

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.03.011

用快速筛选仪研究发射药的热分解*

陈永康^{①②} 陈明华^② 张 力^① 贾昊楠^{①②} 于毅成^③ 刘 立^④

①军械工程学院(河北石家庄,050000)

②军械技术研究所(河北石家庄,050000)

③哈尔滨军代室(黑龙江哈尔滨,150000)

④中国人民解放军 68128 部队(甘肃兰州,730046)

[摘 要] 文章采用了一种新的热分析仪器——快速筛选仪(RSD),来研究两种发射药改铵铜推进剂和单基 8/1 推进剂的热分解过程,分析所得数据得到相应的热分解特性参数以及热动力学参数,发现改铵铜的起始分解温度在 150 ~ 168 ℃左右,而 8/1 在 175 ~ 185 ℃左右。8/1 单基药活化能 $E = 238.30 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $A = 3.7 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$;改铵铜推进剂活化能 $E = 216.67 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $A = 2.1 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ 。

[关键词] 快速筛选仪;发射药;热分解;热分析动力学

[分类号] TQ562

引言

快速筛选仪 RSD(rapid screening device)是一种用来检测含能材料放热和吸热行为的热分析仪器,它能够同时测量样品的温度和压力,可得到样品的温度—时间曲线和压力—时间曲线,以及温度和压力的微分曲线。它可作为一个低成本的量热仪单独使用,也可以和加速量热仪 ARC^[1-3](accelerating rate calorimeter)结合使用,作为 ARC 的辅助试验仪器,为 ARC 筛选试样。RSD 操作简单,方便快捷,安全可靠。目前在含能材料热分析领域,差示扫描量热仪 DSC^[4,5](differential scanning calorimetry)、ARC、热重分析 TG^[4,6](thermogravimetry)等应用较多,而利用 RSD 进行热分析的研究报道还不多见。本文利用 RSD 对改铵铜推进剂和单基 8/1 推进剂的热分解过程进行研究,确定各自的热分解特性参数并求取动力学参数,确定两种发射药的热分解性能,可以为 RSD 的试验研究和数据处理提供参考。

1 试验

1.1 试验仪器

采用 THT 公司 RSDSYS-001 型快速筛选仪,样品容器为钛小球,升温速率分别为 2.5、5.0、7.5、10.0 ℃/min。

1.2 样品选取

单基 8/1 推进剂,GATo-3 改性双基推进剂,均制成粒状。样品量的多少对 RSD 的精度应该没有

影响,但在实际操作过程中,样品量过大会使试验危险性增加,而且有可能超过仪器的量程;而样品量过小,则样品的代表性受到限制,经过安全性试验和摸底试验,将样品量控制在 30 ~ 40 mg 左右。

2 试验原理

图 1 是 RSD 的装置原理图。

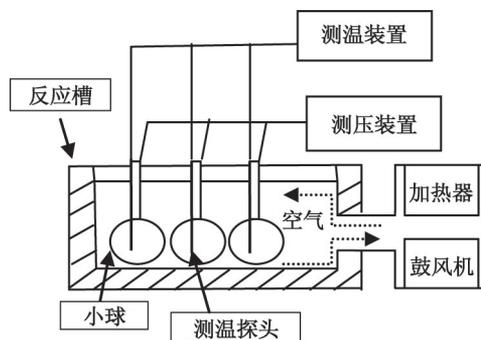


图 1 RSD 装置原理图

Fig.1 Schematic of RSD

样品容器为钛小球,将样品放置在小球中,而后将小球与温度传感器、压力传感器相连,拧紧后把小球放置在反应槽中,并将传感器接线与仪器本身连接好,随后盖好防护盖。下一步打开程序,设置参数,点击开始。RSD 采用的是程控升温的方式,控制温度范围为 30 ~ 400 ℃,程控的升温速率分别为 2.5、5.0、7.5、10.0 ℃/min。RSD 最多可放置 6 个小球,并同时 6 个小球进行相同升温速率的加热。

* 收稿日期: 2013-10-12

作者简介: 陈永康(1991 ~),男,硕士研究生,主要从事含能材料性能检测的研究。E-mail: sharpions@126.com

点击开始后加热器对管道中流进的空气进行加热,内置有鼓风机使内部的空气保持流通,加热器通过热电偶来调控温度。RSD 能够同时测量样品的温度和压力,可得到样品的温度—时间曲线和压力—时间曲线,以及温度和压力的微分曲线。

与 ARC 相比,试验样品容器均为小球,所测样品量相当,但 RSD 能同时放置 6 个小球,因此能同时测试多个样品。另外,ARC 采用绝热升温,而 RSD 是程控升温,因此 RSD 的试验周期更短,更加快捷。与 DSC 相比较,DSC 每次只能测试单个样品,并且液相样品不易制备,其测试的样品量控制在毫克级,而 RSD 可进行固液相多个样品的测试,样品量最大达 100 g。这相当于一个大型的 DSC,但与 DSC 相比较,RSD 还可以测量样品的压力。DSC 最后测得的是热焓变化速率与时间的关系,RSD 测得的是样品的温度—时间曲线和压力—时间曲线,以及温度和压力的微分曲线。

3 结果与讨论

3.1 热分解试验

利用 RSD 对两种试样进行热分析,图 2 至图 5 是两种样品在不同升温速率下的热分解温度、压力—时间曲线。

由于样品的温升速率是程控的,因此看不出前

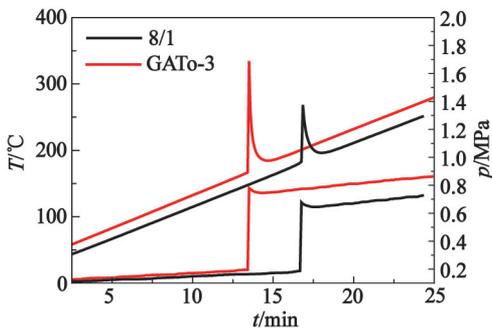


图 2 $\beta = 10.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度、压力—时间曲线

Fig. 2 $T-t$ and $P-t$ curves when $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

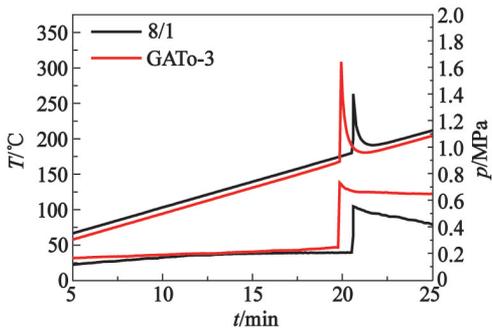


图 3 $\beta = 7.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度、压力—时间曲线

Fig. 3 $T-t$ and $P-t$ curves when $\beta = 7.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

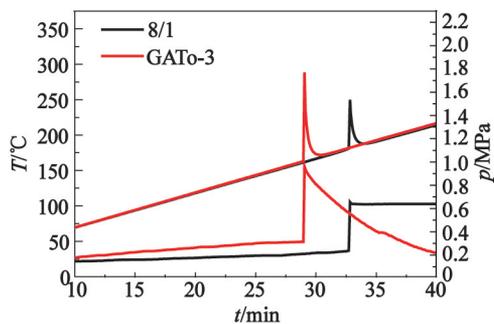


图 4 $\beta = 5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度、压力—时间曲线

Fig. 4 $T-t$ and $P-t$ curves when $\beta = 5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

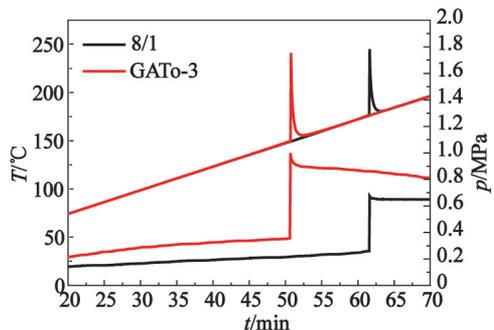


图 5 $\beta = 2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度、压力—时间曲线

Fig. 5 $T-t$ and $P-t$ curves when $\beta = 2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

期样品的温度变化情况。但从图 2 ~ 图 5 的温度—时间曲线发现,改铵铜出峰在 8/1 之前,改铵铜的热分解要先于 8/1。而从图 2 ~ 图 5 的压力曲线中可以看出,改铵铜的压力上升速率高于 8/1 单基药($\beta = 2.5, 5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时更为明显),初始分解压力和最大压力均比 8/1 大。发射药的热分解^[7-8]可大致分为两个部分:一是前期的热量积累,开始发生缓慢的热分解反应;二是热量积累到一定程度发生剧烈的燃烧爆炸反应。在快速筛选仪检测到发射药发生热分解反应之前,发射药已经吸热发生缓慢分解,并释放出少量的气体,这是前期压力增大的主要原因。图 2 ~ 图 5 中的压力曲线表明改铵铜在前期的缓慢分解以及发生分解反应的过程中释放出了更多的气体产物,导致其压力上升的速率和最大压力均大于 8/1。

3.2 热分解特性参数

表 1 和表 2 分别是两种发射药的热分析试验的 RSD 曲线中得到的热分解特性参数。表中 β 为温升速率, T_0 为起始分解温度, t_0 为起始分解时间, T_p 为峰温, p_p 为峰压。

根据 RSD 曲线和表中的数据发现,8/1 单基药的起始分解温度在 $175 \sim 185 \text{ }^\circ\text{C}$, 最大压力在 $0.60 \sim 0.75 \text{ MPa}$ 。改铵铜的起始分解温度在 $150 \sim 168 \text{ }^\circ\text{C}$,

表 1 8/1 的热分解特性参数

Tab. 1 Thermal decomposition characteristic data of 8/1 propellant

| $\beta/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | $T_0/$ $^{\circ}\text{C}$ | $t_0/$ min | $T_p/$ $^{\circ}\text{C}$ | $p_p/$ MPa | $p_0/$ MPa |
|--|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|---------------|
| 2.5 | 176.8 | 61.5 | 241.4 | 0.612 | 0.259 |
| 5.0 | 179.9 | 32.7 | 249.8 | 0.645 | 0.226 |
| 7.5 | 181.1 | 20.5 | 263.8 | 0.725 | 0.212 |
| 10.0 | 183.2 | 16.6 | 276.9 | 0.747 | 0.187 |

表 2 改铵铜的热分解特性参数

Tab. 2 Thermal decomposition characteristic data of GATo-3 propellant

| $\beta/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | $T_0/$ $^{\circ}\text{C}$ | $t_0/$ min | $T_p/$ $^{\circ}\text{C}$ | $p_p/$ MPa | $p_0/$ MPa |
|--|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|---------------|
| 2.5 | 149.8 | 51.6 | 241.0 | 0.553 | 0.356 |
| 5.0 | 163.2 | 29.0 | 288.6 | 0.723 | 0.302 |
| 7.5 | 167.8 | 19.9 | 308.6 | 0.815 | 0.241 |
| 10.0 | 166.6 | 13.4 | 334.6 | 0.944 | 0.196 |

最大压力在 0.55 ~ 0.95 MPa。

8/1 的起始分解时间在 17 ~ 60 min 左右,改铵铜的起始分解时间在 13 ~ 52 min 左右,在 4 个升温速率下,改铵铜的分解时间均比 8/1 提前,改铵铜起始的分解温度也均低于 8/1。这说明改铵铜推进剂的热分解要先于 8/1,其热稳定性要比 8/1 单基药低。

3.3 活化能求取

对两种发射药的活化能求取,本文采用了 Kissinger 法^[9-10]。Kissinger 法是一种常用的动力学方法。根据 Kissinger 方程^[11-13]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{pi}} \quad (1)$$

式中: A 为指前因子; E 为活化能; R 为摩尔气体常量; β 为升温速率; T_p 为峰温, $i=1,2,3,4$ 。

由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图,便可得到一条直线,从直线斜率求 E ,从直线截距求 A 。将之前试验所得两种发射药的峰温 T_{pi} 以及相对应的升温速率 β_i 代入方程,通过 Origin 软件进行数据处理及线性拟合,得到相应的两条直线。图 6 和图 7 分别是两种发射药的线性拟合情况。 X 轴为 $\frac{1}{T_{pi}}$, Y 轴为 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 。

根据拟合所得的直线,从其斜率求得活化能 E ,从截距求得指前因子 A 。表 3 是根据线性拟合的结

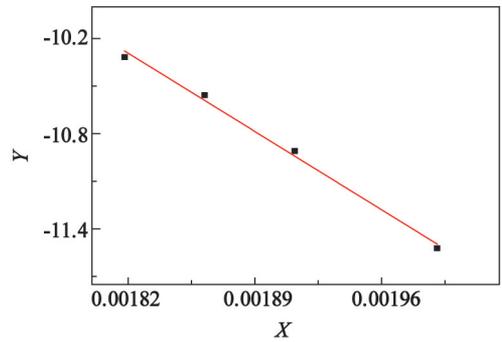


图 6 8/1 的线性拟合结果

Fig. 6 Linear fitting results of 8/1 propellant

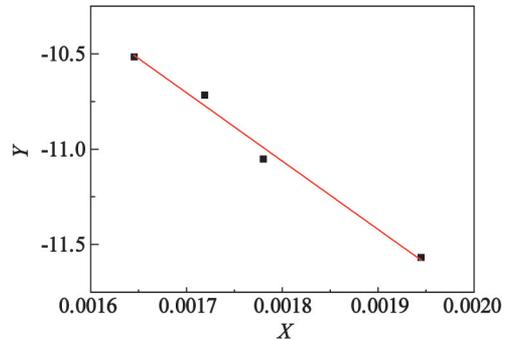


图 7 改铵铜的线性拟合结果

Fig. 7 Linear fitting results of GATo-3 propellant

表 3 两种发射药的动力学参数

Tab. 3 Dynamic parameter data of the two propellants

| 发射药 | 活化能 $E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 指前因子 $A/$ s^{-1} | 相关系数 r |
|------|---|------------------------------|-------------|
| 8/1 | 238.30 | 3.7×10^{17} | 0.9922 |
| GATo | 216.67 | 2.1×10^{17} | 0.9834 |

果所求得的活化能和指前因子。

4 结论

1) 改铵铜的压力上升速率高于 8/1 单基药,初始分解压力和最大压力均比 8/1 大。这表明改铵铜在前期的缓慢分解和发生分解反应的过程中释放出更多的气体产物。

2) 分析 RSD 热分析曲线,得到一系列热分解特性参数。8/1 单基药的起始分解温度在 175 ~ 185 $^{\circ}\text{C}$,最大压力在 0.60 ~ 0.75 MPa。改铵铜的起始分解温度在 150 ~ 168 $^{\circ}\text{C}$,最大压力在 0.55 ~ 0.95 MPa。

3) 求得两种发射药的动力学参数,其中 8/1 单基药活化能 $E = 238.30 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $A = 3.7 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ 。改铵铜推进剂活化能 $E = 216.67 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $A = 2.1 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 郭洪. 利用加速量热仪(ARC)研究热分析动力学反应机理[J]. 曲靖师范学院学报, 2005, 24(3): 1-3.

- Guo Hong. Application of accelerating rate calorimeter (ARC) to the thermoanalytic study on dynamics mechanism[J]. Journal of Qujing Teachers College, 2005, 24(3): 1-3.
- [2] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用[D]. 北京:北京理工大学, 2002.
- Fu Zhimin. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002.
- [3] 王霁. 硝酸铵长期存放后热稳定性研究[J]. 科技导报, 2012, 30(1): 60-64.
- Wang Ji. Study on thermal characteristics of ammonium nitrate after long-term storage[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(1): 60-64.
- [4] Matthias Wagner. 热分析应用基础[M]. 陆立明, 译. 上海: 东华大学出版社, 2011.
- Matthias Wagner. Thermal Analysis in Practice[M]. Lu Liming, translate. Shanghai: Donghua University Press, 2011.
- [5] 谭惠平, 薛金根. DSC法研究高氯酸钾的催化热分解反应[J]. 中南林业科技大学学报, 2007, 27(3): 114-116.
- Tan Huiping, Xue Jin'gen. Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate [J]. Journal of Central South University of Forestry and Technology, 2007, 27(3): 114-116.
- [6] 袁存光, 祝优珍, 田晶, 等. 现代仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- Yuan Cunguang, Zhu Youzhen, Tian Jing, et al. Modern Instruments Analysis [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2012.
- [7] 周霖. 爆炸化学基础[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005.
- Zhou Lin. Base of explosive chemistry [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2005.
- [8] 徐抗震, 赵凤起, 杨冉, 等. GNTO的热分解动力学和比热容及绝热至爆时间研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(1): 74-78.
- Xu Kangzhen, Zhao Fengqi, Yang Ran, et al. Non-isothermal decomposition kinetics, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosive of GNTO[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2009, 32(1): 74-78.
- [9] You J S, Kang S C, Kweon S K, et al. Thermal decomposition kinetics of GAP ETPE/RDX-based solid propellant[J]. Thermochimica Acta, 2012, 537: 51-56.
- [10] Hu Rongzu, Gao Hongxu, Zhao Fengqi, et al. Theory and numerical method of calculating the kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials from peak temperature of DSC curves at constant heating rates[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(6): 643-649.
- [11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [12] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [13] 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.
- Liu Ziru, Yin Cuimei, Liu Yan, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX part II: kinetic parameters and kinetic compensation effects [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(4): 72-75.

Study on the Thermal Decomposition of Propellant Using Rapid Screening Device

CHEN Yongkang^{①②}, CHEN Minghua^①, ZHANG Li^①, JIA Haonan^{①②}, YU Yicheng^③, LIU Li^④

①Ordnance Engineering College (Hebei Shijiazhuang, 050000)

②Ordnance Technology Research Institute (Hebei Shijiazhuang, 050000)

③Haerbin Military Representative Office (Heilongjiang Haerbin, 150000)

④68128 Troops of PLA (Gansu Lanzhou, 730046)

[ABSTRACT] Rapid screening device (RSD), a new calorimeter, was used to test the thermal decomposition progress of GATo-3 propellant and 8/1 propellant. The thermal decomposition characteristic data and kinetic parameters obtained from RSD curves show that the initial decomposition temperature of GATo-3 is about 150-168 °C, and that of 8/1 is about 175-185 °C. The kinetic parameters of 8/1 are $E = 238.30 \text{ kJ/mol}$ and $A = 3.7 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$, while those of GATo-3 are $E = 216.67 \text{ kJ/mol}$ and $A = 2.1 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$.

[KEY WORDS] rapid screening device; 8/1 propellant; GATo-3 propellant; propellant; thermal decomposition; thermal analysis kinetics