

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.05.004

不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能研究^{*}

郑亚峰 南海 席鹏 李 昆 陈春燕
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 通过差示扫描量热法(DSC)测定了不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解过程,分别获得不同升温速率下的热分解峰温。根据 Kissinger 方程计算了不同比例 Al-RDX 混合炸药热分解的表观活化能和指前因子,研究了不同比例 Al-RDX 对其混合炸药热分解表观活化能 E_a 的影响。结果表明:随着 Al-RDX 比例的逐渐变化,热分解活化能 E_a 先下降后升高。从理论上导出了符合试验结果描述的热分解活化能 E_a 与 Al-RDX 比例的关系式。同时,发现不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能 E_a 与指前因子的对数 $\ln A$ 之间存在着动力学补偿效应。

[关键词] 物理化学;RDX;含铝炸药;DSC;热分解

[分类号] TQ560.7

引言

RDX 基含铝炸药是在主炸药 RDX 中加入不同比例的铝金属粉及其他添加剂制成的一类炸药。因 Al 粉在爆轰波阵面后的二次反应中放出高热量,所以这类炸药在爆轰时可产生高爆热,具有较高的做功能力;并且,RDX 和 Al 粉等原材料来源广泛、价格低廉,从而使 RDX 基含铝炸药成为装填各种武器装备的重要炸药类型^[1-2]。

作者前期已针对 RDX 基含铝炸药的热爆发和特性落高性能作了深入研究^[3-4],认为这两种感度性能都与该系列炸药的热分解密切相关,并且是通过热分解把两者关联起来。可以认为这些炸药的热分解是热感度和撞击感度的主要成因。现代热分析技术是研究含能材料热分解的快速有效的方法,它获得的结果是物质在较低温度较慢速率下的分解,与热感度和撞击感度(按“热点理论”解释)的较高温度下的快速热分解有所不同,后者的快速热分解是前者慢速热分解发展而来,因此进一步深入研究该系列炸药的慢速热分解是十分必要的。国内外学者也针对 RDX 及其含金属炸药做了大量研究;刘子如等研究了 RDX 单质的热分解^[5-6];刘建辉等研究了金属粉对 RDX 炸药热分解、机械感度、火焰感度、爆轰性能及水下爆炸性能的影响^[7-11];Yan 等研究了 RDX 基塑料黏结炸药的热危险性 & 动力学参数^[12-13]。在上述相关研究工作的基础上,本文通过差示扫描量热(DSC)分析了不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能变化规律,为 RDX 基含铝炸药

的设计提供理论和试验数据。

1 试验部分

1.1 原料

RDX:2 类,甘肃银光化学工业集团有限公司;铝粉: d_{50} 为 13 μm ,中国铝业股份有限公司西北铝加工分公司;黏结剂:西安近代化学研究所。

1.2 样品制备

试验样品采用直接法制备,即先将乙酸乙酯溶剂加热到 50 $^{\circ}\text{C}$,再加入黏结剂搅拌至其完全溶解,然后将 RDX 和铝粉加入乙酸乙酯和黏结剂的混合溶液中,边搅拌边加热,将乙酸乙酯挥发掉后即制成试验样品,炸药样品配方组成见表 1,样品编号记

表 1 不同质量比 Al-RDX 混合炸药的配方组成

Tab.1 Formulations of Al-RDX hybrid explosives with different mass ratio

样品编号	Al-RDX 质量比	黏结剂质量分数/%
AR-1	40/55	5
AR-2	35/60	5
AR-3	30/65	5
AR-4	25/70	5
AR-5	20/75	5
AR-6	15/80	5
AR-7	10/85	5
AR-8	8/87	5
AR-9	6/89	5
AR-10	4/91	5
AR-11	2/93	5
AR-12	0/95	5

^{*} 收稿日期:2015-01-07
作者简介:郑亚峰(1985~),男,工程师,主要从事炸药配方方面的研究。E-mail:zhengyf830@163.com

为 AR-1, AR-2, …, AR-12。

1.3 仪器和试验条件

差示扫描量热分析(DSC):德国 Netzsch 公司 DSC 204 HP 型。试验在动态惰性气体 N_2 气氛保护下进行,常压(0.1 MPa),流量为 50 mL/min;带盖铝坩埚样品池,升温速率 β 分别为 5、10、15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 动力学参数计算

不同比例 Al-RDX 混合炸药在升温速率分别为 5、10、15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下, N_2 气氛压力 0.1 MPa 时的 DSC 曲线见图 1。从图 1 获得含铝炸药的

热分解参数见表 2。

从图 1 和表 2 可知,热分解峰温 T_p 随升温速率 β 的增加有较大的提高,熔融峰温有少许升高,分解热变化不大,熔融吸热过程比较明显。根据表 2 中不同质量比 Al-RDX 混合炸药在不同 β 值时的 T_p 数据,用 Kissinger 方程计算热分解动力学参数。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中: β 为 DSC 热分解升温速率; T_p 为热分解峰温; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K); E_a 为热分解活化能。

对 $\ln(\beta/T_p^2) \sim T_p$ 进行线性回归分析, 获得 12

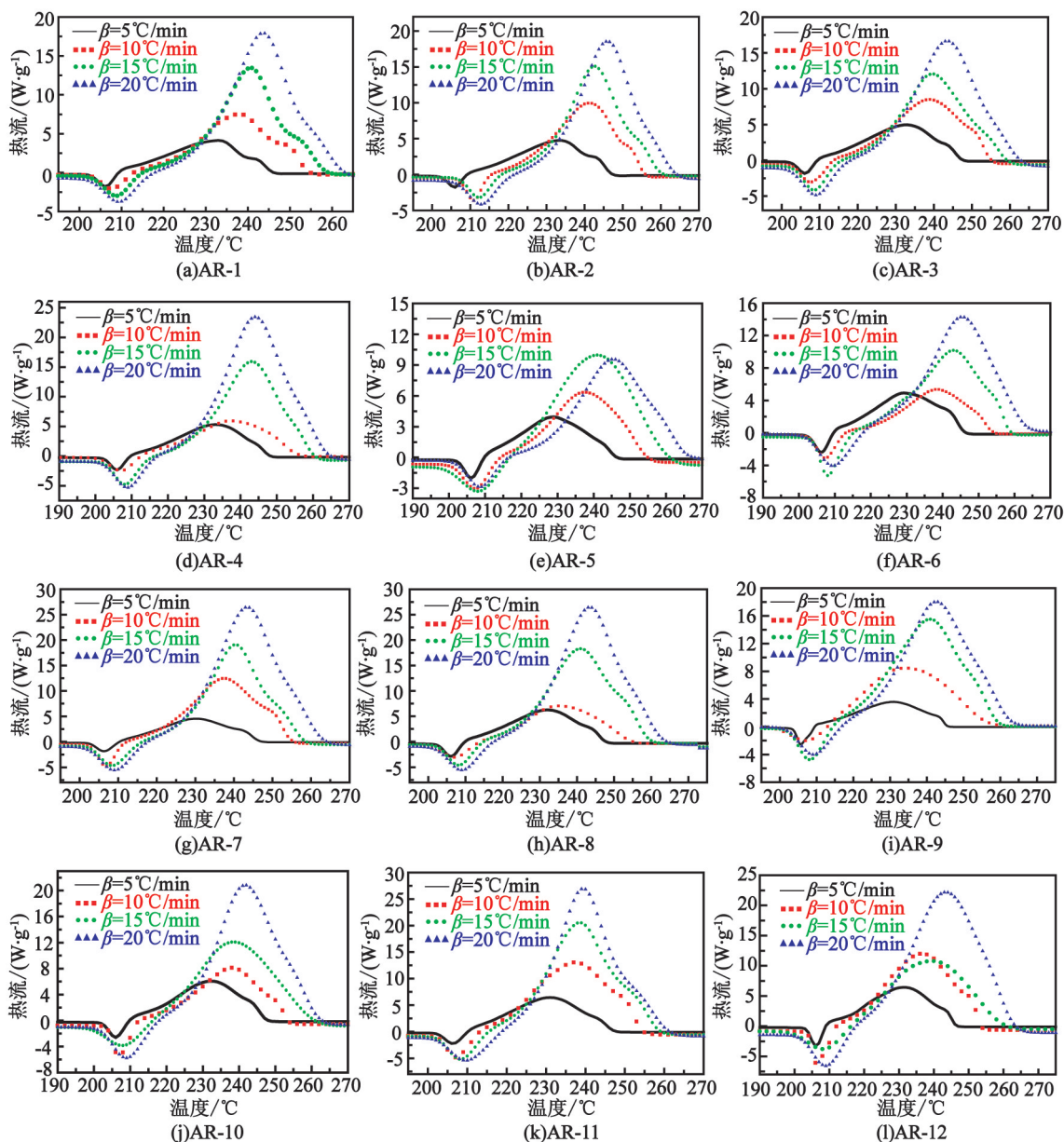


图 1 不同质量比 Al-RDX 混合炸药的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Al-RDX hybrid explosives with different mass ratio

表 2 不同质量比 Al-RDX 混合炸药的热分解动力学参数

样品编号	热分解峰温(T_p)/℃				活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	指前因子 对数/s ⁻¹
	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		
AR-1	233.4	238.3	240.9	243.0	306.9	75.4
AR-2	233.2	239.3	240.7	244.7	262.1	64.6
AR-3	232.1	238.9	242.4	245.3	221.4	54.9
AR-4	230.0	237.4	242.2	244.0	198.7	49.5
AR-5	228.8	237.1	240.9	244.0	188.4	47.1
AR-6	231.7	238.4	243.2	245.3	207.8	51.6
AR-7	230.1	236.8	240.4	242.1	234.4	58.2
AR-8	232.0	238.8	240.9	243.4	255.8	63.2
AR-9	231.8	236.8	240.6	242.7	263.1	65.0
AR-10	232.3	238.1	240.5	242.8	280.5	69.1
AR-11	230.9	237.4	238.9	242.0	310.3	76.5
AR-12	232.4	236.4	238.9	240.8	349.2	85.7

种不同比例 Al-RDX 混合炸药的动力学参数,也列在表 2 中。将表 2 中的活化能 E_a 与 Al-RDX 的质量比进行拟合,所得关系曲线如图 2 所示。

峰温差 ΔT_p 增大,则 E_a 应下降,才能使 $\Delta\beta$ 不变;反之,若 ΔT_p 下降,则活化能大。即在相同的升温速率下,热分解峰温变化幅度大,活化能小;反之,则活化能大。

不同比例 Al-RDX 混合炸药放热分解的 DSC 峰温受 RDX 含量和 Al 含量两种因素的影响,这两种因素是由试样中组分含量比例变化而产生的。RDX 在放热分解中存在热自加速现象,会使 DSC 上的放热分解峰温前移,这种热自加速使峰温前移的现象在提高升温速率时愈严重,即峰温差 ΔT_p 变小,反之,热自加速减弱,则 ΔT_p 变大。在该炸药体系中,少量 Al 粉的添加相当于对 RDX 起到了稀释作用,因此 Al 粉含量增大时,RDX 热自加速现象减弱,相同升温速率下, ΔT_p 变大, E_a 下降;但另一方面,Al 粉与 RDX 质量比逐渐增大至一定程度时,因 Al 粉具有良好的热导性,有利于体系的热传导,难以形成热点,使得混合炸药热分解难以发生,热分解活化能升高。因此,随着 Al-RDX 比例的变化,同时会产生对活化能的两种不同影响。将这两种影响因子分别设为 $(1 - aR_{AR})$ 和 $(1 + bR_{AR})$,则该炸药体系的热分解表观活化能 E_a 与 Al-RDX 质量比的关系可表示为下式:

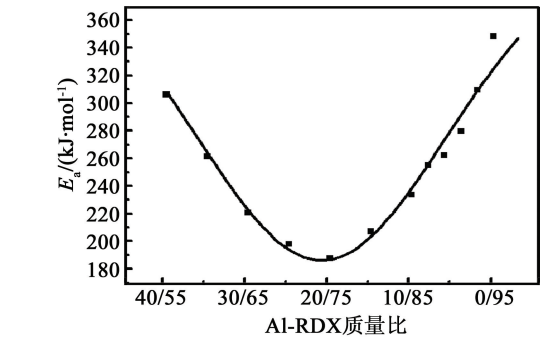


图 2 DSC 热分解活化能 E_a 与 Al-RDX 质量比的关系

Fig. 2 Relation between thermal decomposition activation energy E_a from DSC and mass ratio of Al-RDX

从图 2 中 Al-RDX 质量比与 DSC 热分解活化能 E_a 的曲线关系可看出,随着 Al-RDX 质量比的逐渐降低,混合炸药的 DSC 热分解活化能 E_a 先缓慢降低,大约在 Al-RDX 质量比为 20/75 时达到最低点,随后又逐渐升高。

2.2 活化能与组分含量相关性的理论分析

依据 Kissinger 方程计算热分解活化能是基于 DSC 热分解峰温随升温速率变化的机理,对式(1)进行微分,同时用差分形式表示,设 T_p 为 β 的函数,则有:

$$\Delta\beta = \frac{\Delta T_p \beta}{T_p^2} \left(2T_p + \frac{E_a}{R} \right).$$

(2)

由式(2)可知:对于相同的升温速率,若获得的

$$E_a = E_0 - (1 - aR_{AR})(1 + bR_{AR}) E_R.$$

(3)

$$\text{展开式(3)可得:}$$

$$E_a = ab E_R R_{AR}^2 - (b - a) E_R R_{AR} + (E_0 - E_R).$$

(4)

式中: R_{AR} 为 Al 粉与 RDX 的质量比; E_R 为纯 RDX 的热分解表观活化能; $(E_0 - E_R)$ 为不含 RDX 的空白配方的热分解表观活化能,视为常数; a 、 b 均为常

数。

令式(4)中:

$$a \cdot bE_R = m; \quad (5)$$

$$(b-a)E_R = n; \quad (6)$$

$$E_0 - E_R = e_0. \quad (7)$$

因此,该炸药体系的热分解表观活化能 E_a 与 R_{AR} 的关系式可写为:

$$E_a = mR_{AR}^2 - nR_{AR} + e_0. \quad (8)$$

对图 2 试验结果进行非线性拟合,获得活化能 E_a 与 R_{AR} 的二次关系式为:

$$E_a = 100.5.2R_{AR}^2 - 720.11R_{AR} + 317.13, (r^2 = 0.9810). \quad (9)$$

对照式(8)和式(9)可知,取 $m = 1005.2$ 、 $n = 720.11$ 、 $e = 317.13$ 时,可由式(8)来描述 Al-RDX 比例与其含铝炸药热分解活化能 E_a 之间的关系,这可以从理论上解释 DSC 热分解活化能与 Al-RDX 质量比的关联关系。

2.3 动力学补偿效应

当把表 2 的热分解动力学参数指前因子的对数 ($\ln A$) 与热分解活化能 (E_a) 作线性回归时,发现两者有极好的线性关系,所有数据点都落在回归直线上,见图 3。即热分解活化能 (E_a) 与相应的指前因子的对数 ($\ln A$) 之间存在着动力学补偿效应。Brill 等^[14]认为这种关系存在的原因是由于绝对速度理论(或称过渡状态理论)所确定的活化自由能 ΔG^* 为恒定值并存在线性关系: $\Delta G^* = E_a - T\Delta S^*$ 。

当 E_a 增大时,与 $\ln A$ 密切相关的活化熵 ΔS^* 也增加给以补偿,补偿效应意味着所研究的过程有同一反应或速度决定步骤。线性回归获得的动力学补偿方程为:

$$\ln A = 0.240E_a + 1.829, (r^2 = 0.9999). \quad (10)$$

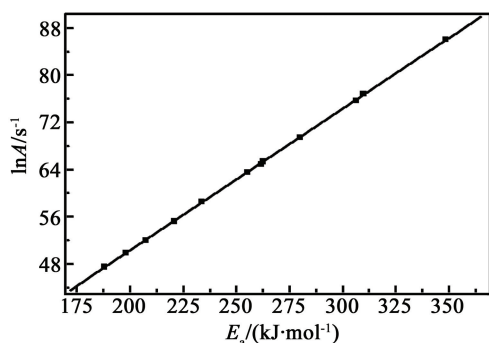


图 3 DSC 热分解动力学补偿效应

Fig. 3 Kinetic compensation plot of DSC thermal decomposition

3 结论

1)随着升温速率 β 的升高,热分解峰温 T_p 逐渐

升高,熔融吸热过程比较明显;

2)随着 Al-RDX 比例的逐渐降低,混合炸药的热分解活化能 E_a 先缓慢降低,随后又逐渐升高,大约在 Al-RDX 质量比为 20/75 时达到最低点,并从理论上导出了符合试验结果描述的热分解活化能 E_a 与 Al-RDX 质量比的关系式;

3)不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能 (E_a) 与相应的指前因子的对数 ($\ln A$) 之间存在着动力学补偿效应。

参 考 文 献

- [1] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
- [2] 惠君明,陈天云. 炸药爆炸理论[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1995.
- [3] 常海,郑亚峰,刘子如,等. RDX 基含铝炸药的热爆发活化能及其动力学补偿效应[J]. 火炸药学报,2011,34(6):38-40,47.
- [4] Chang Hai, Zheng Yafeng, Liu Zirui, et al. Activation energy of heat explosion and kinetic compensation effect for RDX-based aluminized explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & propellants, 2011,34(6):38-40,47.
- [5] 郑亚峰,常海,张修博,等. RDX 基含铝炸药的特性落高能与热爆发参数的关系[J]. 含能材料,2012,20(6):754-757.
- [6] Zheng Yafeng, Chang Hai, Zhang Xiubo, et al. Relationship between drop energy and heat explosion parameters of RDX-based aluminized explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(6):754-757.
- [7] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008.
- [8] 刘子如,阴翠梅,刘艳,等. RDX 和 HMX 的热分解 II. 动力学参数和动力学补偿效应[J]. 火炸药学报,2004,27(4):72-75,79.
- [9] Liu Zirui, Yin Cuimei, Liu Yan, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX II. Kinetic parameters and kinetic compensation effects[J]. Chinese Journal of Explosives Propellants, 2004, 27(4):72-75,79.
- [10] 刘建辉,冯朝阳,刘吉儒,等. 金属氧化物对 RDX 热分解影响的研究[J]. 火工品,2003(2):34-36.
- [11] Liu Jianhui, Feng Zhaoyang, Liu Jiru, et al. Study on the effect of metal oxide on the thermal decomposition of RDX[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2003(2):34-36.
- [12] 王彩玲,陈松,赵省向,等. Al 粉对 RDX 机械感度的影响[J]. 火工品,2010(1):32-34.
- [13] Wang Cailing, Chen Song, Zhao Shengxiang, et al. Influence of Al powder on mechanical sensitivity of RDX[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2010(1):32-34.
- [14] 姚李娜,封雪松,赵省向,等. 纳米 Al 对 RDX 基炸药机

- 械感和火焰感度的影响[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4):15-18.
- Yao Lina, Feng Xuesong, Zhao Shengxiang, et al. Influence of nano Al on mechanical sensitivity and flame sensitivity of RDX-based explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(4):15-18.
- [10] Lin Moujin, Ma Honghao, Shen Zhaowu. Effect of aluminum fiber content on the underwater explosion performance of RDX-based explosives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(2):230-235.
- [11] 项大林, 荣吉利, 李健, 等. 黑索今基含铝炸药的铝氧比对爆轰性能及其水下爆炸性能的影响[J]. 兵工学报, 2013, 34(1):45-50.
- Xiang Dalin, Rong Jili, Li Jian, et al. Effect of Al/O ratio on detonation performance and underwater explosion of RDX-based aluminized explosive[J]. Acta Armamentarii, 2013, 34(1):45-50.
- [12] Yan Qilong, Zeman S, Sánchez Jiménez P E, et al. The effect of polymer matrices on the thermal hazard properties of RDX-based PBXs by using model-free and combined kinetic analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271:185-195.
- [13] Zhu Wei, Xiao Jijun, Zhu Weihua, et al. Molecular dynamics simulations of RDX and RDX-based plastic-bonded explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3):1082-1088.
- [14] Brill T B, Gongwer P E, Williams G K. Thermal decomposition of energetic materials 66. kinetic compensation effects in HMX, RDX, and NTO[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(47):12242-12247.

Research of Thermal Decomposition Activation Energy on Al-RDX Hybrid Explosives with Different Components Ratio

ZHENG Yafeng, NAN Hai, XI Peng, LI Kun, CHEN Chunyan

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] The decomposition of different proportions of Al-RDX hybrid explosives were determined by differential scanning calorimetry (DSC), and the decomposition kinetic parameters (E_a and $\ln A$) were calculated by means of Kissinger equation. The effects of Al-RDX ratio on the thermal decomposition activation energy E_a were studied. The results indicate that after initial decline the E_a values tend to rise with the decreasing of Al-RDX ratio. A good relation, which is in agreement with experiment results and can represent the correlation of E_a with the mass ratio of Al-RDX, is derived from theory. Additionally, it is found that a compensation effect exists between the DSC decomposition kinetic parameters ($\ln A$ and E_a) for all the Al-RDX samples.

[KEY WORDS] physical chemistry; RDX; aluminized explosives; DSC; thermal decomposition

(上接第 12 页)

Wang Zuoshan, Liu Yucun, Zheng Min, et al. Study on the attenuating model of detonation shock wave in the PMMA gap [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2001, 9(4):316-319.

[7] United Nations. Transport of dangerous goods—mannal of tests and criteria [M]. 5th ed. New York and Geneva: United Nations, 2009:185.

Shock Sensitivity and Energy Output of OTTO-II Propellant

HU Hongwei^①, LU Zhongbao^②, YANG Rui^②, SONG Pu^①, LÜ Ruxin^②

①Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

②Science and Technology on Underwater Information and Control Laboratory (Shaanxi Xi'an, 710075)

[ABSTRACT] In order to study the safety and energy output of OTTO-II propellant, the shock sensitivity and the energy output were measured by large scale gap test and air explosion pressure test system, respectively. The results show that the critical gap thicknesses L_{50} of OTTO-II propellant is 17.5 mm and the critical initiation pressure is about 11.03 GPa, that presents a similar security to cast TNT. Compared with those of A-IX-I explosive, the shock overpressure and impulse of 1.0 kg A-IX-I explosive and 1.96 kg OTTO-II propellant increase 62.8% and 25.9% independently. The main charge and propellant coupled explosion will greatly improve ammunition explosion power.

[KEY WORDS] OTTO-II propellant; large scale gap test; shock sensitivity; explosion power; coupling explosion