

Application of Zinc Azotetrazole in Electric Explosive Devices

Youying Zou Yuping Gao Min Zhao Wenmin Wang Huan Yang

Zhejiang Wuchan Guanghua Civil Explosive Equipment Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, 324400, China

Abstract

Zinc Azotetrazole (ZnATZ) is not easy to absorb moisture, has a low false density, has a good flame sensitivity, and has a high impact sensitivity. It can be used as an ignition agent and a firing agent. As a component of the firing agent, ZnATZ has a suitable impact sensitivity, and can avoid the lead-containing detonation toxicity, which causes the decomposition gas to have black smoke or large residues. In addition, ZnATZ can also be used as a donor drug for flying disc detonators. Zinc Azotetrazole (ZnATZ) is a lead-free material and has the required thermal stability, and can be ignited instantly and reliably with extremely small thermal energy. As an ignition powder, ZnATZ agent can be widely used in the manufacture of electric pyrotechnics and has good application prospects.

Keywords

Zinc Azotetrazole; green detonator; process; crystal form; sensitivity

偶氮四唑锌在电火工品中的应用

邹有英 高玉平 赵敏 王文敏 杨欢

浙江物产光华民爆器材有限公司, 中国·浙江 衢州 324400

摘要

偶氮四唑锌(ZnATZ)不易吸湿,假密度较小,具有良好的火焰感度,撞击感度较高,能用作点火药和击发药。作为击发药组分,ZnATZ具有合适的撞击感度,而且能避免含铅起爆毒性大致使分解气体有黑烟或者残渣量较大问题。此外,ZnATZ还可以用作飞片式雷管的施主药。偶氮四唑锌(ZnATZ)为不含铅材料,同时具有所需的热稳定性,并且可由极小的热能瞬间可靠点火。ZnATZ药剂作为点火药,可广泛应用于电火工品制造中,具有良好的应用前景。

关键词

偶氮四唑锌(ZnATZ);绿色起爆药;工艺;晶型;感度

1 引言

偶氮四唑锌(ZnATZ)为四唑类上具有较高的含氮量、高能、高产量时,对环境污染小^[1]。四唑基团C上H原子容易被不

稳定基团或金属离子取代,随取代基和成盐基团不同,得到不同性能的化合物。这类化合物由于含氮量高且含碳量低,容易形成负氧平衡,燃烧或爆炸产生的最终产物绝大部分为氮气,对环境污染和健康危害程度极小。将偶氮键引入四唑分子结构中,提高了氮含量,增加了生成焓。偶氮四唑锌不含有毒金属,生成焓高,分解气体绝大部分为氮气,满足了高能绿色的要求。

ZnATZ静电火花感度较为敏感,火焰感度较高,假比重0.3左右,粒度较小,可以用作电火工品点火药剂,尤其适合点火头的蘸药^[2]。目前,中国电火工品品种、用量越来越多,点火药需求量与日俱增。论文主要围绕ZnATZ的制备技术及在电火工品中的应用等进行研究述评。

2 ZnATZ的制备技术

2.1 合成路线

ZnATZ是以偶氮四唑钠盐和锌盐为原料,通过置换反应

【作者简介】邹有英(1978-),女,本科学历,工程师,浙江物产光华民爆器材有限公司项目负责人,主攻工艺、火工药剂领域,从事火工品设计与开发研究。

高玉平(1971-),男,本科学历,工程师,浙江物产光华民爆器材有限公司副总经理,从事火工品设计与应用研究。

赵敏(1966-),男,本科学历,工程师,浙江物产光华民爆器材有限公司研发中心主任,从事火工品设计开发研究、机械零部件、工装设计开发研究。

王文敏(1975-),男,本科学历,工程师,浙江物产光华民爆器材有限公司项目主管,从事火工品设计与制造研究。

杨欢(1995-),男,本科学历,助理工程师,浙江物产光华民爆器材有限公司军品部副部长,从事火工器材设计开发、火工器材测试方法的研究。

得到目标化合物 5, 5'-偶氮四唑锌, 采用 THIELE 碱性氧化法将 5-氨基四唑氧化生成 5, 5'-偶氮四唑钠 (NaATZ), NaATZ 与锌离子在溶液中发生置换反应生成 5, 5'-偶氮四唑锌 (ZnATZ), 具体合成路线见图 1、图 2。

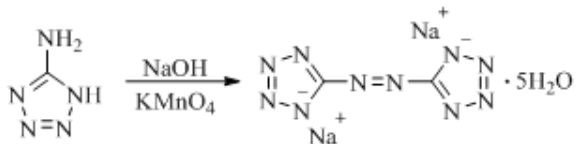


图 1 偶氮四唑钠的合成路线

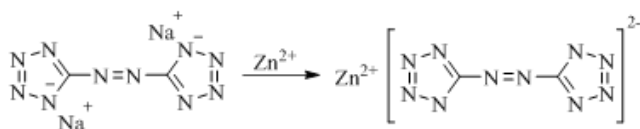


图 2 偶氮四唑锌的合成路线

2.2 制备过程

考虑 5, 5'-偶氮四唑钠 (NaATZ) 在工厂现有设备中不适合化合, 故此中间体采用外购中间体, 化合流程见图 3, 化合设备图见图 4。

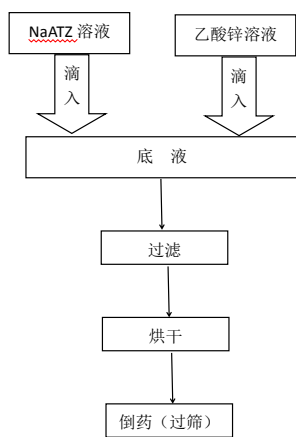


图 3 化合流程图

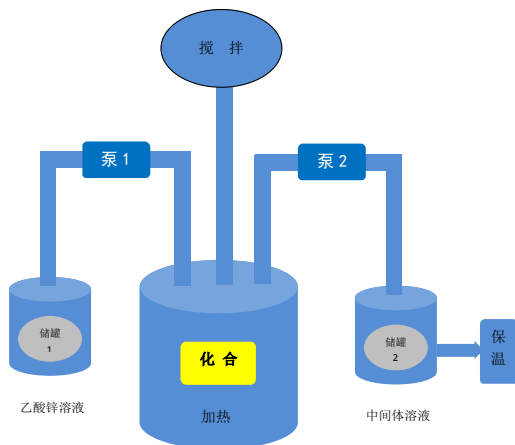


图 4 化合设备图

ZnATZ 中含有偶氮基团和四唑生色官能团, 其颜色为黄色, 不易染色, 显微镜下观察 ZnATZ 结晶为近似球聚晶^[2], 化合后药剂照片见图 5。堆积法测得假比重为 0.3g/cm³~0.5g/cm³。



图 5 药剂图

3 药剂性能

3.1 理化分析

取约 0.3g 试料 (ZnATZ) 置于锥形瓶中, 加 15ml 硝酸溶液, 摇动锥形瓶使试料完全溶解。过量硝酸用氢氧化钠溶液中和。加 15ml 乙酸-乙酸钠缓冲液, 2 滴二甲酚橙指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定溶液由紫红色变为橙黄色即为终点。锌的质量分数为:

$$X = \frac{CV \times 0.06541}{m} \times 100\%$$

按此公式算得锌含量为 28.7%, 此含量锌的 ZnATZ, 无结块、蓬松, 假比重约 0.3g/cm³~0.5g/cm³, 符合使用要求。

3.2 干态、湿态性能

湿态 ZnATZ 用导火索或小药头激发, 均不能被激发。湿态激发见图 6。



图 6 湿态激发图

干态用小药头能被激发, 激发后的输出性能见图 7。



图 7 输出性能图

此图可以说明, ZnATZ 具有弱起爆输出功能。

3.3 静电、火焰性能

ZnATZ 爆炸产生少许白烟, 燃烧完全, 仅有少量线黄色氧化锌残渣。爆发点低为 235℃, 静电感度 50% 发火点能量为 0.6mJ, 静电火花感度较为敏感, 火焰感度高, 按升降法实验 50% 发火的特征高度, 测得结果 47.3cm, 火焰感度高, 可用作点火药。

4 药剂应用

4.1 电火工品中药剂应用

根据 ZnATZ 的性能, 可作为单质点火药也可与其他药剂混合作为混合点火药, 应用于多种电火工品中。

4.1.1 电爆管 (电雷管)

电爆管 (电雷管) 是一种用来引爆炸药的装置或引爆下一级雷管的火工元件。其引爆有直流引爆、电容器放电引爆^[3]。电爆管的通用结构为在管壳内装入炸药、起爆药、点火药与电极塞 (半导体桥塞) 一起压制收口退出。

电爆管主要流程图, 见图 8。

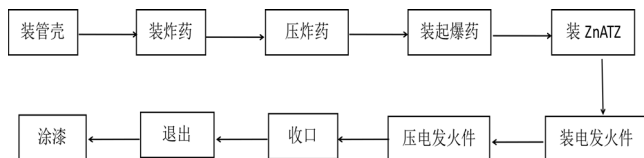


图 8 电爆管主要流程图

4.1.2 电点火头 (管)

电点火头的核心是一种电发热材料, 在电热材料的周围裹上一层点火药物, 构成点火头, 当通过一定大的电流使电发热材料产生高热, 引燃药物形成高温火球, 从而达到点火的目的。电点火头广泛应用于烟花产品、消防灭火器中。遗憾的是目前大多数工业用电点火头用剂含有铅, 如三硝基间二酚铅、四氧化三铅等。当这些化合物燃烧时产生含铅的烟雾。这些铅的污染物对现场的工作人员及观众的健康造成伤害。而偶氮四唑锌 (ZnATZ) 为不含铅材料, 同时具有所需的热稳定性, 并且可由极小的热能瞬间可靠点火。根据大量试验证明, 偶氮四唑锌 (ZnATZ) 的点火是可靠的。

偶氮四唑锌 (ZnATZ)、硝化棉胶液与稀释剂调配成具有一定粘稠度的、适合蘸药的状态。

电点火头主要流程图, 见图 9。

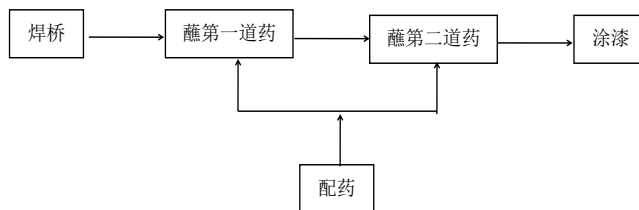


图 9 电点火头主要流程图

第一道药多为单质药 (ZnATZ、碱式 LTNR), 也有少数为混合药; 第二道药多为混合药。

电点火头实物图见图 10。



图 10 电点火头实物图

4.2 应用于电火工品中的性能

发火可电容放电发火, 也可通电流发火, 根据产品指标而定。测时可采用声靶法, 也可采用电流探头、光电法等测试。现采用最常规的声靶法示波器进行测时, 由示波器采集数据, 并显示时间数据。

测时系统图见图 11。

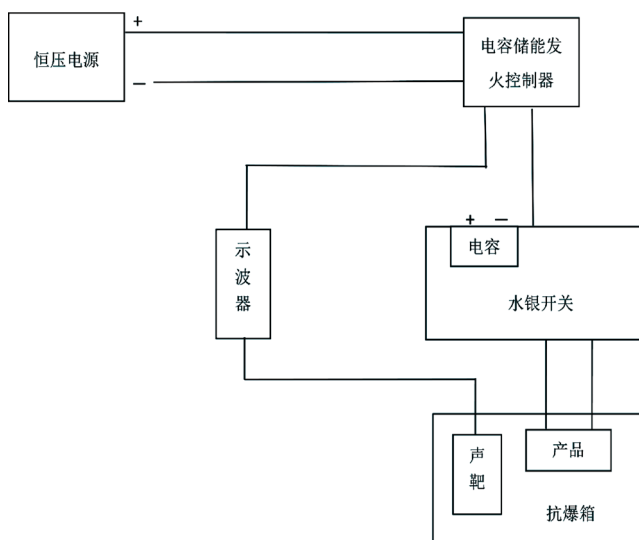


图 11 测时系统图

某电点火头测时数据见图 12、某电爆管测时数据见图

13。

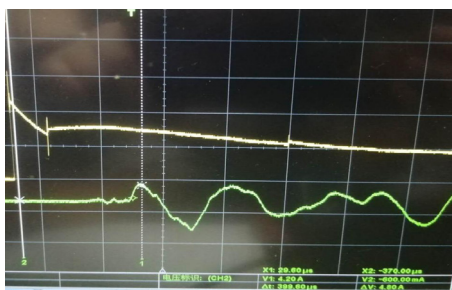


图 12 某电点火头测试时图

如图 12 所示, 桥丝直径为 0.040mm, 药剂为 ZnATZ。

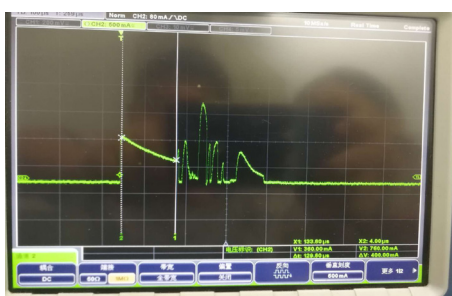


图 13 某电爆管测试时图

如图 13 所示, 桥丝直径为 $\phi 0.012\text{mm}$ 、药剂为 ZnATZ, 测试数据表明, ZnATZ 达微秒级, 可瞬间点火^[4]。对于要求定距功能的电火工品, 瞬间点火其精度一致性更可靠。

4.3 ZnATZ 与其他点火药优劣对比

4.3.1 颗粒度

ZnATZ 与其他点火药对比分析见表 1。

表 1 ZnATZ 与其他点火药对比分析表

序号	药剂名称	单质药	混合药	金属元素
1	LTNR	颗粒粗	粗细相差太大, 蘸药时容易分层	含铅(重金属)
2	LTNR(碱式)	假比重 1.0-1.2	粗细度均匀性相似	含铅(重金属)
3	ZnATZ	假比重 0.3-0.5	粗细度均匀性相似	不含铅

作为点火药, 合适的粒度对工艺性、质量一致性来说是极其重要的^[5]。ZnATZ 与 LTNR (碱式) 其颗粒度均可作为点火药, 但对于制造 LTNR (碱式) 困难的企业可以尝试用 ZnATZ 替代 LTNR (碱式)。

4.3.2 烟、光

ZnATZ 具有无烟无光特点(影视烟火产品要求电点火头、电爆管等具有无烟无光的影视效果), 鉴于公司设备仪器无法拍摄瞬间的烟光, 因此暂用白布展示烟效。LTNR (碱式) 点火药, 发火后白布上明显有烟产生, 见图 14; ZnATZ 作点火药, 发火后白布上基本无烟, 见图 15。



图 14 某点火药烟效图



图 15 ZnATZ 烟效图

5 结论与展望

ZnATZ 药剂具有以下特点:

- (1) 静电火花感度较为敏感, 火焰感度较高。
- (2) 具有弱起爆输出。
- (3) 假比重约 $0.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$, 颗粒度均匀性、一致性较好。
- (4) 具有无烟无光的特点。
- (5) 不含重金属铅, 对环境污染和健康危害极小。

ZnATZ 作为一种新型的点火药, 被广泛应用于电火工品中优于其他点火药, 经过相应的应用试验, 客户适配性试验后反馈, 无任何质量问题。试验表明该药剂作为点火药, 可广泛应用于电火工品制造中, 具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 牛群钊, 王新德, 崔小军. 四唑含能材料研究进展 [J]. 化学推进与高分子材料, 2010(01):7-11
- [2] 中华人民共和国国家军用标准. GJB5891.20-2006 年. 起爆药爆点测定 5s 延滞期法 [S]. 2006
- [3] 熊宇. 起爆药叠氮胍镍的钝感技术研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [4] 中华人民共和国国家军用标准. GJB5891.27-2006. 静电火花感度实验 [S]. 2006
- [5] 蒋荣光. 起爆药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006.