

文章编号: 1006-9941(2010)06-0660-05

## FSFH 共沉淀起爆药的合成及其主要性能

陈利魁, 盛涤伦, 朱雅红, 杨斌, 张裕峰, 徐珉昊

(中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 以斯蒂芬酸铁和次磷酸钠反应, 采用共沉淀的方法合成绿色起爆药斯蒂芬酸铁和次磷酸铁起爆药 (FSFH), 研究了其热性能、爆炸性能 (撞击、摩擦、火焰、静电感度、极限起爆药量) 和在击发药中应用。结果表明: FSFH 初始分解温度为 185.36 °C, 峰温为 205.88 °C, 具有典型起爆药分解特征; 撞击、火焰、静电感度与叠氮化铅相当, 摩擦感度高, 摆角 50° 发火率 100%; FSFH 是一种弱起爆药, 不能单独作为起爆药, 可以用来做击发药或针刺药的组分。

**关键词:** 无机化学; 起爆药; 共沉淀; 斯蒂芬酸铁和次磷酸铁 (FSFH); 性能

**中图分类号:** TJ55; TQ536; O61

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.011

## 1 引言

近年来, 随着国民经济发展, 人们的环保意识逐渐增强, 淘汰或替代有毒有害的物质势在必行, 提倡绿色理念日益受到重视。目前, 广泛使用的起爆药关键组分为叠氮化铅和斯蒂芬酸铅等含铅敏感化合物, 还可能用到硫化锑、硝酸钡等有毒的添加剂, 它们对环境有害且影响人体健康。绿色起爆药除了要满足功效性能要求外, 还应不含铅、汞、银、钡、锑等有毒金属元素, 因此, 合成对环境友好的绿色起爆药就成为火工药剂研究方向之一<sup>[1]</sup>。

目前国外研究开发的绿色替代化合物主要有美国洛斯·阿拉莫斯实验室研制的含有硝基四唑配体的铁基络合物<sup>[2]</sup>和德国绿色炸药开发专家研究的多氮化合物<sup>[3]</sup>等方向。国内也在多个方向进行绿色环保起爆药的研究, 如 213 所研究的绿色起爆药——吡唑类金属盐起爆药“双吡唑硝基酚钾盐 (KBFNP)”<sup>[4]</sup>; 航天 42 所研究的双四唑及钾盐<sup>[5]</sup>; 北京理工大学研究的胍的衍生物——高能环保型 GTX 起爆药<sup>[6]</sup>等。

共沉淀方法可以将两种或多种组分在结晶过程中形成一种聚结晶体。共沉淀为起爆药制备提供一种重要的技术途径。用共沉淀制备的起爆药有叠氮化铅与斯蒂芬酸铅 (D·S) 共沉淀起爆药, 碱式苦味酸铅与叠

氮化铅 (K·D) 共沉淀起爆药<sup>[7]</sup>, 叠氮化铅和 NTO 铅组成的 LAN 系共沉淀起爆药<sup>[8]</sup>等。

通过大量的调研和筛选, 本研究采用共沉淀方法, 设计合成出一种无铅、钡等重金属的绿色环保型共沉淀起爆药, 一种含铁盐的起爆药: 斯蒂芬酸铁和次磷酸铁共沉淀起爆药 (Ferric Styphnate-Ferric Hypophosphate, FSFH), 并对合成产物进行性能、感度和应用的初步研究。

## 2 实验部分

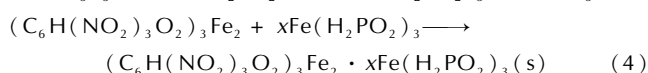
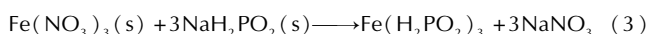
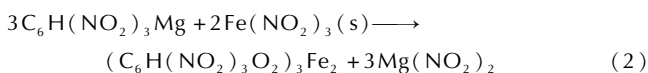
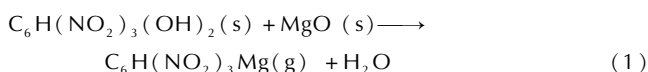
## 2.1 试剂与仪器

主要试剂: 斯蒂芬酸 (自制), MgO (分析纯), 硝酸铁 (分析纯), 次磷酸二氢钠 (分析纯)。

主要仪器: 搅拌器, 恒温水浴锅, 温度计 (0 ~ 100 °C), 德国耐驰公司的 DSC204F1 热分析仪。

## 2.2 合成原理

采用斯蒂芬酸铁溶液和次磷酸钠溶液进行滴加合成共沉淀 FSFH。合成反应原理为:



## 2.3 实验过程

首先斯蒂芬酸与氧化镁在热水中生成斯蒂芬酸

收稿日期: 2010-06-28; 修回日期: 2010-08-21

基金项目: 国防重点实验室基金资助 (批准号: 预 2006612)

作者简介: 陈利魁 (1971 -), 男, 高级工程师, 主要从事火工药剂研究。  
e-mail: lkchen@163.com

镁, 斯蒂芬酸镁易溶于水溶液, 形成黄色液体, 加入硝酸铁固体, 形成深棕红色溶液。将次磷酸钠溶解于水中, 慢慢滴加到斯蒂芬酸铁溶液中, 形成亮棕色沉淀, 即得到斯蒂芬酸铁和次磷酸铁共沉淀物 (FSFH)。该反应既可在室温下, 也可在  $0 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  进行。沉淀物是一种亮棕色无定性的物质, 外貌见图 1。

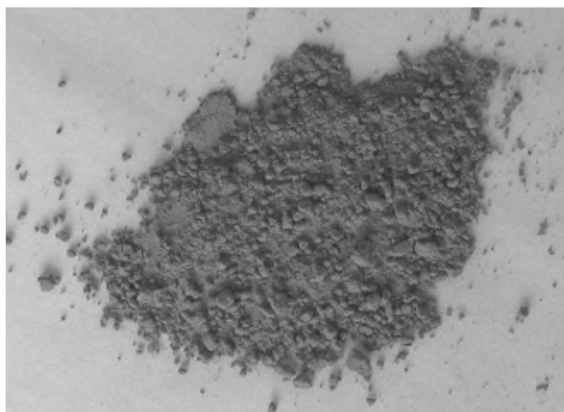


图 1 FSFH 的外貌

Fig.1 Appearance of FSFH

### 3 性能研究

#### 3.1 FSFH 的热分解性能

采用德国耐驰公司的 DSC204F1 热分析系统对 FSFH 样品进行分析, 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 氮气保护, 结果如图 2 所示。

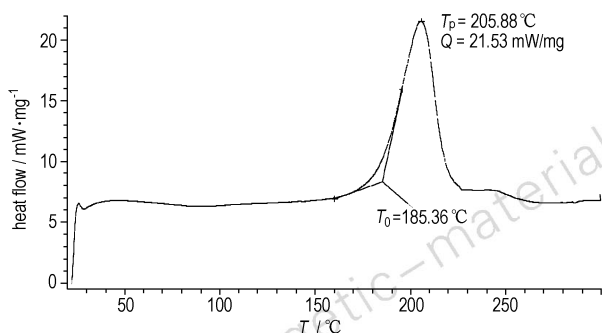


图 2 FSFH 的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of FSFH

从图 2 上看, FSFH 的分解没有经过熔化吸热过程, 而是在  $205.88\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近直接发生剧烈的分解反应, 释放大量的热, 分解峰呈尖锐状, 具有典型起爆药分解的特征, 初始分解温度  $185.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 峰温  $205.88\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### 3.2 爆炸性能

#### 3.2.1 感度测试

##### 3.2.1.1 撞击感度

按照 GJB5891.22-2006《机械撞击感度试验》测试撞击感度, 落锤重  $500\text{ g}$ , 计算 50% 发火落高。其他药剂  $20\text{ mg}$ ,  $40\text{ MPa}$  压力,  $400\text{ g}$  落锤条件试验, FSFH 的试验结果与其他药剂 (数据来自文献[7]) 的撞击感度比较见表 1。

表 1 FSFH 与其它药剂的撞击感度比较

Table 1 Comparison of impact sensitivity of FSFH and other primary explosives

compound	upper limit/cm	lower limit/cm
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	24	10.5
LTNR <sup>1)</sup>	36	11.5
$\text{D} \cdot \text{S}^{2)}$	33	9.0
fulminate	9.5	3.5
FSFH <sup>3)</sup>	28.5	16.5

Note: 1) LTNR is lead styphnate; 2)  $\text{D} \cdot \text{S}$  is lead azide and lead styphnate;

3) 50% fire height is  $22.5\text{ cm}$ .

由表 1 可以看出, 在  $400\text{ g}$  落锤下, 根据上下限的数据综合判断, 撞击感度从小到大应为: 三硝基间苯二酚铅  $< \text{D} \cdot \text{S}$  共沉淀起爆药  $<$  糊精氮化铅  $<$  雷汞, 即三硝基间苯二酚铅最钝感, 上限达到  $36\text{ cm}$ , 雷汞最敏感, 上限只有  $9.5\text{ cm}$ 。 $\text{D} \cdot \text{S}$  共沉淀起爆药比糊精氮要钝感, 因为  $\text{D} \cdot \text{S}$  共沉淀起爆药是三硝基间苯二酚铅和氮化铅的混合物, 撞击感度也是处于中间。FSFH 的上限是  $28.5\text{ cm}$ , 比糊精氮化铅上限  $24\text{ cm}$  要钝感, 并且 FSFH 采用  $500\text{ g}$  落锤测试, 更加说明了 FSFH 比糊精氮化铅钝感。从结构上来说, FSFH 就是斯蒂芬酸铁和无爆炸性能次磷酸铁混合物, 所以主要是斯蒂芬酸铁的性质, 和三硝基间苯二酚铅相比, 结构相似, 只是阳离子不同。FSFH 是混合物, 其中斯蒂芬酸铁晶体由于和无爆炸性能次磷酸铁相互吸附或包复, 在撞击过程中, 斯蒂芬酸铁晶体内部或晶体之间就难以被压碎而产生热点, 所以趋向钝感。

##### 3.2.1.2 摩擦感度

按照 GJB5891.24-2006《摩擦感度试验》, 选取摆角  $50^{\circ}$ , 表压  $0.64\text{ MPa}$ , 25 发一组, 求得试样爆炸概率的百分数。如果爆炸概率为 0, 加大摆角角度, 选取摆角  $80^{\circ}$ , 表压为  $1.57\text{ MPa}$  实验。FSFH 的试验结果与其它药剂 (数据来自文献[7]) 的摩擦感度比较见表 2。

由表 2 可以看出, 在摆角为  $80^{\circ}$  时, 表压  $1.57\text{ MPa}$ , 三硝基间苯二酚铅爆炸概率  $70\%$ , 比糊精氮化铅和雷

汞要钝感。在摆角为 50°时,表压0.64 MPa,二硝基重氮酚(10%)和 K·D 共沉淀(8%)比 FSFH(100%)钝感,FSFH 在几种药剂中最敏感。同样 FSFH 颗粒中次磷酸铁可以被认为是杂质,容易摩擦产生热点,因此 FSFH 摩擦敏感度比较高。

表 2 FSFH 与其它药剂的摩擦敏感度比较

Table 2 Comparison of friction sensitivity of FSFH and other primary explosives

compound	pressure/MPa	angle/(°)	fire probability/%
Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.57	80	100
LTNR	1.57	80	70
DDNP <sup>1)</sup>	0.64	50	10
fulminate	1.57	80	100
K·D <sup>2)</sup>	0.64	50	8
FSFH	0.64	50	100

Note: 1) DDNP-diazodinitrophenol; 2) K·D-lead picrate azide and lead azide.

### 3.2.1.3 火焰敏感度

按照 GJB5891.25-2006《火焰敏感度试验》,装药量 20 mg,压力 58.8 MPa,黑药柱点燃,升降法计算 50%发火高度。FSFH 的试验结果与其他药剂(数据来自文献[7])的火焰敏感度比较见表 3。

在压药压力 40 MPa 时,火焰敏感度顺序为三硝基间苯二酚铅 > D·S 共沉淀起爆药 > 雷汞 > 二硝基重氮酚 > 糊精氮化铅,三硝基间苯二酚铅对火焰最敏感,达到全发火为 54 cm,常常配合氮化铅增加点火能力。糊精氮化铅的缺点就是火焰敏感度低,全发火小于 8 cm。而 FSFH 压药压力 58.8 MPa 时 50%发火高度为 10.7 cm,火焰敏感度远小于三硝基间苯二酚铅,与糊精氮化铅相当。三硝基间苯二酚铅具有很高的火焰敏感度,全发火最小距离达 54 cm,FSFH 由于有大量无爆炸性次磷酸铁"杂质"夹杂,就难以用火焰发火,所以 FSFH 火焰敏感度较低。

表 3 FSFH 与其它药剂火焰敏感度的比较

Table 3 Comparison of flame sensitivity of FSFH with other primary explosives

compound	full fire height/cm (pressure 40 MPa)
DDNP	17
LTNR	54
fulminate	20
Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<8
D·S	52
FSFH	10.7 (58.8 MPa)

### 3.2.1.4 静电敏感度

按照 GJB5891.27-2006《静电火花敏感度试验》,电极间隙 1.0 mm,单次装药量 25 mg,电容 0.01 μF。FSFH 的试验结果与其他药剂(数据来自文献[7])的静电火花敏感度比较见表 4。

表 4 FSFH 与几种起爆药静电敏感度比较

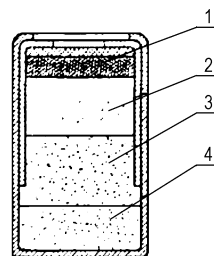
Table 4 Comparison of static discharge sensitivity of FSFH with other primary explosives

compound	50% fire energy/J
LTNR	$3.2 \times 10^{-4}$
D·S	$4.0 \times 10^{-4}$
Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2.6 \times 10^{-2}$
K·D	$1.2 \times 10^{-3}$
FSFH	$2.7 \times 10^{-2}$

根据 50%发火能量可以得到静电火花敏感度的顺序为糊精氮化铅 < FSFH 起爆药 < K·D 起爆药 < 三硝基间苯二酚铅 < D·S 共沉淀起爆药,三硝基间苯二酚铅和 D·S 共沉淀起爆药对静电相当敏感。由于产生静电积累的机理很复杂,难以从理论上加以分析,只能从试验数值上进行判断和评估。从试验结果来看三硝基间苯二酚铅的静电很高,50%发火能量为  $3.2 \times 10^{-4}$  J,而且容易产生静电积累。FSFH 静电敏感度比较小,50%发火能量为  $2.7 \times 10^{-2}$  J,与糊精氮化铅 50%发火能量为  $2.6 \times 10^{-2}$  J 相当。

### 3.2.2 极限起爆药量测试

参照 GJB5891.19-2006 标准测定 FSFH 极限起爆药量。试验采用中值法确定 FSFH 的量,即试验选定 FSFH 的量为 40,80,120 mg,压制雷管测量铅板(厚 2 mm)炸孔直径,压药次序:FSFH,松装 RDX,第 2 层 RDX,第 1 层 RDX,如图 3 所示。试验结果见表 5。



1—FSFH, 2—松装 RDX, 3—第 2 层 RDX, 4—第 1 层 RDX  
1—FSFH, 2—incompact RDX, 3—the second layer of RDX, 4—the first layer of RDX

图 3 极限起爆药试验雷管装药

Fig. 3 Charge of flash detonator for determination of minimum quantity of primary explosive

表 5 FSFH 极限起爆药量测试

Table 5 Determination of minimum quantity of primary explosive of FSFH

No.	detonator	FSFH		incompact RDX		second layer of RDX		first layer of RDX		sample number	fire or no-fire	output
		m/mg	p/MPa	m/mg	p/MPa	m/mg	p/MPa	m/mg	p/MPa			
1	A	40	52.37	20	52.37	20	54.74	30	118.80	2	fire	0
2	A	80	52.37	20	59.45	20	72.21	30	118.80	2	fire	0
3	B	120	52.37	20	59.45	20	72.21	30	112.98	1	fire	0

Note: 1) A means  $\phi 5.00$  mm  $\times 7.44$  mm flame detonator. 2) B means  $\phi 5.04$  mm  $\times 11.48$  mm flame detonator. 3) 0 means the lead disc does not been bomb out.

从试验结果来看,压装 FSFH 的火焰雷管均发火,但铅板并未出现炸孔,且铅板上有残余 RDX 粉末,说明 FSFH 只是发生了爆燃,并未转爆轰。120 mg FSFH 仍不能起爆 RDX,说明 FSFH 的起爆能力比较弱,是一种弱起爆剂,不能单独作起爆药使用。

#### 4 FSFH 在击发药中应用

FSFH 的分解温度较高,在 185  $^{\circ}\text{C}$  时开始分解和分解峰值温度 205.88  $^{\circ}\text{C}$ ,可以看出热稳定性较好。四氮烯在 90  $^{\circ}\text{C}$ 、恒温 5 天后几乎完全分解,耐热性差。FSFH 摩擦感度较高,耐热性较好,可以作为击发药的敏感成分替代四氮烯。经过多次实验,得到替代敏感成分四氮烯的击发药配方,见表 6。

表 6 击发药配方(I)

Table 6 Typical percussion composition(I) %

ingredient	range	preferred
FSFH	2 ~ 25	4
LTNR	25 ~ 45	38
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20 ~ 40	25
glass dust	20 ~ 40	33

根据 GJB5891.23-2006 火工药剂实验方法中针刺感度试验的规定,称取 0.1g 药剂,以 49.0MPa 压力装入加强帽中,压制同样试样 35 发。以 52g 落球撞击击针,观察试样发火情况,报出有效数据 30 发。试验方法采用 GJB/Z 377A-1994 中升降法并处理统计数据,计算 50% 发火落高及标准偏差。实验结果为:50% 发火感度为 8.28 cm,标准偏差 3.96 cm。

FSFH 是无重金属的弱起爆药,也可以替代弱起爆药斯蒂芬酸铅,消除击发药中的重金属成分。经过多次实验,得到替代斯蒂芬酸铅成分的击发药配方,见表 7。根据 GJB3196.13A-2005 枪弹实验方法中底火撞击感度试验的规定,称取 14 mg 药剂,以 74.0 MPa 压力装入火帽中,压制同样试样各 50 发。以 200 g 落

锤撞击击针,观察试样发火情况,进行上下限试验。试验结果:上限 12 cm 处 100% 发火,下限 2 cm 处 0% 发火。底火内无残渣,无烧蚀几乎保持原来颜色,威力适中。

表 7 击发药配方(II)

Table 7 Typical percussion composition(II) %

ingredient	preferred
FSFH	25
Tetrazene	30
MnO <sub>2</sub>	30
PETN	7
glass dust	8

#### 5 结 论

(1) 运用共沉淀方法制备了新型起爆药-斯蒂芬酸铁和次磷酸铁(FSFH),该药剂无铅无钡,对环境无污染,对人体无毒害。

(2) 性能试验结果表明:FSFH 的摩擦感度大;撞击感度、火焰感度、静电火花感度与糊精氮化铅相当;火焰感度、静电火花感度远小于斯蒂芬酸铅。

(3) 经过进一步应用试验证明 FSFH 起爆能力较弱,不能单独作为雷管起爆药用,可以替代斯蒂芬酸铅用作击发药成分或者替代敏感四氮烯作针刺药组分。

#### 参考文献:

- [1] 王昕. 绿色火炸药及相关技术的发展与应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 69-71.  
WANG Xin. Development and application of green propellants and explosives and related technologies. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 69-71.
- [2] Hutson S. Green explosive is a friend of the earth[J]. *Newscientist*, 2006(12): 5-6.
- [3] Huynh V. Green primary explosives: 5-nitrotetra-azo-lato-N<sub>2</sub>-ferate hierarchies [C] // Proceeding of the National Academy of Sciences(PNAS). Silicon Valley: Stanford University High wire Press. 2006.
- [4] 张裕峰, 盛涤伦, 马凤娥, 等. 新型起爆药双唑唑硝基酚钾盐的

- 研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 600-603.
- ZHANG Yu-feng, SHENG Di-lun, MA Feng-e, et al. New primary explosive bis-furoxano-nitrophenol potassium salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(6): 600-603.
- [5] 柴玉萍, 张同来, 姚俊. 双四唑盐的合成及表征[J]. 固体火箭技术, 2007, 3(3): 248-252.
- CHAI Yu-ping, HANG Tong-lai, YAO Jun. Synthesis and characterization of bitetrazole salts[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 3(3): 248-252.
- [6] 张同来. 北京理工大学 GTX 起爆药技术通过科技成果鉴定[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 294.
- ZHANG Tong-lai. The primary explosive GTX technology is scientific production appraisal in Beijing Institute of technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(3): 294.
- [7] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2004. 8
- [8] 杨永明, 张建国, 张同来. LAN 系共沉淀起爆药的制备工艺与性能研究[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 101-107.
- YANG Yong-ming, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai. Preparation techniques and explosive properties of LAN series primary explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2001, 9(3): 101-107.

## Synthesis and Performance of Coprecipitating Primary Explosive FSFH

CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, YANG Bing, ZHANG Yu-feng, XU Min-hao

(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** By adopting coprecipitating method, the green primary explosive ferric styphnate-ferric hypophosphite (FSFH) was synthesized from styphnate-ferric and sodium hypophosphite. The thermal and explosive properties (impact, friction, flame, electrostatic spark sensitivity, the minimum initiating charge) were studied. The results show that FSFH is high friction sensitivity with 50 angle and 100% fire. The FSFH and lead azide are almost equal in impact, flame and electrostatic spark sensitivity. The thermal decomposition peak of FSFH is 205.88 °C with initial temperature of 185.36 °C, which indicates that FSFH is weak primary explosive and can be used as primer charge and stab initiating composition.

**Key words:** inorganic chemistry; primary explosive; co-precipitation method; ferric styphnate-ferric hypophosphite (FSFH); performance

**CLC number:** TJ55; TQ536

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.011



读者·作者·编者

## 中国兵工学会火工烟火专委会 2010 工作会议暨 十二五发展规划和学科发展学会研讨会在湖北宜昌召开

"中国兵工学会火工烟火专业委员会 2010 工作会议暨火工烟火专业十二五发展规划和学科发展学会研讨会"于 2010 年 11 月 16 日~19 日在湖北宜昌召开。此次会议由中国兵工学会火工烟火专业委员会以及火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室联合主办。来自中国兵工学会、213 所、北京理工大学、南京理工大学、解放军防化研究院、国营 9634 厂、204 厂、中国工程物理研究院等单位的近 40 名学者参加了会议。会议共收集论文 84 篇,内容涉及了火工烟火产品、技术、工艺、火工药剂、测试实验与分析,火工烟火发展综述与情报等多个方面内容。

本届大会总结了 2009 年兵工学会第七次全国委员代表大会的情况,详细地介绍了兵工学会近几年的工作情况,将新型钝感火工品,微机电火工品及创新火工品测试技术等列为未来火工品行业发展的重要方向。

大会邀请了来自北京理工大学、南京理工大学、213 所等单位 6 位教授专家做了精彩的报告,从新型 GTX 火工药剂的制备与表征,烟雾衰减和热辐射与遮蔽效能的关系,国内新型点火、起爆技术的研究等方面介绍了我国火工烟火方面的研究新进展与新成果。参会学者就各自关心的问题进行了深入地交流讨论。大会为火工烟火行业科研工作者搭建了一个良好的交流平台,对促进我国火工烟火技术的发展起了重要的推动作用。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 王亮供稿)