

文章编号: 1003-1480 (2022) 02-0059-04

# 5-硝胺基四唑钡起爆药的制备与性能研究

倪德彬<sup>1</sup>, 彭加斌<sup>2</sup>, 刘江<sup>1</sup>, 于国强<sup>1</sup>, 刘兴利<sup>1</sup>

(1. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安, 710061; 2. 西安物华巨能爆破器材有限责任公司, 陕西 西安, 710061)

**摘要:** 以5-硝胺基四唑和氢氧化钡为原料, 合成了二水合5-硝胺基四唑钡 ( $\text{Ba}(\text{NAT})(\text{H}_2\text{O})_2$ ), 经过高温除水, 获得  $\text{Ba}(\text{NAT})$  无水产物, 对该化合物的结构、热分解性能进行表征分析, 并对其感度性能、5s 爆发点、比容、爆热、起爆性能进行测试。结果表明: 与常见起爆药相比,  $\text{Ba}(\text{NAT})$  具有极强的热稳定性, 其对撞击、摩擦、火焰和静电均钝感, 且能够起爆耐高温炸药 HNS, 可以作为耐高温起爆药应用于航空、航天、油田开采等领域。

**关键词:** 起爆药; 5-硝胺基四唑钡; 高温除水; 感度; 耐高温

中图分类号: TQ563 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.02.013

## Synthesis and Characterization of Barium 5-Nitriminotetrazolate Primary Explosive

NI De-bin<sup>1</sup>, PENG Jia-bin<sup>2</sup>, LIU Jiang<sup>1</sup>, YU Guo-qiang<sup>1</sup>, LIU Xing-li<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061; 2. Xi'an Wuhua Juneng Blasting Materials Company, Xi'an, 710061)

**Abstract:** The barium 5-nitriminotetrazolate dihydrate ( $\text{Ba}(\text{NAT})(\text{H}_2\text{O})_2$ ) was synthesized using 5-nitriminotetrazolate and barium hydroxide as raw material, then the primary explosive barium 5-nitriminotetrazolate ( $\text{Ba}(\text{NAT})$ ) was obtained by dehydrating the two molecular waters of  $\text{Ba}(\text{NAT})(\text{H}_2\text{O})_2$  under high temperature. The structure and thermal decomposition property were characterized and analyzed, and the sensitivity properties, 5s explosion point, specific volume, explosion heat and initiation performance of  $\text{Ba}(\text{NAT})$  were tested. Compared with common primary explosives,  $\text{BA}(\text{NAT})$  has better thermal stability, it is insensitive to impact, friction, flame and static electricity, and can detonate the high temperature resistant explosive HNS, which show it can be used as high temperature resistant primary explosive in aviation, aerospace, oilfield exploitation and other fields.

**Key words:** Primary explosive; Barium 5-nitriminotetrazolate; High temperature dehydration; Sensitivity; High temperature resistance

随着现代战场环境的变化, 武器装备有时需要在极端高温环境下运输、储存和工作, 因而对所用起爆药的耐温性能提出了更高要求<sup>[1-3]</sup>。国内外开展了许多耐高温起爆药的研究, 包括 5-硝胺基四唑钙<sup>[4-6]</sup>、5-硝基四唑亚铜 (DBX-1)<sup>[7-9]</sup>、叠氮化银 (SA)<sup>[10]</sup>、叠氮化镉 (CA)<sup>[11]</sup>、高氯酸盐共晶化合物 (SY)<sup>[12]</sup>

等新型起爆药, 并对常见的斯蒂芬酸铅 (LTNR) 和 CMC 叠氮化铅 (LA) 的耐温性能做了研究。研究报告 CMC 叠氮化铅、碱式斯蒂芬酸铅 (B-LTNR) 在 165 ~ 180°C 高温条件下可以安全、可靠地工作; LA 的性能在 200°C 下可以保持稳定 6h, 在 260°C 能够保持稳定 1h<sup>[13]</sup>; CA 的热性能优于 LA, 其性能在 250°C

收稿日期: 2021-09-28

作者简介: 倪德彬 (1987-), 男, 高级工程师, 从事新型火工药剂研究。

能够保持稳定 2h<sup>[11]</sup>; SA 能够在 180°C 高温箱内连续放置 100h 后不发生分解, 在 220°C 下贮存 100h 和 250°C 下贮存 30h 后性能保持稳定<sup>[10]</sup>。然而, 上述起爆药均未能够在 250°C 下保持性能稳定超过 100h。2018 年德国 DynaEnergetics 公司报道了 5-硝基亚氨基四唑钡 (BAX) 作为耐高温起爆药应用到射孔弹中, 该起爆药能够在 200°C 下保持性能 500h, 在 250°C 下保持性能 170h, 在 300°C 下保持性能 1h, 具有很好的长期耐高温性能<sup>[14]</sup>。

目前, 国内尚没有针对 5-硝氨基四唑钡 (Ba(NAT)) 起爆药的研究报道, 本文参照文献[15]的方法制备了 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 并在高温条件下进行脱水处理, 获得了 Ba(NAT)起爆药, 测定了 Ba(NAT)起爆药的感度、爆热、比容和起爆特性等关键性能参数。

## 1 试验部分

### 1.1 试验方法与仪器

主要试剂: 5-硝胺基四唑, 自制; 氢氧化钡, 国药集团化学有限公司; 无水乙醇, 西安化学试剂厂; 去离子水, 自制。

主要仪器: 国华 HJ-3 型恒温磁力搅拌器, 常州国华电器有限公司; SHB-III 型循环水泵, 巩义予华仪器有限公司; DU-80L 型高温烘箱, 金坛市华城实验仪器厂; 热重分析仪, TGA/SDTA851, 瑞士梅特勒-托利多公司; 差示扫描量热仪 (DSC), 204F1, 德国耐驰公司; 扫描电子显微镜, VEGA TS5136XM 型, 捷克; 元素分析仪, Vario EL-III 型, 德国; 傅立叶红外光谱仪, Magna 760 型, 美国。

### 1.2 Ba(NAT)起爆药的制备

Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 合成过程<sup>[15]</sup>如图 1 所示。

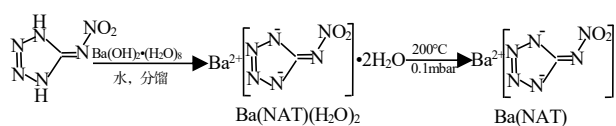


图 1 Ba(NAT)的合成路线示意图  
Fig.1 The synthesis routes of Ba(NAT)

将氢氧化钡 (3.15g, 10mmol)、5-硝基四唑 (1.30g,

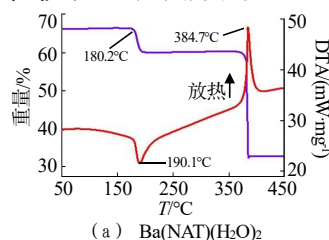
10mmol) 加入到圆底烧瓶中, 加入去离子水 (200mL), 在 70 °C 条件下搅拌 1h。待反应冷却至室温后, 过滤得到白色固体粉末, 水洗 (100mL), 乙醇洗 (50mL), 将固体在 60°C 烘干, 得到 4.1g 白色粉末, 产率为 89.5%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600MHz): δ=3.35 (s, H<sub>2</sub>O) <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600MHz): δ=164.7; 元素分析 (w/%): BaCH<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, 理论值 C 3.98, H 1.34, N 27.88; 实测值: C 4.14, H 1.39, N 27.63; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3 443, 3 196, 1 652, 1 445, 1 380, 1 353, 1 300, 1 134, 1 101, 1 071, 884, 775, 697。

由于 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 化合物的晶体结构中含有 2 个配位水分子, 文献[15]显示其不具备起爆药特性, 与 5-硝胺基四唑钙五水合物具有相似的特性<sup>[4]</sup>。本研究借鉴 5-硝胺基四唑钙起爆药制备经验, 将 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 在 200 °C 下干燥 4h, 获得具有爆炸性的产物 Ba(NAT)。

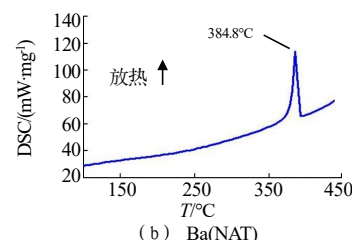
## 2 结果与讨论部分

### 2.1 Ba(NAT)的热性能

采用 TG-DTA 测试了 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的热分解行为, 实验温度为室温至 500°C, 升温速率为 10°C·min<sup>-1</sup>, 在氮气保护下, 氮气流量为 20mL·min<sup>-1</sup>, 测试样品 TG-DTA 曲线如图 2 (a) 所示。



(a) Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>



(b) Ba(NAT)

图 2 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的 TG-DTA 曲线图和 Ba(NAT) 的 DSC 曲线图  
Fig.2 The TG-DTA plots of Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and DSC curve of Ba(NAT)

由图 2 (a) 可见, TG 曲线在 180.2°C 开始出现

明显的质量损失,在190.1°C处第1次质量损失达到平衡,在384.7°C处出现第2次明显的质量损失,并在此处分解完全;DTA分解曲线在190.1°C处出现明显吸热峰,该峰是在加热过程中失去2个分子水而引起的,在384.7°C处出现显著的放热峰。采用DSC测试了高温处理后样品的分解特性,由图2(b)可以看到190°C处的吸热峰消失,表明经过简单的高温脱水处理,能够将Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>结构中的2个配位水分子去除,Ba(NAT)在384.8°C处出现快速分解,峰型尖锐。

## 2.2 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>与Ba(NAT)的感度性能

对Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>及Ba(NAT)的感度性能进行测试:(1)采用升降法测试了Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、Ba(NAT)的撞击感度,测试条件为:800g落锤,20mg药量,试验30发;(2)采用升降法测试了Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、Ba(NAT)的火焰感度;(3)采用升降法测试了Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、Ba(NAT)的摩擦感度,测试条件为:装药量20mg,摆角40°,压力0.39MPa;(4)采用升降法测试了Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、Ba(NAT)的静电火花感度,测试条件为:装药量25mg,电容容量为2000pF,电极间隙0.12mm,串联电阻100kΩ。感度测试结果及其与常见起爆药感度性能<sup>[1]</sup>对比如表1所示。

表1 Ba(NAT)与常见起爆药感度性能对比

Tab.1 Sensitivity performance comparison between Ba(NAT) and common primary explosives

起爆药	撞击感度	摩擦感度	火焰感度	静电火花感度
	H <sub>50</sub> /cm	%	H <sub>50</sub> /cm	E <sub>50</sub> /J
Ba(NAT)	23.5	80	26.9	0.330
Ba(NAT)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	不发火	不发火	2cm处不发火	不发火
LA	16.8	64	14.2	0.007
LTNR	10.8	70	50.0	0.001
CA	16.9	26	6.1	5.390
SA	19.7	68	29.5	0.620
DBX-1	14.4	54	5.9	0.012

由表1可以看到,Ba(NAT)性能较Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>敏感,采用高温去除结晶水的方法,可以明显提高发火感度。此外,Ba(NAT)的撞击感度和静电感度比LA、LTNR、DBX-1都钝感,表明其具有良好的安全性。

## 2.3 Ba(NAT)的5s爆点

采用5s延滞期法测试了Ba(NAT)的爆点,以伍德合金为介质(温度范围80~400°C)对起爆药进行加热,经过一定的延滞期后,起爆药发生爆炸时的

介质温度为该起爆药的爆点。试验结果及其与其它起爆药的耐温性能<sup>[1]</sup>对比见表2。由表2可见,在已有的起爆药中仅有叠氮化镉(CA)的5s爆点超过了400°C,而LA的5s爆点仅为327°C,由此可以推断Ba(NAT)热稳定能优于LA。

表2 Ba(NAT)与常见起爆药耐温性能对比

Tab.2 Temperature resistance performance comparison between Ba(NAT) and common primary explosives

起爆药	分解温度/°C	5s爆点/°C
Ba(NAT)	384.7	>400
LA	323	327
LTNR	284	268
CA	334	>400
SA	350	-
DBX-1	291	351

## 2.4 Ba(NAT)的比容

采用压力传感器法,将准确称量的Ba(NAT)装入真空的氧弹内进行引爆,Ba(NAT)爆炸产生的气体输入真空量气系统,通过压力传感器测定气体的压力,结合理想气体状态方程计算得到单位质量Ba(NAT)产生的气体量,实验测定结果Ba(NAT)的气体比容为300.1mL/g。

## 2.5 Ba(NAT)的爆热

采用恒温法,将一定质量的Ba(NAT)在真空量热弹内引燃,以水为测温介质,在恒温状态下测定量热弹内水桶的温升值,根据热平衡原理,计算得到单位质量Ba(NAT)的爆热。实验测定Ba(NAT)的爆热为2912.3J/g。

## 2.6 Ba(NAT)起爆能力测试

以Ba(NAT)为起爆药压制雷管,雷管结构如图3所示。

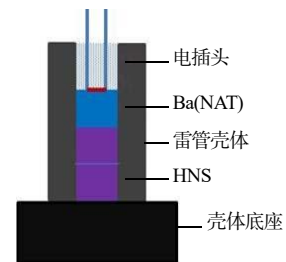


图3 雷管结构示意图

Fig.3 Detonator structural diagram

管壳规格:Φ6.37mm;加强帽:Φ5.35mm;桥丝电阻:1.8Ω;压药顺序:第1装药HNS(100.0mg),压药压力为117.9MPa;第2装药HNS,100.0mg,压

药压力为 49.0MPa; 第 3 装药 HNS, 松状 50.0mg; Ba(NAT), 400.0mg, 压合压力为 49.0MPa。采用电起爆方式起爆, 以起爆前后钢块凹痕作为鉴定, 测试结果如图 4 所示。

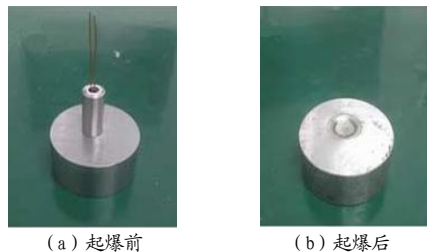


图 4 Ba(NAT) 起爆 HNS 效果

Fig.4 The effect of Ba(NAT) initiating HNS

由图 4 可以看出, Ba(NAT)能够起爆 HNS。

### 3 结论

(1) 通过高温去除 Ba(NAT)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 结构中的水分子, 获得了 Ba(NAT)起爆药, 其分解温度达到 384°C, 5s 爆发点高于 400°C, 展现出了优异的耐高温性能。(2) Ba(NAT)的撞击感度为 23.5cm, 摩擦感度为 80%, 火焰感度为 26.9cm, 静电感度 0.33J, 安全性能良好。(3) Ba(NAT)能够起爆耐高温炸药 HNS, 可以应用于航空、航天、油气井开采等耐高温起爆器中, 提高火工品的耐高温性能。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 于秋来,陈惠卿,付团辉.超高温超高压油管传输射孔器材研制[J].石油管材与仪器,2019(2): 26-31.
- [3] 李万全,李必红,赵云涛,等.装填 LLM-1 05 炸药超高温射孔弹性能评价[J].测井技术,2016(4): 513-517.
- [4] Fisher N, Klapotke T M, Stierstorfer J. Calcium 5-nitriminotetrazolate-a green replacement for lead azide in priming charges[J]. Journal of Energetic Materials, 2011(29): 61-74.
- [5] 盛涤伦,仝辉,朱雅红,等.一种耐高温无铅无钡起爆药 5-硝胺基四唑钙的制备方法: CN, 103319426A[P]. 2013-09-25.
- [6] 佟文超,王士卫,武碧栋,等.新型绿色起爆药硝胺基四唑钙(II)五水化合物的晶体结构[J].含能材料,2013(21): 578-582.
- [7] 蒲彦利,盛涤伦,朱雅红,等.新型起爆药 5-硝基四唑亚铜工艺优化及性能研究[J].含能材料,2010(18): 654-659.
- [8] Puszynski J A, Mehta N, Karl D O, et al. Improved safety and load ability of coated DBX-1[J]. Journal of Energetic Materials, 2017(35): 233-238.
- [9] Fronabarger J W, Williams M D, Sanborn W B, et al. DBX-1-A lead free replacement for lead azide[J].Propellants Explos. Pyrotech, 2011(36): 541-550.
- [10] 刘丽娟,盛涤伦,朱雅红,等.叠氮化银的耐高温性能研究[J].火工品,2018(3): 27-31.
- [11] 盛涤伦,陈利魁,朱雅红,等.耐高温起爆药叠氮化镉的合成与性能研究[J].爆破器材,2015(44): 12-16.
- [12] 张垒,欧仙荣,朱顺官,等.胺盐共晶物为主装药的柔性导爆索研究[J].爆破器材,2010(39): 7-9.
- [13] 冯金玲,李振华,袁江波,等.航天火工分离装置用药剂的耐高温性能研究[J].火工品,2016(4): 27-31.
- [14] Lohken J O, Mcnelis L, Muller J. High temperature initiator: WO, 2017/194219 A1[P].2017-03-02.
- [15] Klapoke T M, Stierstorfer J, Tarantik K R, et al. Barium salts of tetrazole derivatives-synthesis and characterization[J]. Propellants Explos. Pyrotech,2010(35):395-406.