰,彭文林,聂祥进,等. 以硝酸胍镍为基药的电点火头的制备及性能[J]. 爆破器材,2016,45(5):35-38.

DU W L, PENG W L, NIE X J, et al. Preparation and properties of a new electric fusehead based on nickel hydrazine nitrate [J]. Explosive Mate-rials, 2016, 45(5): 35-38.

[6] 伍朝胜,何长见. 硝酸胍镍含量测定方法探讨[J]. 爆破器材, 2009, 38(1): 26-27.

WU C S, HE C J. The discussion on the measurement of nickel hydrazine nitrate content [J]. Explosive Materials, 2009, 38(1): 26-27.

[7] 乔羽,刘杰,肖磊,等. 纳米 RDX 基 PBX 混合炸药的热分解特性和感度研究[J]. 爆破器材,2016,45(3):17-21.

QIAO Y, LIU J, XIAO L, et al. Study on thermal decomposition characteristics and sensitivities of nano-RDX based PBX[J]. Explosive Materials, 2016, 45(3): 17-21.

[8] 吴娜娜,鲁志艳,金韶华,等. 水悬浮法制备 NTO/HMX 基 PBX [J]. 现代化工,2016,36(3): 75-78.

WU N N, LU Z Y, JIN S H, et al. Preparation of NTO/HMX based PBX by water slurry method [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(3): 75-78.

[9] 陈健,王晶禹,王保国,等. 水悬浮法制备 ε-HNIW 基传爆药的工艺研究[J]. 火炸药学报,2009,32(2):28-31.

CHEN J, WANG J Y, WANG B G, et al. Study on preparation process of ε-HNIW booster explosive by water slurry method [J]. Chinese Journal of Explosive and Propellants,2009, 32(2): 28-31.

[10] 王晶禹,高康,徐文峥,等. 硬脂酸钙对 CL-20/Estane 复合粒子性能的影响[J]. 火炸药学报,2015,38(4): 22-26.

WANG J Y, GAO K, XU W Z, et al. Effect of calcium stearate on the characteristics of CL-20/Estane composite particles [J]. Chinese Journal of Explosive and Propellants,2015, 38(4): 22-26.