

文章编号: 1003-1480 (2021) 02-0037-04

几种起爆药的耐高温性能对比研究

刘丽娟, 刘斌

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安, 710061)

摘要: 为了对比研究叠氮化银(SA)、斯蒂芬酸铅(LTNR)、高氯酸五氨基四唑二银(DATP)在200℃下的耐高温性能,以200℃为温度点,24h、50h、72h、100h为时间节点设计高温贮存试验。收集高温试验样品,采用差示扫描量热法测试高温样品的热性能,采用X射线衍射测试高温样品的晶体结构,并对比分析高温试验前后样品的性能。结果表明,LTNR仅能够在200℃高温箱内连续放置24h不发生分解,SA和DATP能够在200℃高温箱内连续放置100h保持性能稳定。

关键词: 起爆药; 叠氮化银; 斯蒂芬酸铅; 高氯酸五氨基四唑二银; 热稳定性

中图分类号: TQ563 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.010

Study on High Temperature Resistance Performance of Some Kinds of Primary Explosives

LIU Li-juan, LIU Bin

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

Abstract: In order to study the high temperature resistance property of SA, LTNR and DATP under 200℃, adopting 200℃ as the temperature points, 24h, 50h, 72h and 100h as the time nodes, the high temperature storage tests were carried out. The thermal performance and the crystal structure information of the samples before and after the high temperature storage tests were obtained by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction, and the properties of samples before and after high temperature test were compared. All the test results show that LTNR can remain its intrinsic quality after being put in the ovens of 200℃ for continuous 24 hours, and SA, DATP can keep stable performances below 200℃ within 100 hours.

Key words: Primary explosive; Silver azide; LTNR; DATP; Thermal stability

起爆物物理和化学性能的稳定性对武器系统和航空航天类火工装置在严苛作用环境下可靠作用有至关重要的影响^[1-2]。叠氮类起爆药、硝基酚类起爆药和四唑类起爆药^[3-5]等是目前较为常用的起爆药。其中叠氮类化合物由于叠氮根(N_3^-)与金属离子配位后可以形成一维、二维及三维的含能配合物,使得叠氮类化合物具有独特的稳定性。四唑环是目前研究的所有氮杂环中氮含量最高的含能物,由于富氮杂环化合物的键长和键角的平均化更接近五元环的理论键角

108°,并且四唑环中氮原子的孤电子对参与共轭,增加了整个分子的芳香性,形成了类似于苯环的大 π 键共轭结构,使得分子具有较好的稳定性。硝基苯酚类起爆药由于本身含有苯环结构,因此分子也具有较好的稳定性。

本研究选取了叠氮类起爆药叠氮化银(SA)^[6-7]、硝基酚类起爆药斯蒂芬酸铅(LTNR)、四唑类起爆药高氯酸五氨基四唑二银(DATP)^[8-9],通过200℃高温贮存试验进行起爆药耐高温性能研究,为起爆药在

收稿日期: 2020-12-06

作者简介: 刘丽娟(1986-),女,工程师,主要从事单元火工品研究。

武器系统及航空航天领域的应用提供参考。

1 试验

1.1 药剂和仪器

药剂: LTNR、DATP、SA, 陕西应用物理化学研究所。

主要仪器: 日本 KEYENCE VHX-100 数码视频显微镜; 美国 TA 公司 Q1000 型 DSC 分析仪 (N_2 气氛, 流速为 $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 德国布鲁克公司 D8 advance X 射线衍射仪扫描范围 $10\sim 65^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° 。

1.2 试验方法

本次试验收集了在 200°C 高温箱内放置 24h、50h、72h、100h 时长的 LTNR、DATP、SA 高温样品, 采用差示扫描量热法测试高温样品的热性能, 采用 X 射线衍射测试高温样品的晶体结构, 根据高温样品热性能和晶体结构变化的测试结果, 来评估各类起爆药的耐高温性能。

2 结果与讨论

2.1 LTNR 在 200°C 下的耐高温性能

未经高温试验的 LTNR 样品的 DSC 测试结果如图 1 所示。由图 1 中可见, LTNR 分解温度为 293.40°C , 但是其在 155.62°C 左右时有 1 个明显的吸热脱水峰。

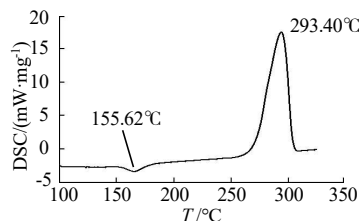


图 1 未经高温试验的 LTNR 的 DSC 图
Fig.1 DSC thermogram of LTNR before high temperature test

$200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 高温试验前后 LTNR 样品的晶体形貌对比如图 2 所示。根据图 2 可以看出, LTNR 在经过高温存储后, 出现晶粒碎裂的现象。

图 3 为在 $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 、 $200^\circ\text{C}/50\text{h}$ 条件下收集的高温 LTNR 样品的 DSC 图, 从图 3 中可以看出, 在 $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 高温试验后 LTNR 样品的热分解过程与未

经高温试验时基本一致, 主要的分解过程为在 290°C 左右出现的分解峰, 只是经过高温试验后的 LTNR 样品在 160°C 附近的吸热脱水峰消失。在 200°C 条件下, 当存储时间增加到 50h 时, DSC 图中显示 LTNR 样品没有热分解现象。

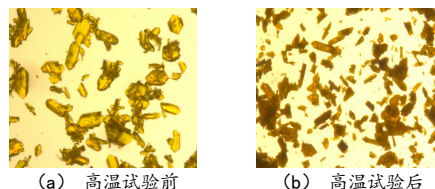


图 2 $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 高温试验前后 LTNR 样品的晶体形貌对比
Fig.2 Appearance photos of LTNR samples before and after high temperature test at 200°C for 24h

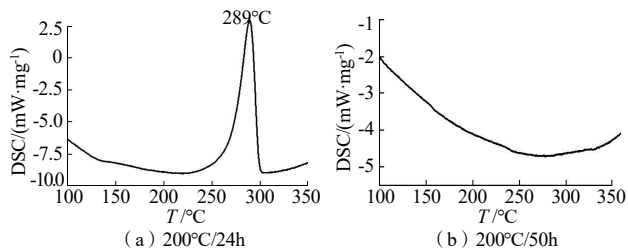


图 3 LTNR 在 200°C 存储 24h、50h 后的 DSC 图
Fig.3 DSC thermograms of LTNR samples stored under 200°C for 24h and 50h

图 4 为 $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 、 $200^\circ\text{C}/50\text{h}$ LTNR 高温样品的 XRD 图谱, 由图 4 可以看出 $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 高温 LTNR 样品与未经高温存储 LTNR 样品的 XRD 衍射图谱一致, 2θ 在 $0\sim 30^\circ$ 和 $45\sim 60^\circ$ 范围内都存在衍射峰, 结合 DSC 的测试结果, 说明在 $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ 试验条件下, LTNR 能够保持性能稳定。根据图 4 中 XRD 图谱还可以看出, $200^\circ\text{C}/50\text{h}$ 高温 LTNR 样品未表现出晶态, 结合 DSC 测试结果, 说明在 $200^\circ\text{C}/50\text{h}$ 条件下, LTNR 已经完全分解。以上结果表明, LTNR 能够在 200°C 下保持性能稳定 24h, 超过 50h 时, LTNR 分解失效。

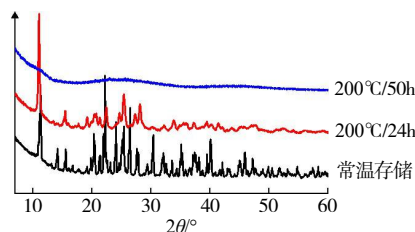


图 4 LTNR 在 200°C 存储 24h、50h 后的 XRD 图谱
Fig.4 X-ray diffraction patterns of LTNR samples stored under 200°C for 24h and 50h

2.2 DATP 在 200°C 下的耐高温性能

未经高温试验的 DATP 样品的晶体形貌如图 5 所示, DSC 如图 6 所示。从图 6 可以看出, DATP 的热

分解主要表现为2个连续的放热过程，放热峰值分别为321℃和349℃，整个放热过程的外延起始温度在300℃左右，根据放热过程可以看出，DATP放热分解温度较高，说明其耐温性能较好。

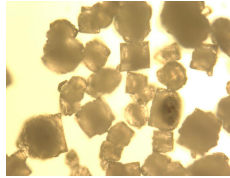


图5 未经高温试验的DATP样品的晶体形貌照片
Fig.5 Appearance photo of DATP samples before high temperature test

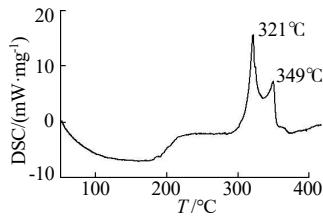


图6 未经高温试验的DATP的DSC图
Fig.6 DSC thermogram of DATP sample before high temperature test

在200℃存储50 h、72 h、100 h后 DATP 样品的 DSC 测试结果如图7所示。根据测试结果可知，高温 DATP 样品与未经过高温存储的 DATP 样品的分解过程相同，放热过程的外延起始温度均在300℃附近，且均表现为2个连续的放热过程，第1个放热峰的位置均在320℃左右，第2个放热峰的位置在355℃左右。这说明在200℃下100h内高温存储的 DATP 样品的分解放热过程与未经高温存储的 DATP 是相同的。

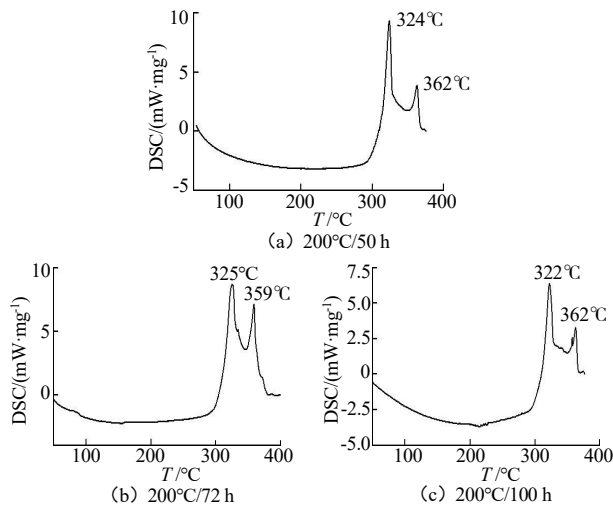


图7 在200℃存储50h、72h、100h后 DATP 样品 DSC 图
Fig.7 DSC thermograms of DATP samples stored under 200°C for 50h, 72h, 100h

图8为未经高温试验的DATP样品与200℃/50 h、

200℃/100 h 高温试验后 DATP 样品的 XRD 图谱。

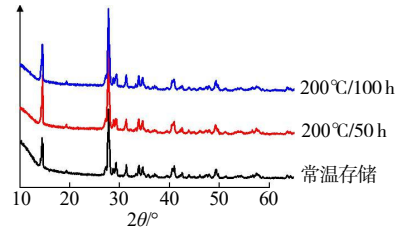


图8 DATP 样品在200℃存储50h、100h后的XRD图谱
Fig.8 X-ray diffraction patterns of DATP samples stored under 200°C for 50h and 100h

从图8中可以看出高温试验前后 DATP 样品的 XRD 图谱一致，说明200℃/100 h高温存储前后 DATP 的晶体结构未发生任何改变。结合 DSC 与 XRD 的测试结果，可以确定在200℃高温箱内连续放置100h后，DATP能够保持性能稳定。

2.3 SA 在 200℃ 下的耐高温性能

刘丽娟等^[10]曾对 SA 在 180℃、220℃、250℃ 下的耐高温性能进行过研究，根据 DSC 测试结果，SA 的热分解温度在 356℃ 左右，在 308℃ 左右存在吸热熔融现象。

SA 在 200℃ 下存储 24h、50h、72h、100h，试验后收集的样品 DSC 测试结果如图9所示。从测试结果可以观察到 200℃ 高温存储试验后样品的分解过程均表现为在 309℃ 附近出现吸热熔融峰，以及在 350℃ 附近发生放热分解反应。

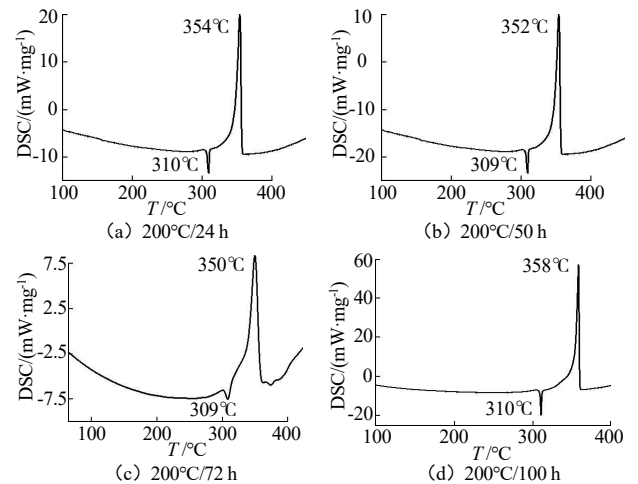


图9 SA 在 200℃ 存储 24h、50h、72h、100h 后的 DSC 图
Fig.9 DSC thermograms of SA samples stored under 200°C for 24h, 50h, 70h, 100h

称量在 200℃/24h、200℃/50h、200℃/72h、200℃/100h 高温试验后 SA 样品的质量，并与高温试验前 SA 样品的质量进行了对比，数据如表1所示。

表1 SA在高温存储前后样品的质量对比
Tab.1 The weight of SA samples before and after high temperature storage test

样品名称	$m_{\text{试验前}}/\text{mg}$	$m_{\text{试验后}}/\text{mg}$
200℃/24h 样品	326	324
200℃/50h 样品	345	343
200℃/72h 样品	337	334
200℃/100h 样品	361	359

从表1可以看出,除去处理高温样品时发生的样品损失,SA经过高温存储后,样品质量几乎不发生变化,这说明SA在200℃下持续存储100h后不会发生任何分解反应。

3 结论

通过将LTNR、DATP、SA在200℃分别存储24h、50h、72h、100h,对比分析试验前后LTNR、DATP、SA的DSC、XRD和质量变化等测试结果,可知LTNR仅能够在200℃高温箱连续放置24h内保持性能稳定,SA、DATP在200℃高温箱内连续放置100h后仍保持性能稳定,样品晶体结构、质量几乎不发生变化,说明SA、DATP的耐高温性能更优。

参考文献:

[1] 叶耀坤,丁锋,严楠,等.火药物理性能随温度变化的连续测试方法研究[J].火工品,2014(1):38-41.
[2] Shadravan A, Amani M. HPHT 101-what every engineer or geoscientist should know about high pressure high temperature

wells[C]/SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition.Society of Petroleum Engineers,2012.

- [3] Fedoroff B T, Aaronson H A, Reese E F, et al.. Encyclopedia of explosives and related items[R]. Picatinny Arsenal, 1 960-1 983.
[4] Bates L R, Jenkins J M. Search for new detonator[C]// Proceedings of the International Conference on Research in Primary Explosives. England, 1975.
[5] Matushin Y N, Lebedev V P. Thermochemical properties of mononitroderivatives of azoles and oxadiazoles[C]// Proceedings of 28th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 1997.
[6] Millar R W. Lead-free initiator materials for small electro-explosive devices for medium caliber munitions[R]. QinetiQ/FST/CR032702/1.1, 2003.
[7] Taylor C A, Rinckenbach W H. Sensitivities of detonating compounds to frictional impact, impact, and heat[J]. Journal of the Franklin Institute, 1972, 204(3): 369-376.
[8] Rittenhouse C T. Di-silver aminotetrazole perchlorate[P]. US: 3 663 553, 1972-05-16.
[9] Liu Lijuan, Sheng Dilun, Zhu Yahong, et al. Thermostable performance research of disilver 5-amino-1H-tetrazolium perchlorate[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2016, 25(1): 196-202.
[10] 刘丽娟,盛涤纶,朱雅红,等.叠氮化银的高温性能研究[J].火工品,2018(3):27-31.