

文章编号: 1006-9941(2004)06-0346-04

## 电点火头药剂贮存失效的组分分析

涂小珍<sup>1</sup>, 严楠<sup>1</sup>, 华琦<sup>2</sup>, 李平选<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081;

2. 西安北方庆华电器集团公司, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 采用 X-射线衍射实验, 分析了电点火头在非密封加速寿命试验后各个时间点上药剂组分的变化情况。加速寿命试验温度为  $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为  $95\% \pm 3\%$ 。结果表明: 该点火头药剂受潮易变质发生反应, 加速寿命试验 1.5 天后, 药剂成分基本没有发生变化; 加速寿命试验 3 天后,  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  的衍射峰强度有所减弱, 但没有发现新的物质; 加速寿命试验 6 天后, 药剂成分完全发生变化, 变成其它新的物质; 加速寿命试验 9 天后, 点火头药剂成分除了具有与 6 天相同的一些物质特征峰外, 还发现了  $\text{PbSO}_4$  的特征峰, 对药剂中的绿色生成物进行分析, 确定该物质为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

**关键词:** 分析化学; 电火工品; 点火药; 加速寿命试验; X-射线衍射分析

**中图分类号:** TJ45<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

### 1 引言

某引信用电点火头(以下简称点火头)在南方某库房自然条件下贮存 6~7 年后, 使用中出現较大比例的瞎火失效现象。经取样解剖发现, 该点火头药剂变色, 结构变得疏松, 桥丝和焊桥脚线存在着不同程度的腐蚀, 有些甚至出现了断桥现象。初步分析认为, 药剂变质是导致该点火头失效的主要原因。由于该点火头所用点火药剂在其他种类的军用和民用火工品中也被广泛使用, 因此研究这种药剂的贮存失效机理和原因, 对提高其它火工品在使用和贮存中的可靠性将具有重要的意义。南京理工大学曾用红外吸收光谱法(IR), 对该类型点火药剂在高温高湿加速寿命试验后药剂组分的变化进行了分析, 发现试验后点火药剂中有  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{NO}_3^-$  等新物质出现,  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  几乎完全发生分解<sup>[1]</sup>。红外吸收光谱法是通过物质对不同波长的红外光的吸收程度来鉴别物质的, 它在具有官能团的有机物和高聚物的定性及结构分析中应用较广, 但对于其它有些物质, 比如单原子离子, 如  $\text{K}^+$ , 同质双原子分子, 如  $\text{N}_2$ , 对称分子如  $\text{CO}_2$  等, 由于它们不能产生红外吸收峰, 使红外吸收光谱法在无机物的物相分析中具有较大的局限性<sup>[2]</sup>。而 X-射线衍射法在对物质

中由各种元素形成的具有固定结构的化合物(其中也包括单质元素和固溶体)进行物相分析时没有这样的限制<sup>[3]</sup>。因此, 本文采用 X-射线衍射法, 研究该点火头药剂在模拟自然贮存 5 年、10 年、15 年的高温、高湿环境作用后药剂组成成分的变化。

### 2 加速寿命试验及分析

#### 2.1 试验用点火头及加速寿命试验

加速寿命试验所采用的点火头的原材料、生产工艺与失效引信所用完全相同。桥丝为镍铬丝, 点火药由氯酸钾、硫氰酸铅、铬酸铅并采用硝棉漆作为粘合剂混制而成, 防潮漆为硝棉漆。在点火药中, 氯酸钾( $\text{KClO}_3$ , 质量 50%)起氧化剂作用, 硫氰酸铅( $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ , 47%)起还原剂的作用, 铬酸铅( $\text{PbCrO}_4$ , 3%)起着着色剂作用, 在反应中同时还起第二氧化剂的作用<sup>[4]</sup>。

参照企业标准 Q/AH0180-93《火工品加速寿命试验 高温高湿试验法》, 将实验用点火头非密封包装, 在温度  $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $95\% \pm 3\%$  条件下进行加速寿命试验 1.5 天、3 天、6 天、9 天(各 40 发), 其中 3 天、6 天、9 天分别对应模拟自然贮存条件下 5 年、10 年、15 年的变化状况。在每一个贮存时间点上取样作如下观测: 测量点火头电阻变化, 解剖点火头观察桥丝外观受腐蚀情况和药剂颜色、密实程度等外观变化, 对药剂取样进行 X-射线衍射实验, 分析药剂组分变化。依据这些观察, 可以判定药剂失效机理和原因。

收稿日期: 2004-04-29; 修回日期: 2004-06-24

作者简介: 涂小珍(1976-), 女, 在读研究生, 从事含能材料失效研究。e-mail: mianyang@bit.edu.cn

### 2.2 电阻检测和点火头解剖观察

试验前后的电阻变化和解剖观察结果汇总后见表1。

表1结果表明,随着贮存时间的延长,点火头的电阻、药剂颜色均发生变化:高温高湿加速寿命试验1.5天、3天后点火头电阻变化较小,且都在合格电阻

范围内,6天、9天后点火头电阻变化较大,且出现电阻不合格现象;药剂颜色由浅变深,由米黄色变成深黄色,9天后观察药剂有明显的绿色物质生成。这与贮存6~7年后失效点火头解剖结果相似,从而可以断定点火头贮存瞎火失效是由环境温湿度影响引起的。

表1 不同时间电点火头测试和解剖结果

Table 1 Results of electric matches test and dissection at different accelerating life test times

时间/d	试验产品数量/发	初始发火电阻值范围/ $\Omega$	试验后合格电阻值范围/ $\Omega$	试验后电阻合格数/发	电阻失效率/%	解剖结果
0	160	9.3~14.1	9.3~14.1	160	0	药头密实,药剂呈米黄色,桥丝有退火后的光泽。
1.5	40	9.3~13.9	9.4~13.9	40	0	药头密实,药剂呈米黄色,桥丝无变化。
3	40	9.5~14.1	9.7~14.3	40	0	药头稍疏松,药剂颜色呈淡黄色,桥丝无变化。
6	40	9.6~14.1	10.5~13.7	38	5.0	药头药剂疏松、颜色深黄,桥丝出现被腐蚀断的现象。
9	40	10.4~13.5	12.9~14.6	17	57.5	防潮漆与药头脱离,药剂疏松、颜色深黄且有绿色物质生成,电阻不合格产品桥丝有的已被严重腐蚀,有的已没有桥丝残留痕迹。

### 2.3 X-射线衍射分析

由于任何一种晶体物质都有特定的晶体结构。在一定波长的X-射线照射下,每种晶体物质都会产生自己的特征峰,且晶体物质与其特征峰一一对应。X-射线衍射实验就是将试样测得的特征峰与已知结构物质的特征峰进行对比,从而鉴定出试样中存在的物质。

以下给出了对应加速寿命试验1.5天、3天、6天、9天后的点火头药剂进行X-衍射的图谱。

图1是加速寿命试验1.5天后药剂的X-衍射图谱。通过PDF卡片检索,图1中只出现 $Pb(SCN)_2$ 和 $KClO_3$ 的衍射特征峰,没有出现任何其它别的物质的特征峰。其中面间距为5.420,4.833,4.576,4.126等的峰是 $Pb(SCN)_2$ 的衍射特征峰;在3.450,3.341,2.868等处是 $KClO_3$ 的衍射特征峰。因此,可以肯定:加速寿命试验1.5天后,药剂的基本成份没有发生变化。

图2是加速寿命试验3天后点火头药剂的X-衍射图谱。图谱上, $KClO_3$ 和 $Pb(SCN)_2$ 的峰的位置基本上没有发生大的变化,但是强弱发生了变化。在标准图谱中, $Pb(SCN)_2$ 的含量和 $KClO_3$ 的含量相当。与标准图谱相比, $KClO_3$ 的相对强度有所提高,说明加速寿命试验3天后, $Pb(SCN)_2$ 可能由于药剂受潮发生了反应,以至于相对含量减小。

图3是加速寿命试验6天后药剂的X-衍射图谱。与图2相比,药剂的衍射花样发生了变化且较图2的复杂,说明药剂的组分已发生了变化。

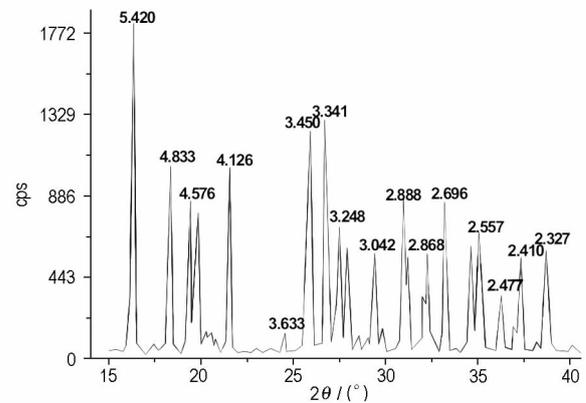


图1 加速寿命试验1.5天后药剂的X-衍射图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of composition after 1.5 days accelerated life test

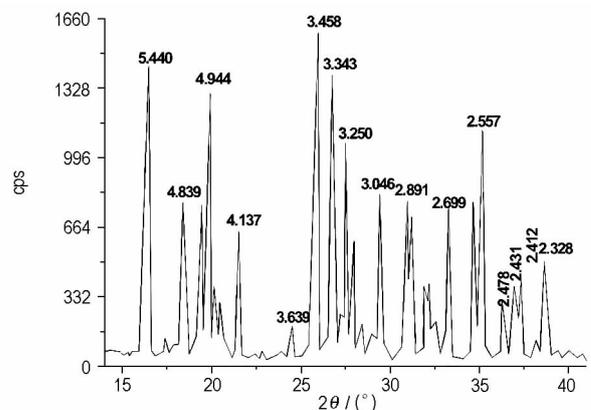


图2 加速寿命试验3天后药剂的X-衍射图谱  
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of composition after 3 days accelerated life test

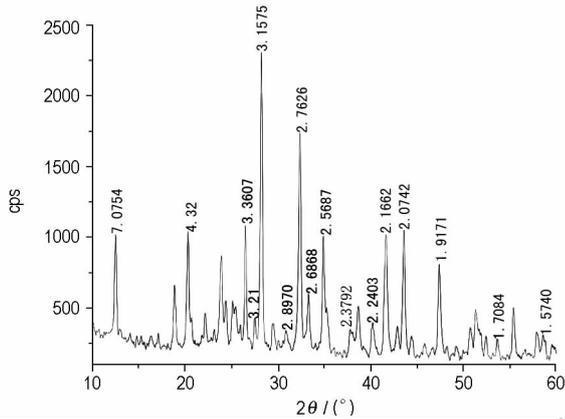


图3 加速寿命试验6天后药剂的X-衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of composition after 6 days accelerated life test

分析结果表明,在该X-衍射图谱中已找不出原点火药的组分( $\text{KClO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ )的特征峰,而出现了 $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ (在面间距4.23,2.5687,2.0742,2.1662等)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (在面间距3.3607,3.21029等)、 $\text{KCN}$ (在面间距2.6868,1.7084等)、 $\text{KCl}$ (在面间距3.1575,2.2403,1.5740等)、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (在面间距2.7626,2.3792,1.9171等)、 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (在面间距3.1575,7.0754,2.8970等)等物质的特征峰,这说明高温高湿加速寿命6天后,点火头的药剂由于受环境温、湿度的影响,已经变成其它物质。

图4是加速寿命试验9天后药剂的X-衍射图谱。与图3相比,各组成相的衍射花样叠加后形成的图谱较加速寿命试验6天后的图谱复杂。

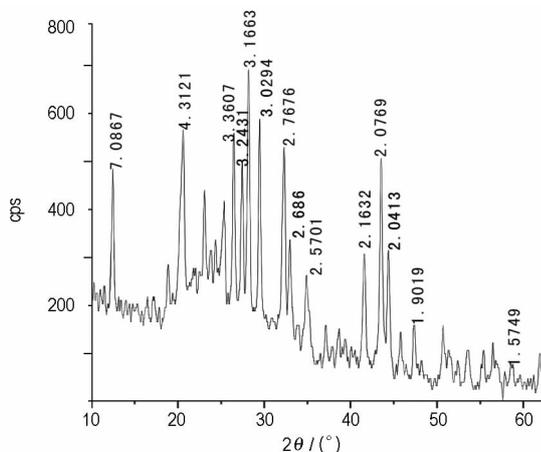


图4 加速寿命试验9天后药剂的X-衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of composition after 9 days accelerated life test

分析结果表明,在加速寿命试验9天后药剂的X-衍射图谱上,未出现 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 物质的特征峰,而出现了新物质 $\text{PbSO}_4$ 的特征峰(在面间距2.0769,3.0294,2.0413等),同时,物质 $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ (如面间距2.7676,2.5701,2.1632等)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (如面间距3.3607等)、 $\text{KCl}$ (如面间距3.1663,1.5749,1.820等)、 $\text{KCN}$ (如面间距2.686,1.7055,1.9019等)、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (如面间距3.2431,2.7153,2.7676,1.9217等)的特征峰强度发生了变化。通过对贮存9天后药剂中的绿色生成物的分析,确定该绿色物质是 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。这说明点火药剂在贮存6天的基础上由于环境温、湿度的影响,继续发生化学反应。

### 3 结论

(1)  $\text{Pb}(\text{SCN})_2/\text{KClO}_3$ 型点火药在高温高湿加速寿命试验过程中发生变质,产物组分腐蚀桥丝,是最终导致点火头失效的原因。同时,该研究结果也表明,对该类型点火药的火工品必须密封贮存,防止药剂因吸潮变质。

(2) 不同加速寿命时间点上药剂的X-衍射图谱不同,随着贮存时间的延长,点火药剂的组分发生了变化,由各组分的特征衍射花样叠加的图谱也越复杂。

(3) 在加速寿命试验6天和9天后药剂的X-衍射图谱上,可能还存在未被鉴定出的其它物质。

(4) 采用X-射线衍射分析能较全面地分析出点火药剂组分的变化。

#### 参考文献:

- [1] 周彬,秦志春,徐振相,等. 电点火头加速寿命试验药剂及桥丝变化分析[J]. 爆破器材,2000(6):18-20.  
ZHOU Bin, QIN Zhi-chun, XU Zhen-xiang, et al. The change of the fusehead composition and bridgewire after the accelerating life test of the fusehead [J]. *Explosive Materials*, 2000(6):18-20.
- [2] 陈允魁,编. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,1993.
- [3] 李树棠. X-射线衍射实验方法[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.
- [4] 李桂茗. 火工品[M]. 南京:华东工程学院,1981.

## Composition Analysis on Deterioration of Electric Match Charge in Storage

TU Xiao-zhen<sup>1</sup>, YAN Nan<sup>1</sup>, HUA Qi<sup>2</sup>, LI Ping-xuan<sup>2</sup>

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, BIT, Beijing 100081, China;

2. Xi'an North Qing Hua Electric Apparatus Group CO. LTD., Xi'an 710025, China)

**Abstract:** The changes of the electric match composition at different time simulating accelerated life test were analysed by X-ray diffraction. The conditions of the life test were temperature ( $60 \pm 2$ ) °C, relative humidity  $95\% \pm 3\%$ . It was found from the test that when high humidity and high temperature atmosphere exist, the electric match composition would deteriorate easily. Results show that the composition is not changed after the life test proceeds 1.5 days, but the relative peak value of  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  become weaken after 3 days. Any of its original material could not be found from X-ray spectrogram after 6 days. The characteristic peaks were observed after 9 days lifetest, like after 6 days life test. Furthermore,  $\text{PbSO}_4$  diffraction peak and green material  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  were also found when 9 days.

**Key words:** analytic chemistry; electric explosive initiator; powder; accelerated life test; X-ray diffraction analysis



### 《含能材料》第四届编委会第二次会议在厦门召开

在"2004年全国含能材料发展与应用学术研讨会"期间,《含能材料》编辑部于2004年11月17日在厦门组织召开了第四届编委会第二次会议,来自北京理工大学、南京理工大学、西安近代化学研究所、中北大学及中国工程物理研究院等单位的编委参加了会议。应编辑部邀请,经福谦院士、傅依备院士、徐志磊院士、孙承纬院士、孙颖主任、中国科协冯长根书记及中国兵工学会许毅达副理事长也出席了本次会议。

会议由本刊名誉主编董海山院士主持,黄辉主编代表期刊主办单位及编辑部欢迎各位编委老师的参会,舒远杰副主编就编辑部在新一届编委会领导下近两年工作情况向与会者作了报告并提出了今后工作设想。各位编委在认真听取编辑部工作报告的基础上展开了热烈的讨论,与会编委一致认为《含能材料》近两年来在采取由季刊改为双月刊、增加页码及拓宽刊登内容等一系列新举措后,载文量迅速上升,被EI收录率逐步增加,在各相关院校的影响和被认可程度得到提高,所取得的成绩是显著的,但与同类期刊相比还存在一定差距,尚需继续努力提高刊物的学术水平和编辑出版质量,才能促进期刊的良好发展,跻身于优秀期刊行列。

与会编委畅所欲言,对《含能材料》寄予了关怀和厚望,编辑部全体同志表示,一定不辜负大家的期望,尽快将所提建议进行整理,并进行落实。相信在各位编委的关心和支持下,在编辑部全体同志的努力下,《含能材料》一定会在不久的将来取得更大进步。(相关图片见彩页)