

研究简报

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170667

用 C80 量热仪研究重铵油炸药的热分解特性

李洪伟, 徐飞扬, 夏曼曼, 程扬帆, 龚悦

(安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 借助 C80 微量量热仪研究了多孔粒状铵油炸药、3 种常用的重铵油炸药(乳化炸药/多孔粒状铵油炸药质量百分比分别为 25/75、50/50、75/25)、乳化炸药的热分解特性, 以升温速率 $0.2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 C80 热流速曲线数据为基础, 求解了 5 种炸药试样热分解反应的反应热(ΔH)、表观活化能(E_a)、指前因子($\ln A$)等热力学和动力学参数。结果表明: 乳化炸药的存在抑制了多孔粒状铵油炸药的热分解反应, 使其开始发生热分解反应的温度被明显提高。重铵油炸药的表观活化能和放热反应开始温度均高于多孔粒状铵油炸药和乳化炸药, 由此得出重铵油炸药的热稳定性高于多孔粒状铵油炸药和乳化炸药的热稳定性。

关键词: 重铵油炸药; C80 微量量热仪; 热分解特性; 动力学理论; 热稳定性

中图分类号: TJ 55; O 69

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 04—1799—07

Thermal decomposition characteristics of HANFO by using C80 calorimeter

LI Hongwei, XU Feiyang, XIA Manman, CHENG Yangfan, GONG Yue

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Abstract: A CALVET calorimeter C80 was used to analyze the thermal behavior of porous granular ANFO explosive, three commonly used heavy ANFO explosives and emulsion explosive. The mass ratios of emulsion explosive/porous granular ammonium oil blasting agent of the heavy ANFO explosives are 25/75, 50/50, and 75/25. The thermal kinetic parameters of apparent activation energy (E_a), pre-exponential factor ($\ln A$), and thermodynamic parameter of reaction heat (ΔH) of the five explosive samples were calculated based on the heat flux data in C80 curve with the heating rate of $0.2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. The results show that emulsion explosive has an apparent inhibitory effect on the thermal decomposition reaction of porous granular ANFO explosive, which makes the thermal decomposition onset temperature of porous granular ANFO explosive obviously increased. The calculated values of the apparent activation energy and the onset temperature of the heavy ANFO explosives are higher than that of porous granular ANFO and emulsion explosive. It could be concluded that the thermal stability of heavy ANFO explosives is higher than that of porous granular ANFO explosive and emulsion explosive.

Key words: HANFO explosive; C80 micro calorimeter; thermal decomposition characteristics; kinetic theory; thermal stability

引 言

重铵油炸药 (heavy ANFO) 的技术要点是利用乳

胶体的特点来改变多孔粒状铵油炸药的物理松散状态, 使之形成一个整体, 同时利用乳胶体包覆硝酸铵颗粒, 阻止水对硝酸铵颗粒的浸蚀、渗透, 使颗粒聚集

2017-05-22 收到初稿, 2017-10-01 收到修改稿。

联系人: 徐飞扬。第一作者: 李洪伟 (1979—), 男, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11502001, 11602001, 51374189); 安徽省教育厅科学研究重大项目 (KJ2015ZD18)。

Received date: 2017-05-22.

Corresponding author: XU Feiyang, 2443634307@qq.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (11502001, 11602001, 51374189).

从而达到防水的目的,具有密度大、爆能高、成本低、抗水性能可以调节和使用适应性强等优点^[1-2]。据文献[3-5]报道其最大爆速达 $6168 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度、摩擦感度均很低。

徐志祥等^[6]运用 DSC 技术分析了新型粉状铵油炸药的热分解行为。Lightfoot 等^[7]用 3 种不同的实验装置研究了低加热速率条件下铵油炸药的热分解现象。龚悦等^[8]采用 DSC-TG 联用差示扫描量热仪深入研究了铝粉粒度对乳化基质热分解特性的影响。Xu 等^[9]运用 TG-DTG-DTA 和 TG-DSC-MS 技术探讨了乳化炸药加入 FeS_2 后的热分解产物及热分解过程。吴秋洁等^[10]研究了结晶亚硝酸钠的意外混入对乳化炸药安全性的影响。虽然葛韬武^[1]介绍了重铵油炸药的生产工艺及性能,但其动力学参数及热参数的计算在国内鲜见报道。目前,对炸药热稳定性的研究及其安全性评价,大多采用差热分析、热重法及差示扫描量热法,但所用试样量小(一般为几毫克),难以代表工业炸药真实热分解情况,C80 微量量热仪^[11-12]具有灵敏度高、检测范围广、测定的试样量大并且精度高等特点,在一定程度上能够保证取样的均匀性和代表性等优势。

本文用微量量热法研究重铵油炸药的热分解特性,以 C80 热流速率曲线数据为基础计算其热分解表观活化能和指前因子等化学动力学参数,为提高人们对重铵油炸药产品安全性的认识,加深对炸药从热分解开始,发展到燃烧、再爆炸过程的理解和合理选择其工艺条件、预测预防事故的发生提供理论指导。

1 实 验

1.1 原料

多孔粒状硝酸铵,山西天脊煤化工集团有限公司;柴油,中国石油化工集团公司;硝酸铵,安徽淮化股份有限公司;硝酸钠,安徽华泰化工工业有限公司;复合蜡,南阳石蜡精细化工厂;乳化剂,苏州丰倍生物科技有限公司;亚硝酸钠(敏化剂),磷酸(酸助剂),

自制;水为自来水。

1.2 炸药制备

重铵油炸药制备工艺:加热溶解水相材料至 $110\sim 120^\circ\text{C}$;加热融化油相材料(包含乳化剂),温度控制在 $95\sim 105^\circ\text{C}$;将水相倒入油相中同时搅拌 120 s 制得乳胶基质;待乳胶基质温度为 $55\sim 60^\circ\text{C}$ 时向其添加质量分数为 25%、50%、75%的多孔粒状铵油炸药,搅拌均匀;待乳胶基质温度为 $45\sim 55^\circ\text{C}$ 时再将适量的质量分数为 20%的亚硝酸钠溶液和质量分数为 25%的磷酸溶液分别滴入乳胶基质中,同时进行搅拌,搅拌 100 s 左右即得重铵油炸药,乳化炸药采用相同方式敏化。

按照乳化炸药含量从小到大的顺序将试样标记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]。所用试样为实验室自制,炸药的配方见表 1。

1.3 仪器及实验条件

C80 微量量热仪是法国 SETARAM 公司研发的新一代 CALVET 式量热仪,其主要技术指标为^[13-15]:样品质量 $0\sim 10 \text{ g}$;感度约为 $10^{-6} \mu\text{W}$;可测温度范围为室温 $\sim 573 \text{ K}$;温度扫描速率为 $0.01\sim 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验装置的结构简图如图 1 所示。实验升温速率 $\beta=0.2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,实验气氛为空气。升温范围为室温到 573 K ,同时进行恒定速率降温,降温速率设置为 $\beta=2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,降温范围为 573 K 至室温。为将热流速率控制在安全范围内,样品质量均为 $(100\pm 1) \text{ mg}$ 。

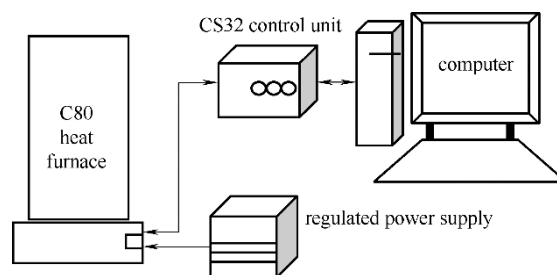


图 1 微量量热仪 C80 测试系统

Fig. 1 C80 calorimeter test system

表 1 5 种炸药试样的构成

Table 1 Constituent of five kinds of explosive samples/%(mass)

Explosive	Porous granular AN	Diesel oil	Ammonium nitrate	Sodium nitrate	Water	Compound wax	Emulsifier
1 [#] (ANFO)	94.5	5.5	—	—	—	—	—
2 [#] (25/75)	70.875	4.125	18.75	2	2.5	1	0.75
3 [#] (50/50)	47.25	2.75	37.5	4	5	2	1.5
4 [#] (75/25)	23.625	1.375	56.25	6	7.5	3	2.25
5 [#] (emulsion explosive)	—	—	75	8	10	4	3

2 结果与讨论

2.1 炸药试样的热分解特点

图 2 显示了 1#~5#炸药试样在升温速率为 $0.2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 C80 曲线。由图 2 可知: 1#~5#炸药试样在 $39 \sim 172^\circ\text{C}$ 区间有吸热峰的存在, 原因是固态硝酸铵的晶型转变, 其吸热峰的数量和峰值大小逐渐减少, 且添加了乳化炸药的多孔粒状铵油炸药, 发生热分解反应放出热量的开始温度被明显提高, 表

明乳化炸药的加入对其热分解具有抑制作用, 分析认为是乳化炸药覆盖了多孔粒状铵油炸药的表面, 掩盖了多孔粒状铵油炸药在此阶段的热分解现象, 2#试样的吸热峰 C 明显变宽, 可能是乳化炸药中的水和乳胶微粒破乳后释放的水蒸发吸热和固体硝酸铵颗粒发生晶型转变两者共同作用的结果。

1#~5#试样的放热过程均可以分为 3 个阶段: 第 1 阶段 (M~O 段), 即反应初始阶段, 该阶段反应热流速缓慢增长 (反应物消耗率一般小于 2%), 随着量

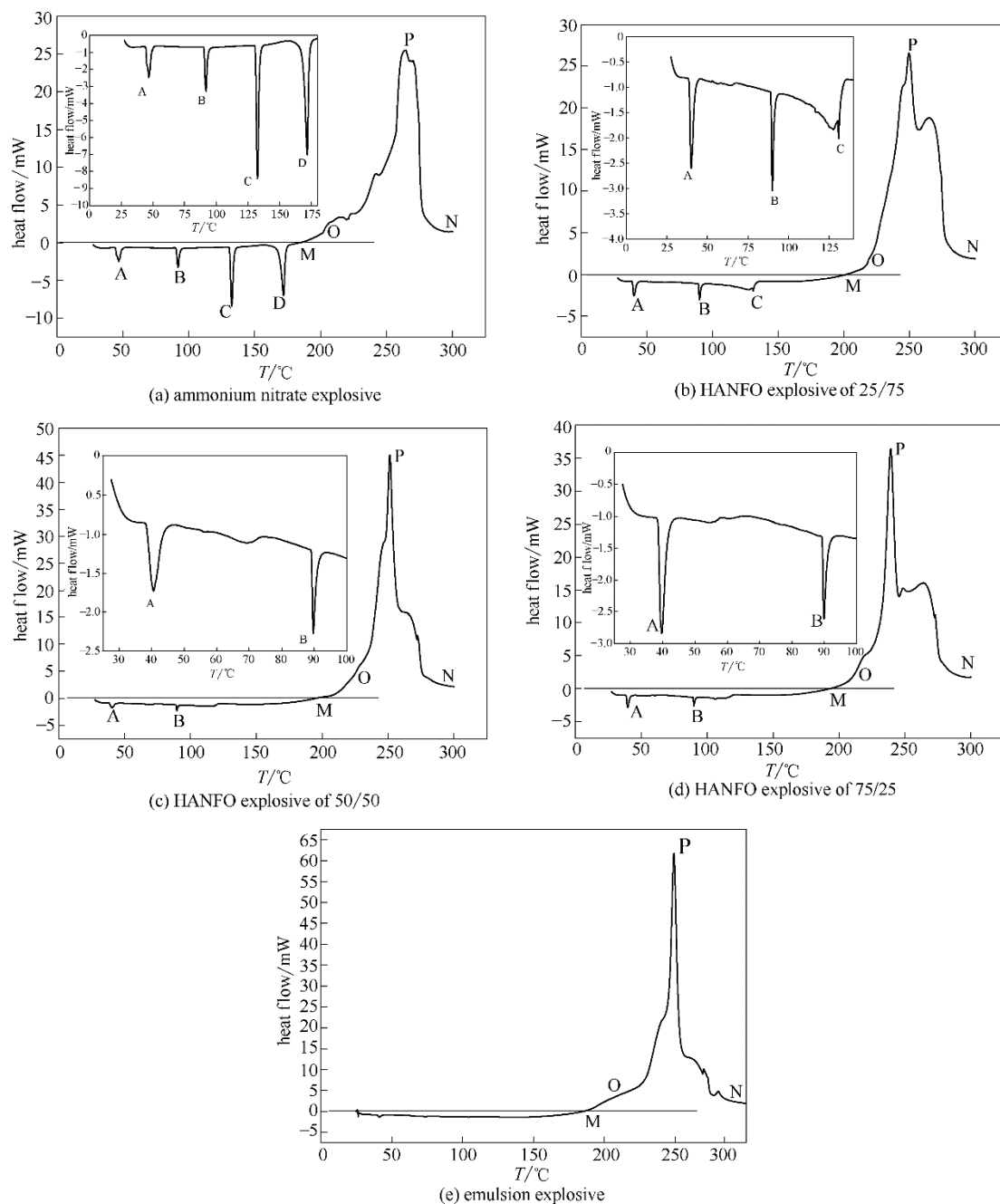


图 2 1#~5#试样在空气气氛下的热流曲线

Fig. 2 Heat flow curve of sample 1#—5# under air atmosphere ($\beta=0.2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

热仪对试样的加热, 试样的放热速率加剧; 第 2 阶段 (O~P 段), 即加速阶段, 该阶段热分解反应速度迅速升高, 当温度升至 P 点时, 试样的热流速率达到最大值; 第 3 阶段 (P~N 段), 即衰减阶段, 该阶段由于反应物逐渐减少, 反应速度逐渐降低, 热流速开始下降, 反应放热峰在 N 点处终止, 但 1[#]试样在加速阶段热分解反应速度增减有所不同, 可能是铵油炸药中油相达到沸点 (轻柴油的沸点是 180~370℃) 蒸发吸热抑制了热流速增长的速度所致; 2[#]、4[#]试样在衰减阶段出现了多个放热峰, 原因可能是硝酸铵的分解产物与乳化炸药的分解产物发生二次反应。5 种炸药试样的放热反应开始温度、反应峰值温度等热危险性表征参数见表 2。

表 2 5 种炸药试样的放热特征参数

Table 2 Exothermic characteristic parameters of five kinds of explosive samples

Sample	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	Exothermic time /h
1 [#]	184.97	294.90	264.48	9.16
2 [#]	195.80	296.92	249.78	8.43
3 [#]	195.87	296.42	251.31	8.38
4 [#]	194.17	296.67	239.06	8.54
5 [#]	185.47	296.86	249.03	9.28

Note: T_{onset} is extrapolated onset temperature; T_{end} is reaction termination temperature; T_{p} is temperature of exothermic.

放热反应开始温度不仅是衡量炸药发生化学反应难易程度的重要参数, 同时也是衡量炸药热危险性的一个重要指标^[16-19], 一般来说, 放热反应开始温度越高, 炸药分解越困难, 炸药相对越稳定。从表 2 可以看出, 重铵油炸药试样的放热反应开始温度均高于多孔粒状铵油、乳化炸药试样的放热反应开始温度, 且当多孔粒状铵油与乳化炸药比例各为 50% 时, 放热反应开始温度达到最大值。分析认为, 两者比例相等时, 混合最均匀, 乳化炸药密实地填充于多孔硝酸铵颗粒间隙并均匀地覆盖硝酸铵颗粒表面, 因此其 T_{onset} 值最高。

2.2 炸药热分解反应动力学参数求解

利用 C80 微量量热仪对试样在升温测试过程中的热流量进行测试, 计算试样发生放热分解反应的化学动力学和热力学参数。假设反应遵循 Arrhenius 定律, 反应速率方程可为^[20-23]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left(\frac{M}{M_0}\right)^n \quad (1)$$

式中, t 为反应时间, s; α 为反应物转化率, $\alpha = (M_0 - M)/M_0$; A 为指前因子; n 为反应级数; M_0 为

反应物初始质量, g; M 为任意时刻反应物质量, g; E_a 为活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常量, 取 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K。

在反应初始阶段, 反应物的消耗率很少 (一般在 2% 以下), 可以认为 $M=M_0$, 引入反应热 ΔH , 化学反应的放热方程为^[20-23]

$$\frac{dH/dt}{\Delta H M_0} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

对式(2)两边取自然对数, 可得

$$\ln \frac{dH/dt}{\Delta H M_0} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

将实验测得的 1[#]~5[#]试样在反应开始阶段的热流速数据代入式(3)并绘制 $\ln[(dH/dt)/\Delta H M_0]-1/T$ 的曲线图(图 3), 选择反应开始阶段的部分进行线性回归, 从直线的斜率和截距就可以得到 1[#]~5[#]试样反应的指前因子 $\ln A$ 和活化能 E_a 的值, 列于表 3。

表 3 5 种炸药试样的反应初始阶段动力学参数

Table 3 Kinetic parameters in initial reaction stage of five kinds of explosive samples

Sample	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	R^2
1 [#]	2405.44	189.22	42.75	0.9991
2 [#]	2905.50	262.62	59.52	0.9888
3 [#]	2902.12	265.80	60.32	0.9923
4 [#]	2768.41	269.62	62.03	0.9989
5 [#]	3204.06	158.13	35.25	0.9938

从表 3 可知, 重铵油炸药的反应热介于多孔粒状铵油和乳化炸药放出的反应热之间, 而反应热^[24-27]的大小反映了整个反应所能释放出的热量的总和, 通常反应热越大, 系统的温度越高, 反应物可能越不稳定; 重铵油炸药的表观活化能均高于铵油炸药、乳化炸药试样的表观活化能, 而自反应性物质的反应活化能的高低决定了反应发生的难易程度^[28-30], 活化能越低, 反应越容易发生。

3 分析与讨论

C80 热分析实验结果表明: 炸药试样受热分解过程均经历了 3 个阶段: 初始阶段 (M~O 段)、加速阶段 (O~P 段) 以及衰减阶段 (P~N 段); 与多孔粒状铵油炸药和乳化炸药相比, 重铵油发生热分解反应的开始温度明显提高 (约提高了 10℃), 当多孔粒状铵油炸药与乳化炸药比例相等时, 重铵油的 T_{onset} 值 (195.87℃) 达到最大, 且重铵油炸药的表观活化能、指前因子均明显高于两者, 说明重铵油炸药的热稳定性高于多孔粒状铵油炸药和乳化炸药的热稳定性。

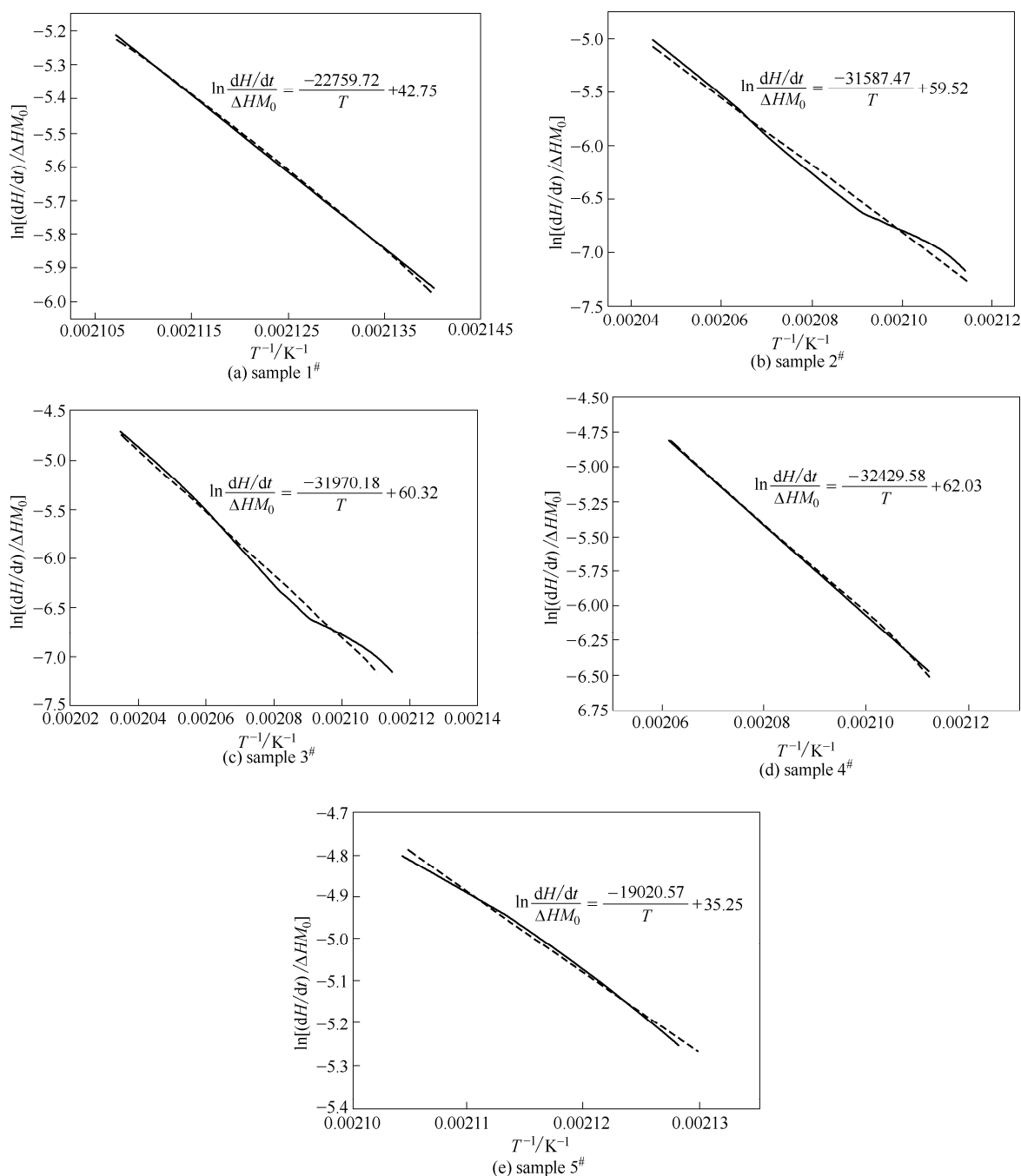
图3 1[#]~5[#]试样的指前因子和活化能

Fig. 3 Activation energy, pre-exponential factor of five kinds of explosive sample

4 结 论

(1) 重铵油炸药非等温 C80 曲线吸热峰出现的原因是部分固态硝酸铵颗粒发生晶型转变, 当乳化炸药包裹多孔粒状铵油炸药的表面时, 乳化炸药抑制了多孔粒状铵油炸药的热分解反应, 使其开始发生热分解反应的温度被明显提高。

(2) 重铵油炸药的热稳定性高于多孔粒状铵油炸

药和乳化炸药的热稳定性。

(3) 当多孔粒状铵油与乳化炸药两者比例相等时, 乳化炸药密实地填充于多孔硝酸铵颗粒间隙并均匀地覆盖硝酸铵颗粒表面, 因此其 T_{onset} 值最高。

符 号 说 明

A ——指前因子, s^{-1}

E_a ——物质的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

ΔH —— 反应热, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

M_0, M —— 分别为反应物初始质量、反应物任意时刻质量, g

n —— 反应级数

R —— 气体常量, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

t —— 反应时间, s

α —— 反应物转化率

β —— 升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

References

- [1] 葛韬武. 重铵油炸药的应用现状及其前景[J]. 金属矿山, 1992, 21(8): 29-32.
GE T W. Current status and development of heavy ANFO[J]. Metal Mine, 1992, 21(8): 29-32.
- [2] 郭占江, 张继东, 孟广雄, 等. 重铵油炸药混装车在神华准能公司的应用[J]. 露天采矿技术, 2008, (5): 20-22.
GUO Z J, ZHANG J D, MENG G X, *et al.* The application of mixing-loading truck of heavy ANFO explosive in Zhunneng Company[J]. Opencast Mining Technology, 2008, (5): 20-22.
- [3] 王树民, 任卫东, 唐秋明. 高威力乳化炸药和重铵油炸药的研制与应用[J]. 矿业研究与开发, 1996, 16(1): 36-42.
WANG S M, REN W D, TANG Q M. Development and application of high-strength emulsion explosive and heavy ANFO[J]. Mining Research and Development, 1996, 16(1): 36-42.
- [4] 刘颖歆. GWR 乳化炸药和 JCH 重铵油炸药及其应用[J]. 爆破, 1996, 13(2): 88-92.
LIU Y X. GWR emulsion explosive, JCH heavy ANFO and their applications[J]. Blasting, 1996, 13(2): 88-93.
- [5] FENG S R, SHAO A L. Research on high-efficiency composite oil phase material for emulsion heavy ANFO[C]//The 3rd International Conference on Machinery, Materials Science and Energy Engineering, 2015: 561-569.
- [6] 徐志祥, 刘大斌, 胡毅亭. 新型粉状铵油炸药实验研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 370-372.
XU Z X, LIU D B, HU Y T. Experimental investigation of a new ANFO explosive[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(4): 370-372.
- [7] LIGHTFOOT P D, VON ROSEN B, FOUCHARD R C, *et al.* Thermal decomposition of ANFO at low heating rates[C]//Nashville, Tennessee, USA, 2003.
- [8] 龚悦, 何杰, 颜事龙, 等. 铝粉粒度对乳化炸药基质热分解特性的影响[J]. 高压物理学报, 2017, 31(2): 148-154.
GONG Y, HE J, YAN S L, *et al.* Effect of aluminum particle size on thermal decomposition characteristics of emulsion matrix[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(2): 148-154.
- [9] XU Z X, WANG Q, FU X Q. Thermal stability and mechanism of decomposition of emulsion explosives in the presence of pyrite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 702-710.
- [10] 吴秋洁, 陈相, 谭柳, 等. 结晶亚硝酸钠混入对乳化炸药安全性的影响[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 2211-2215.
WU Q J, CHEN X, TAN L, *et al.* The influence of the crystalloid NaNO_2 on the safety of emulsion explosive[J]. CIESC Journal, 2017, 68(5): 2211-2215.
- [11] 阮继锋, 平平, 孙金华, 等. 硝酸及硫酸对硝基苯热稳定性的影响研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34(4): 37-40.
RUAN J F, PING P, SUN J H, *et al.* Influence of nitric acid and sulfuric acid on the thermal stability of nitrobenzene[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(4): 37-40.
- [12] BENOIST L. New experimental vessels for the C80 calorimeter[J]. Thermochimica Acta, 1987, 119(1): 223-224.
- [13] 胡拥鹏, 赵旭芳, 赵宁宁, 等. DNGTZ 的非等温热分解动力学及热安全性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 767-773.
HU Y P, ZHAO X F, ZHAO N N, *et al.* Non-isothermal thermal decomposition kinetic and thermal safety of DNGTZ[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(6): 767-773.
- [14] 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 乳化炸药热分解动力学研究[J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(6): 636-642.
LI J J, WANG X G, OU Y X, *et al.* A study on the thermal decomposition kinetics of emulsion explosives[J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 1996, 16(6): 636-642.
- [15] 孙占辉, 孙金华, 邵荃. 盐酸对硝酸铵热分解的影响[J]. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(4): 370-373.
SUN Z H, SUN J H, SHAO Q, *et al.* On the decomposition of AN catalyzed by HCL[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2006, 36(4): 370-373.
- [16] YI J H, ZHAO F Q, WANG B Z, *et al.* BTATz-HNIW-CMDB propellants decomposition reaction kinetics and thermal safety[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 115(2): 1227-1234.
- [17] 孙笑, 王娟, 周新利. HNF 的热分解动力学和热安全性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 774-779.
SUN X, WANG J, ZHOU X L. Thermal decomposition kinetics and thermal safety of HNF[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(6): 774-779.
- [18] 李露明, 李兆乾, 马拥军, 等. Mn_3O_4 微球的制备及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 758-761.
LI L M, LI Z Q, MA Y J, *et al.* Preparation of Mn_3O_4 microspheres and their catalytic effects upon thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(6): 758-761.
- [19] 王凯, 刘大斌, 徐森, 等. 硝基胍自催化热分解特性及绝热安全性[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 284-288.
WANG K, LIU D B, XU S, *et al.* Autocatalytic thermal decomposition properties and adiabatic safety of nitroguanidine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(3): 284-288.
- [20] 高大元, 何松伟, 沈永兴, 等. GI-920 炸药的热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 1-5.
GAO D Y, HE S W, SHEN Y X, *et al.* Thermal decomposition kinetics of GI-920 explosive[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1): 1-5.
- [21] 罗宁, 李晓杰, 王小红, 等. 几种乳化炸药的热分解动力学行为[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 464-466.
LUO N, LI X J, WANG X H, *et al.* Thermal decomposition kinetic behavior of emulsion explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(4): 464-466.
- [22] RODUIT B, HARTMANN M, FOLLY P, *et al.* Determination of thermal hazard from DSC measurements, investigation of self-accelerating decomposition temperature(SADT) of AIBN[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(3): 1017-1026.
- [23] WANG S, XU Z X, WANG Q. Thermal decomposition mechanism of emulsion explosives with phosphatide[J]. Therm. Anal. Calorim., 2016, 124(2): 1053-1062.
- [24] 彭浩梁, 陈利平, 路贵斌, 等. 乌洛托品热分解动力学[J]. 含能材料, 2016, 24(5): 497-502.

- PENG H L, CHEN L P, LU G B, *et al.* Thermal decomposition kinetics of urotropin[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, **24**(5): 497-502.
- [25] XUE R, SONG J H. Crystal structure and computed properties of a coordination compound $[\text{Zn}(\text{ATZ})_2(\text{N}_3)_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (ATZ= 4-amino-1, 2, 4-triazole)[J]. Main Group Chemistry, 2016, **15**(3): 287-294.
- [26] WANG J Y, LIANG J, WU B D, *et al.* Thermoanalysis and crystal structure of ammonium 4-amino-3-(5-tetrazolate)-furazan (NH_4AFT)[J]. Main Group Chemistry, 2016, **15**(4): 325-334.
- [27] ZHANG Z B, XU C X, YIN X, *et al.* Synthesis, crystal structures and thermal stabilities of zinc coordination polymers containing the 3-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole ligand[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2016, **69**(10): 1559-1567.
- [28] FU X L, FAN X Z, WANG B Z, *et al.* Thermal behavior, decomposition mechanism and thermal safety of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, **124**(2): 993-1001.
- [29] WANG Y, SONG X L, SONG D, *et al.* Synthesis, thermolysis, and sensitivities of HMX/NC energetic nanocomposites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **312**: 73-83.
- [30] XIAO L B, ZHAO F Q, LUO Y, *et al.* Thermal behavior and safety of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. Therm. Anal. Calorim., 2016, **123**(1): 653-657.