

CP、RDX 和 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 热分解及 爆轰特征的对比研究

耿俊峰 劳允亮

(北京理工大学力学工程系)

摘要 以 DSC 热分解实验、感度实验及爆轰参数测试的结果为依据,研究了典型猛炸药 RDX、起爆药 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 和性能介于二者之间的 CP 炸药的热分解规律及爆轰行为的异同。

关键词 α -叠氮化铅 黑索今 CP 炸药 热分解 爆轰

1 引言

众所周知,黑索今(RDX)是一种典型的猛炸药,叠氮化铅($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$)是一种典型的起爆药,二者爆轰行为差异甚大。从爆轰输出能量来看,RDX 大于 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$,但 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的初始激发能量值较小,燃烧转爆轰的速度比 RDX 快得多,DDT 过程短。

高氯酸 2-(5-氰基四唑)五氮合钴(Ⅲ)(CP)炸药是我们近几年来研制成功的一种高能钴配位化合物钝感型起爆炸药。它对外界激发能量的敏感度与 RDX 大体相当,但其快速地燃烧转爆轰性能可与 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 相当,其威力与一般猛炸药(如 TNT)相近。上述特点表明,CP 炸药是一种介于传统的典型起爆药(如 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$)和典型猛炸药(如 RDX)之间的一种过渡型品种。所以,进行 RDX、 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 和 CP 之间性能的对比研究具有重要意义。

作者用实验数据和理论分析,试图阐明典型猛炸药、起爆药与过渡型 CP 炸药之间爆轰特征的异同点以及产生其不同特征的本质原因。

2 实验及结果

2.1 热分解实验

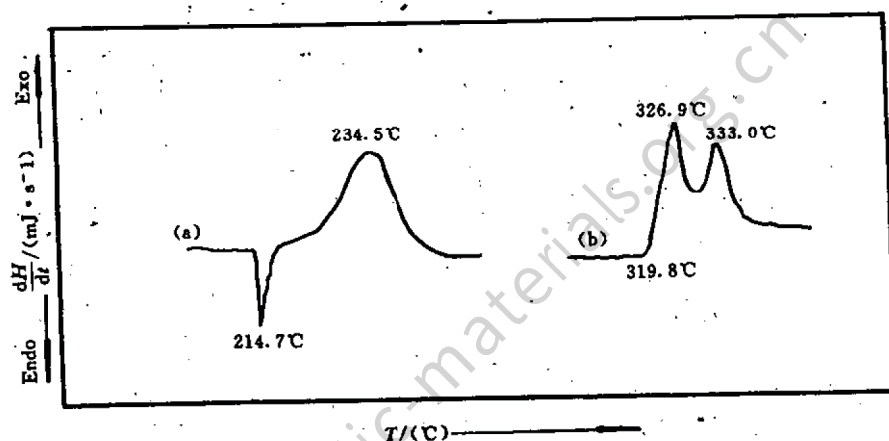
实验系在 CDR-1 型 DSC(含 DTA)热分析仪上进行。选用国际热分析学会推荐的标准样品 In, Pb, Sn, Zn 对仪器做温度和热量标定。其加热速率分别为 $\varphi=1, 2, 5, 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。惰性气体(Ar),流速 40~60ml/min,可保证样品粒度介于 200~300 目之间。

在程序升温作用下,试样热分解率 α 是时间 t 的函数。温度 T 与时间 t 由下式关联,即 $t=(T-T_0)/\varphi$ 。实验结果见表 1、图 1 和图 2。

表1 DSC 实验结果(二次平行实验平均值) $\phi=5^\circ/\text{min}$

Table 1 Results of DSC experiment (the average value of two parallel experiments for each sample)

炸 药	吸热峰始点 $T_0/(^\circ\text{C})$	吸热峰温 $T_1/(^\circ\text{C})$	慢分解始点 $T_2/(^\circ\text{C})$	临界转变点 $T_c/(^\circ\text{C})$	肩峰温度 $T_{m1}/(^\circ\text{C})$	主分解峰温 $T_{m2}/(^\circ\text{C})$	分解结束点 $T_e/(^\circ\text{C})$
RDX	203.0	204.7	215.0	—	—	234.5	—
CP	265.0	266.0	266.3	287.3	289.0	290.0	302.5
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	—	—	—	319.8	—	326.9	—

图1 RDX(a)和 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (b)的DSC曲线Fig. 1 DSC curves of (a) RDX and (b) $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

2.2 感度实验

主要进行了上述三种炸药对机械和电火花刺激的感度实验。利用 WM-1G 型摩擦摆在 2.0MPa 表压, 90° 摆角条件下实验其摩擦感度, 每种样品 $20 \pm 1\text{mg}$, 取 25 发实验为一组, 两组实验结果以平行性按二项分布参数 μ 的置信度为 95% 判断。用卡斯特 (Kast) 落锤仪实验其撞击感度。按测量敏感猛炸药的条件下, 取落锤重为 5kg, 落高 25cm。实验时药量为 $20 \pm 1\text{mg}$, 室温 25°C , 相对湿度 70%。测量药剂的静电火花感度所用仪器为 JGY-50 型静电火花感度仪, 放电电容 $475 \pm 25\text{pF}$, 电极间隙 0.12mm, 串联电阻为零, 电极击针为正极, 放电电压

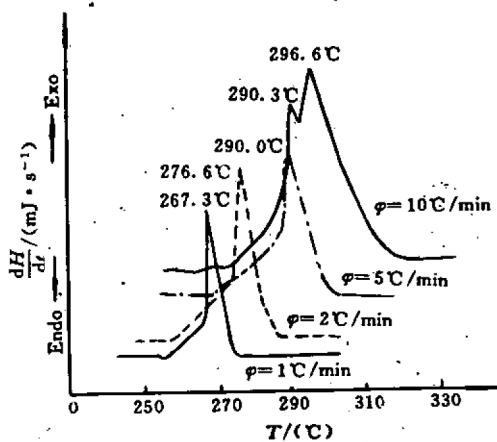


图2 CP的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of CP

25kV。25kV 静电高压系模拟人体带电放电情况。实验结果见表 2。

表 2 感度实验结果(爆炸百分率)

Table 2 Results of sensitivity tests (percentage of explosion)

炸 药	摩擦/(%)	撞击/(%)	静电火花/(%)
RDX	24	50	0
CP	60	32	0
Pb(N ₃) ₂	100	100	100

2.3 爆轰参数测量

采用电离探针法测量各炸药的爆速。实验在带有矩形沟槽(截面积为 3mm×2mm)的有机玻璃基板上进行,将药剂压入槽内,不同位置的电离探针可给出药剂各段的爆速,以其平均值作为一定装药密度下的爆速值。主装炸药由太安传爆药(太安:硅橡胶=91:9)引爆,而太安传爆药又是用斯蒂酚酸铅电引火头引爆。探针间距 $\Delta s=6\text{mm}$,测得的结果见表 3。

表 3 爆速测量结果

Table 3 Detonation velocity measured

炸 药	压药密度/(g/cm ³)	结晶密度/(g/cm ³)	相对密度/(%)	爆速测量值/(m/s)
RDX	1.78	1.82	97.80	8710
CP	1.26	1.97	63.45	5424 (平均值)
Pb(N ₃) ₂	3.96	4.71	84.08	5123 (参考值)

Baer 报道了 CP 在装药密度为 1.40g/cm³ 时,燃烧转爆轰距离(the run distance to detonation)为 4.5mm^[1],而 Pb(N₃)₂ 为 1~3mm, RDX 为 20~40mm^[2]。

3 对实验结果的讨论

3.1 热分解机理的差异与炸药的爆轰行为

从 DSC 实验谱图(图 1)可以清楚地看出, RDX 受热后出现吸热与放热两个谱峰。吸热峰值温度为 204.7℃,代表了 RDX 的熔化过程。随着温度的进一步升高,液态的 RDX 在 215℃ 开始分解,由于分解过程缓慢均匀,因而分解放热峰呈平滑丰满型,热分解过程不出现爆炸声响。这种热分解机理代表了猛炸药热分解规律的普遍现象。

Pb(N₃)₂ 则与 RDX 热分解机理不同,其 DSC 谱图上无吸热峰出现,表明 Pb(N₃)₂ 的热分解过程不经过相变阶段,而是在温度达到 319.8℃ 时,固态的 Pb(N₃)₂ 晶粒直接分解为气态产物和部分固体残渣,而且分解放热突然,其放热峰陡峭。当样品池中药量较大(如大于 1.0mg)时,出现爆炸声响。这种分解特征构成了起爆炸药与猛炸药的一个重大差异。从上述起爆药与猛炸药热分解过程的差异,可以解释为什么猛炸药不像起爆药具有较高的起爆感度,且被起爆之后能迅速地向爆轰转变的特征。

从 CP 的 DSC 曲线(图 2)可知,它的热分解过程既具有猛炸药的特征,也有起爆药特征。当温度距 CP 分解点较远时,即 $T < 130^\circ\text{C}$, 药剂表现出良好的热安定性。VST 实验^[2]说明,在 100°C 加热 48h, CP 失重率极小,且观察不到受热后 CP 有任何晶形晶态外观颜色的变化。在 $\varphi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程序升温控制下,当温度 $T = T_c = 265^\circ\text{C}$ 时, DSC 曲线上出现了一个小的吸热峰。温度继续升高则 DSC 图上出现缓慢放热变化,相应地 TGA 曲线显示出热失重现象^[3],表明生成了部分气态产物。当分解放热持续到 $T = T_c = 287.3^\circ\text{C}$ 时,反应突然加快, DSC 曲线在 T_c 点斜率不连续,故视 T_c 为热分解反应由慢转快的临界转变点。

在 T_c 点以前, CP 的热变化表现出类似于猛炸药的特征,而在 T_c 点之后,它又表现出起爆药的特征。CP 炸药的这种兼有猛炸药与起爆药双重性质的特性在 DSC 曲线图上得到了充分体现。这与前述感度和爆轰性能的实验结果是一致的。

实验还发现,当温度升高到临界点时,若用 2mg 以上样品,在内径约 4mm 的样品池中堆积起来,则会发生爆炸现象,这是由于快速分解所释放的热量来不及散失而引起自加速反应的缘故。这也为说明 CP 在 T_c 点之后充分表现为起爆炸药特征提供了另一有力佐证。

3.2 初始激发能量的阈值问题

在进行撞击感度实验时发现,在一定实验条件下, RDX 炸药可能完全爆炸,也可能是部分分解、变色等,但 CP 和 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 无此现象。此两种炸药受冲击后的试样或者被压成薄片状,颜色不变,说明未发生任何分解;或者试样全部炸净,产生响亮、清脆的爆炸声。把这种实验现象同起爆药在热分析中的临界温度 T_c 综合分析,清楚可知,在所试条件下, CP 炸药对外界初始能量作用的敏感性有一阈值,超过此阈值,则发生反应,并且爆炸易于传播下去,以致引起全部试样的爆炸。而 RDX 一般没有确定鲜明的能量激发阈值线。

3.3 CP 具有低撞击感度的原因

由表 2 可知, CP 表现出的低撞击感度(爆炸率 32%, 低于 RDX 的 50%), 这与 CP 炸药具有较强的塑性有关。实验发现, CP 炸药受撞击后被压成薄片,薄片均匀密实,难以散开。这说明药剂在受到挤压时,发生了塑性流动。塑性流动耗散了能量,使一部分冲击能转变为药剂颗粒的流动动能,从而未能使落锤的全部能量用于促进试样中热点生成。

3.4 分子结构的影响

RDX 分子为环状结构(图 3),环上每个 C 原子成四个单键饱和, N 原子由三个单键分别与 C 原子和 $-\text{NO}_2$ 上 N 原子结合,也呈饱和状态。这样的环状饱和分子结构在化学性质上是稳定的。由于每个环上原子所处的化学环境相同,因此,分子的整体性强,不存在易使环解离的“缺口”。而 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 分子则是由 Pb^{2+} 和 2N_3^- 组成(图 4),但由于 N_3^- 和 Pb^{2+} 的电负性差异较小($\Delta X = X_{\text{Pb}} - X_{\text{N}} = 2.33 - 3.04 = -0.71$),决定了金属 Pb 与 N_3^- 之间的键型是介于离子键和共价键之间的过渡键型。 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 分子中 $-\text{N}=\text{N}-$ 键相对较弱,它是引发分子破裂的“缺口”。在分子破裂产生大量 N_2 气的同时,放出大量热量,使反应以自催化方式迅速传播下去。这是 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 燃烧转爆轰速度较快的重要原因。

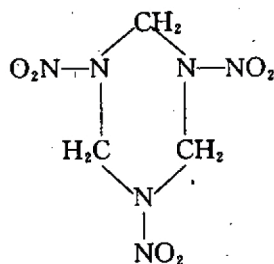


图 3 RDX 的结构式
Fig. 3 Structure of RDX

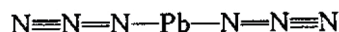
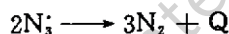
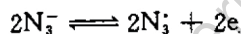
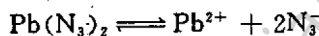


图 4 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的结构式
Fig. 4 Structure of $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

按自由基传递方式进行的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的热分解过程决定了它受激后快速转爆轰的性能^[3]:



CP 的分子结构复杂(图 5), 它的热分解过程由 $\text{Co}^{3+} \leftarrow \text{NH}_3$ 键引发, 当 5 个 NH_3 配体解离后, 5-氰基四唑环从分子母体游离开, 成为自由基, 随后被氧化成 N_2 、 CO 等气态分子。四唑环的破裂及随后的自由基反应使 CP 热分解以爆炸方式传播下去^[4], 而分解一旦以爆炸方式完成, 则伴随有 ClO_4^- 参加的复杂的氧化-还原反应。因此, CP 的分子热解方式决定了它的爆炸性能介于典型起爆药与猛炸药之间, 具备高能、钝感和快速燃烧转爆轰的特点, 临界分解温度和激发能量阈值是描述 CP 的两个典型参量。

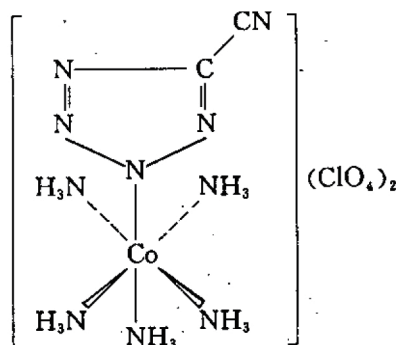


图 5 CP 的结构式
Fig. 5 Structure of CP

参 考 文 献

1. Baer R. Study of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in the Granular Explosive, CP. SANDIA 83-1929, U. S. A.

- 2 陈福梅. 火工品原理与设计. 兵器工业出版社, 1990. 135
- 3 耿俊峰. 高能配位化合物 2-(5-氨基四唑)五氮合钴(Ⅲ)高氯酸盐(即 CP 炸药)的合成、结构与性能研究(工学博士学位论文). 北京理工大学, 1991.
- 4 劳允亮, 李振煜. $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 热分解和热爆炸机理的实验与论证. 含能材料, 1994, 2(2), 1~6
- 5 耿俊峰, 劳允亮. CP 的电子结构与热分解规律. 北京理工大学学报, 1992, 12(1), 40~45

A COMPARATIVE STUDY ON THE THERMAL DECOMPOSITION AND DETONATION BEHAVIORS OF CP, RDX AND $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

Geng Junfeng Lao Yunliang

(Beijing Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering)

ABSTRACT Based on the results of DSC, sensitivity tests and detonation parameter measurement, a comparative study is made to analyze the difference of thermal decomposition and detonation behaviors of the typical high explosive RDX, primary explosive $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ and a new explosive CP whose explosion properties are considered to be in between RDX and $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

KEY WORDS α -lead azide, RDX, CP explosive, thermal decomposition, detonation.