

文章编号: 1006-9941(2012)06-0721-05

耐热炸药 ANPZO 性能的实验研究

刘玉存, 刘登程, 杨宗伟, 张毅, 谭彦威, 王建华

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 为了拓展 2,6-二氨基-3,5-二硝基-吡嗪-1-氧 (ANPZO) 炸药的应用范围, 采用重结晶和气动喷雾细化方法制备了立方体状、棒状和超细化球形三种 ANPZO 晶体, 对其冲击波感度、机械感度、热性能和爆速进行了测试研究, 结果表明: 结晶形状对 ANPZO 冲击波感度影响较小, 配方 ANPZO/粘结剂 = 97.5/2.5 的 50% 起爆隔板值约为 3.65 mm, 晶形对 ANPZO 的机械感度影响较大, 棒状晶体最敏感。ANPZO 热性能稳定, 最大放热峰值可达 350 °C 以上, 5 s 延滞期爆发点为 302 °C, 配方 ANPZO/粘结剂 = 96.5/3.5 慢速烤燃试验中试样在 305 °C 下分解, 未爆轰。立方体晶形配方 ANPZO/粘结剂 = 96.5/3.5 的压药密度为 $1.855 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 爆速可达 $8070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 物理化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基-吡嗪-1-氧 (ANPZO); 感度; 冲击波; 安全性能; 爆速

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.013

1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基-吡嗪-1-氧 (2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide 简称 ANPZO, 国外代号为 LLM-105) 是一种性能优异的不敏感高能量密度材料, 理论密度为 $1.913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 其爆炸威力比目前国内外应用最广泛的钝感炸药 TATB 高出 15% 以上, 对热和机械作用均非常稳定, 热分解峰值温度可达 350 °C 以上, 机械感度接近 TATB, 已被作为钝感高能炸药配方中的主体炸药^[1-2]。1995 年美国劳伦斯利弗莫尔实验室率先合成^[3]。1998 年利弗莫尔实验室含能材料研究中心开始了合成工艺的放大试验和配方研制后才引起国际炸药界的关注^[4]。我国在 2003 年前后由中北大学、204 所和中物院相继开始 ANPZO 的合成和性能表征研究, 目前中北大学已进行了公斤级工艺放大研究, 为 ANPZO 的产业化奠定了较好基础。

单质炸药晶体表面状态与形状以及晶体的缺陷对炸药性质的影响越来越受关注, 它们不仅影响着炸药的流散性、安定性和机械强度, 而且同一种炸药由于晶体形貌不同, 其感度性能和输出能量也会有很大的差

异。中物院制备了 ANPZO 单质炸药的微米管^[5], 对比了 ANPZO 微米管和原料的热分解性能。为了推广 ANPZO 的应用领域, 本文研究采用重结晶方法制备了不同晶形和粒度大小的 ANPZO 的样品并对其感度、热性能和爆轰性能进行了全面研究。

2 试验部分

2.1 ANPZO 的样品制备

采用课题组合成的 ANPZO 产品, 应用溶剂/非溶剂重结晶方法, 通过改变结晶条件, 制备出粒径为 35 μm 的立方体状和棒状 ANPZO 晶体, 晶体的扫描电镜如图 1a 和图 1b 所示, 采用气动喷雾细化方法制备平均粒径约为 1 μm 的 ANPZO 粉体, 晶体形貌如图 1c 所示。

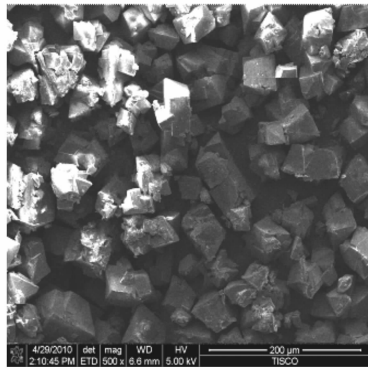
2.2 ANPZO 的性能测试

冲击波感度依据 GJB2178.1A-2005 传爆药安全性试验方法中小隔板试验方法展开, 试验过程中标准主发药由 C 级 RDX 直接压制到套筒中, 密度为 $1.463 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。压制三种晶形 ANPZO 样品为被发药, 被发药配方为 ANPZO/粘结剂 = 97.5/2.5, 压制药柱直径 (5.10 ± 0.040) mm, 高度 (5.45 ± 0.150) mm, 密度 $1.722 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (为理论密度的 90%)。采用升降法测得 50% 起爆时隔板厚度作为样品的冲击波感度值。

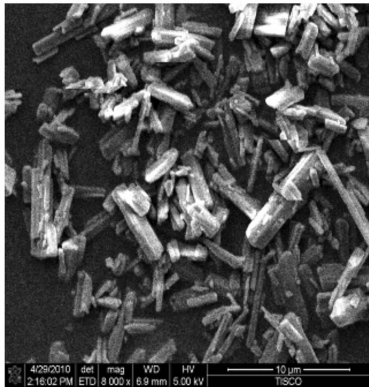
收稿日期: 2012-02-15; 修回日期: 2012-04-15

作者简介: 刘玉存 (1961 -), 男, 教授, 主要从事含能材料的制备与性能研究。e-mail: lyc2ct@vip.sina.com

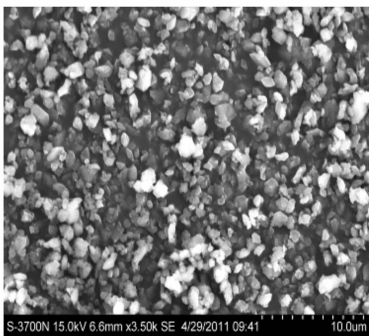
通讯联系人: 刘登程 (1962 -), 男, 高工, 主要从事火工药剂的研究。e-mail: ldcheng@nuc.edu.cn



a. cubic crystal



b. needle crystal



c. ultrafine

图1 不同晶形 ANPZO 的 SEM

Fig.1 SEM of different crystal ANPZO

撞击感度的测试依据 GJB772A-97 中 601.1 方法,采用卡斯特撞击感度仪进行测定,用固定落高下爆炸概率表征其感度,落锤质量为 5 kg,落高为 50 cm,试验药量 50 mg。

摩擦感度的测试依据 GJB772A-97 中 602.1 方法,测试条件为摆角 96° ,压力 4.95 MPa,药量 35 mg。

样品的热分解性能依据差示扫描量热进行测定,采用德国 Netzsch DSC 204 型热分析仪,升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,铝制坩埚,氮气流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,试样量 0.7 mg。

5 s 延滞期爆发点试验根据 GJB772A-97 中 606.1 方法,每发药量 $30\pm 1\text{ mg}$ 。

慢速烤爆性能测试考炸药性能试验参考 GB14372-93 方法,药柱直径 15 mm,高度 10 mm,药柱外壳为铝壳。

样品的爆速依据 GJB2178.9A-2005 传爆药安全性试验方法中爆速试验进行,压制药柱时添加 3.5% 粘结剂,ANPZO 药柱直径和高度均为 25 mm。

3 结果与讨论

3.1 ANPZO 的冲击波感度

炸药的冲击波感度是衡量炸药冲击波安全性和起爆特性的重要指标。测量炸药冲击波感度的方法主要有隔板试验、楔形试验、飞片试验等。本文采用小隔板试验 (SSGT) 测定三种不同晶形 ANPZO 的冲击波感度,实验装置如图 2 所示。为了提高 ANPZO 的压药成型性,添加质量比为 2.5% 的粘结剂并制备为造型粉,由标准主发药爆轰产生的冲击波,经有机玻璃隔板衰减后,作用于被发药,采用升降法测得 50% 起爆时隔板厚度作为样品的冲击波感度值,实验结果见表 1。



a. Inactive test sample



b. the device for shock wave sensitivity

图2 冲击波感度试验图

Fig.2 Schematic diagram of the device for shock wave sensitivity

表 1 不同晶形和粒度 ANPZO 的冲击波感度

Table 1 Shock sensitivity of ANPZO with different crystal shape and particle size

crystal shape	cubic	needle	ultrafine
d_{50}/mm	3.62	3.65	3.68

Note: ANPZO/binder = 97.5/2.5

从表 1 中得知,三种不同晶形的 ANPZO 的冲击波感度差异不大,说明晶形对其冲击波感度影响不明显。从理论上讲,非均质炸药起爆包括热点点火和热点引起化学反应成长为爆轰两个阶段。小隔板实验时,起爆冲击波压力接近临界起爆压力,起爆过程主要决定于热点点火。而根据冲击波起爆粘塑性热点模型,试验样品中的空穴和炸药颗粒间的孔隙率是影响热点点火的主要因素。一方面,粘结剂与 ANPZO 颗粒表面的黏附功较大,表面张力较小,能够均匀的包覆在 ANPZO 颗粒表面,所形成的造型粉呈光滑的圆球形,便减少了 ANPZO 炸药颗粒与粘结剂之间空穴数量与大小;另一方面,当炸药压药密度较高时,空穴和孔隙率都显著降低,且炸药造型粉的粘度和塑性屈服强度得以提高,导致热点温度降低,点火困难,因此,三种晶形的 ANPZO 炸药都表现出较低的冲击波感度,且差异不大。

3.2 ANPZO 的撞击感度

采用卡斯特撞击感度仪进行测定,用固定落高下爆炸概率表征其感度,三种不同结晶形貌 ANPZO 的撞击感度结果见表 2。

表 2 不同晶形 ANPZO 撞击感度结果

Table 2 Impact sensitivity of ANPZO with different crystal shape and particle size

crystal shape	cubic	needle	ultrafine
$P/\%$	50	85	68

从表 2 中可以看出,不同晶形 ANPZO 晶体,撞击感度差异较大,其中棒状 ANPZO 结晶撞击感度相对最高。由于晶体形貌和结晶品质跟热点形成密切相关,根据热点学说,棒状 ANPZO 结晶一方面表面粗糙,含有较多的缺陷;另一方面,结晶不对称,针状晶体在撞击作用下,易于断裂成棱角尖锐的碎片,增加了晶体内部的断裂错位缺陷,因此针状结晶易于形成较多热点,撞击感度相对较高。而细颗粒 ANPZO 结晶表面完整圆滑,缺陷较少,并且晶体颗粒之间有许多小空

隙,对撞击作用能起到一定缓冲作用,因而撞击感度较棒状 ANPZO 结晶低。对于多面体立方状 ANPZO 结晶较细颗粒 ANPZO 结晶,颗粒大,堆积密度高,一定质量下,堆积厚度比细颗粒状的低,试样层在撞击作用力的径向上产生的剪切速度低,故其撞击感度相对较低。

3.3 ANPZO 的摩擦感度

采用摩擦摆测定其摩擦感度,用一定摆角和压力条件下的爆炸概率表征三种晶形 ANPZO 的摩擦感度,其结果见表 3。

表 3 不同晶形 ANPZO 摩擦感度结果

Table 3 Friction sensitivity of ANPZO with different crystal shape and particle size

crystal shape	cubic	needle	ultrafine
$P/\%$	5	28	45

从表 3 可知,结晶形貌对摩擦感度也有较大的影响。晶体颗粒间摩擦生热是形成热点并导致爆炸的主要原因,由于细颗粒 ANPZO 晶体,比表面积和堆积密度比棒状 ANPZO 高,当受到外界摩擦作用时,颗粒间的摩擦接触面积较大,容易产生较多的热量,且细颗粒形晶体质地密实,不易于热量散失,容易产生较多热点,因此,其摩擦感度相对较高。棒针状晶体表面粗糙,晶体相互间的摩擦强度比表面光滑的多面体立方状晶体强,加之晶体内部缺陷多,增加了热点形成的几率和数量,于是其摩擦感度较多面体立方状高。

3.4 ANPZO 的热分解特性

为了对比不同晶形 ANPZO 炸药的热稳定性,应用差热分析和差示扫描量热进行测定,采用德国 Netzsch DSC 204 型热分析仪,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率,测定其 DSC 曲线如图 3 所示。

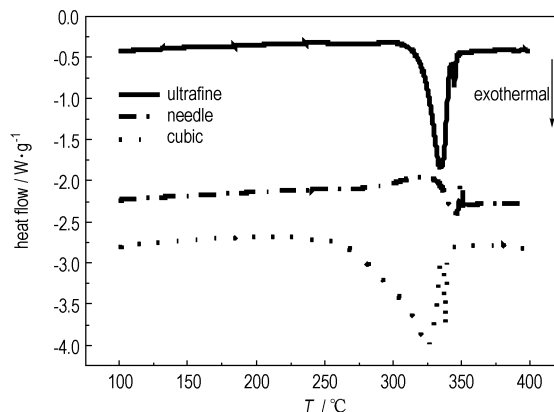


图 3 不同晶形 ANPZO 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of different ANPZO crystals

从图3明显看出, ANPZO具有良好的热稳定性, 但不同晶形的 ANPZO 的热稳定性有所差别, 其中棒状 ANPZO 的热稳定性最高, 最大放热峰为 351.5 °C。

3.5 ANPZO 的 5s 延滞期爆点

根据 GJB772A-97 中 606.1 方法, 对立方体状的 ANPZO 进行了 5 s 延滞期爆点试验。图 4 为 ANPZO 的爆点曲线, 由于发火延滞时间的对数和与温度的倒数呈线性关系, 从图 4 的拟合曲线可计算出 ANPZO 的 5 s 延滞期爆点温度为 302 °C。

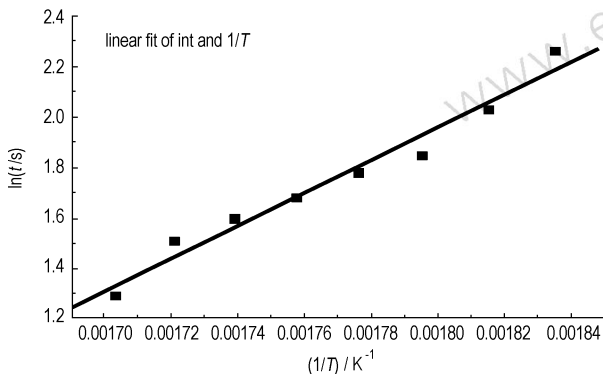


图 4 立方体晶形 ANPZO 的 $\ln t$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 4 Relations of $\ln t$ versus $1/T$ for cubic crystal ANPZO

3.6 ANPZO 的慢速烤燃性能

参考炸药性能试验 GB14372-93 方法, 测定立方状 ANPZO 的慢速烤爆性能, 为了达到更好的压药成型性, 添加 3.5% 粘结剂来压制药柱, 药柱直径 15 mm, 高度 10 mm, 将 2 个药柱装入样品管中, 置于加热炉中慢速升温, 其实验装配如图 5 所示。调节加热介质升温速率为 $1 \sim 2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 305 °C 时样品管破裂, 药柱发生部分分解, 未发生爆轰, 药柱基本保持完好, 表明 ANPZO 慢速烤爆合格。



图 5 慢速烤爆后的样品

Fig. 5 The samples after slow cook-off test

3.7 ANPZO 基传爆药的爆速测试

爆速是衡量炸药爆轰特性的重要指标, 采用探针法测定 ANPZO 配方爆速。压制添加 3.5% 粘结剂的 ANPZO 药柱, 药柱直径和高度均为 25 mm, 测试样品如图 6 所示, 不同晶形样品压药密度不同, 爆速测试结果见表 4。从表 4 可以看出, 立方体状 ANPZO 结晶造型粉药柱的压药密度较高, 其爆速达 $8070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 由于压药密度是影响爆速的重要因素, 密度越高, 相应爆速越大。

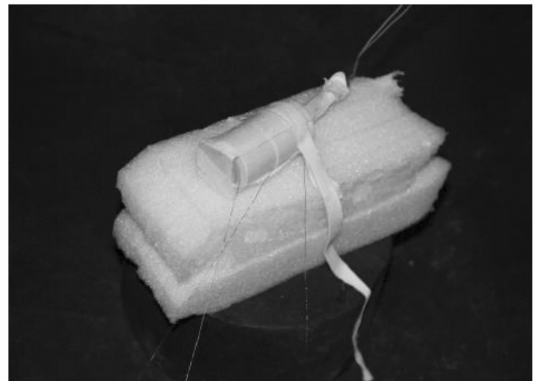


图 6 ANPZO 爆速测试装配图

Fig. 6 The measurement scheme of detonation velocity for ANPZO

表 4 不同晶形 ANPZO 的爆速

Table 4 Detonation velocity of ANPZO with different crystal shape and particle size

crystal shape	cubic	needle	ultrafine
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.855	1.78	1.72
$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	8070	7850	7740

Note: ANPZO/binder = 96.5/3.5

4 结 论

通过对三种晶形 ANPZO 及其配方的性能测试研究, 得出如下结论:

(1) ANPZO 冲击波感度较低, 三种晶形配方 ANPZO/粘结剂 = 97.5/2.5 的 50% 隔板厚度在 3.62 ~ 3.68 mm 范围; 晶形对 ANPZO 的机械感度影响较大, 棒状 ANPZO 的撞击感度较高, 超细 ANPZO 的摩擦感度较高, 多面体块状晶体的机械感度较其它晶体均较低。

(2) ANPZO 热性能较好, 棒状 ANPZO 最大放热峰为 351 °C; 立方体状 ANPZO 的 5 s 延滞期爆点温度为 302 °C; 立方体状 ANPZO 添加 3.5% 粘接剂后

的慢速烤爆试验合格,说明 ANPZO 的耐热性良好。

(3) 当立方体晶形配方 ANPZO/粘结剂 = 96.5/3.5 的压药密度为 $1.855 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, ANPZO 爆速为 $8070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 说明 ANPZO 在满足安全性要求的同时, 具有优良的能量特性。

参考文献:

- [1] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D, et al. Synthesis scale-up and experimental testing of LLM-105 Proceedings [C] // 1998 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: 1998.
- [2] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药 [J]. 含能材料,

2003, 11(4): 237-240

WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 237-240

- [3] Pagoria P F. Synthesis of LLM-105 [R]. UCRL2JC2117228, 1997.
- [4] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Small scale safety and performance characterization of new plastic binded explosives containing LLM-105 [C] // 12th International Detonation Symposium. San Diego, 2002.
- [5] Jin Chen, Zhiqiang Qiao, Lili Wang, Fude Nie, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fabrication of rectangular 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide Microtubes [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(6): 1018-1020.

Characterization of a Heat-resistant Explosive ANPZO

LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, YANG zong-wei, ZHANG Yi, TAN Yan-wei, WANG Jian-hua

(Chemical Industry and Environment Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to extend the application of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (ANPZO), three different ANPZO crystallines with cubic, needle and ultrafine shape were obtained by recrystallization and pneumatic spray refining. Some sensitivities and performance of ANPZO explosive were characterized, such as shock wave sensitivity, mechanical sensitivity, thermal behavior and detonation velocity. Results show that the shock wave sensitivities for different ANPZO crystal shapes are nearly the same with approximate 3.65 mm in D_{50} . The mechanical sensitivity of cubic ANPZO crystal is lower than that of other crystals. ANPZO is thermally stable with maximum heat release peak value of 350 °C, the 5 s delay explosion temperature as 302 °C and the decomposition temperature as 305 °C in slow cook-off test. Detonation velocity measured is up to $8070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ with the density of $1.855 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Key words: physical chemistry; ANPZO; sensitivity; shock wave; safety property; detonation velocity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.013