

某型报废火箭炮弹战斗部装药安定性试验研究

丁玉奎, 姬文苏, 李金明, 龚华雄

(军械工程学院, 石家庄 050003)

摘要: 为分析某型报废火箭炮弹战斗部梯黑铝混合装药的安定性, 将样品加速老化处理, 利用差示扫描量热仪测定了试样老化处理前后的热分解过程。分别得到老化前后在 5, 10, 20 °C/min 升温速率下的 DSC 曲线和相关特征数据。采用非模函数 Ozawa 法, 结合线性回归分析, 计算了炸药热分解的动力学参数, 求得试样老化处理前后在不同升温速率下平均峰温改变量为 1.08 °C, 表观活化能改变率为 8.01%。表明该梯黑铝混合装药安定性良好, 满足资源化再利用要求。

关键词: 安定性; DSC; Ozawa 方程; 梯黑铝炸药

中图分类号: TQ560.72 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)04-0112-05

Experimental Study on Stability of Explosive from Some Waste Projectile

DING Yu-kui, JI Wen-su, LI Jin-ming, GONG Hua-xiong

(Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: In order to analyze the stability of high explosive of TNT/RDX/Al in some waste projectile warhead, accelerated aging experiment was performed on the explosive sample, and thermal decomposition process of the original sample and the aged sample was measured with the help of differential scanning calorimeter. DSC curve and relative characteristic parameters were got under different warming rates of 5, 10, 20 °C/min. Ozawa model and regression analysis were applied to calculate the kinetic parameters. The result showed that average change of the peak temperature is 1.08 °C and alteration of activation energy is 8.01%. It was concluded that the stability of the TNT/RDX/Al explosive is good and meets the recycle demand.

Key words: stability; DSC; Ozawa model; high explosive of TNT/RDX/Al

为保证某型火箭炮弹战斗部梯黑铝混合装药在处理和加工过程中的安全性以及加工后产品的稳定性, 必须赋予待处理装药保持其物化性能不变或少变化的能力, 因而有必要对其安定性进行分析。

对于炸药安定性的研究, 目前国内外普遍采用差热分析(DTA)或差示扫描量热仪(DSC)^[1-4]。DSC是在DTA基础上发展起来的, 相比之下, 其技术更为成熟, 仪器更加精密。文中利用DSC来研究梯黑铝混合装药的安定性。

收稿日期: 2011-02-21

作者简介: 丁玉奎(1965—), 男, 河南范县人, 副教授, 主要从事报废弹药处理技术研究。

1 试验

1.1 试验样品

本试验所用梯黑铝炸药试样取自存放在某弹药销毁站的火箭炮弹战斗部。原试样从弹丸取出后,将其放入试样制备机中粉碎处理,然后筛选出粒径大于 $178\ \mu\text{m}$ 的样品颗粒,放入真空干燥箱内干燥2 h后,立即放入不加干燥剂的干燥器内保存备用。

加速老化处理样老化时间为6个月,其它处理操作同原试样。

1.2 试验仪器及测试条件

称量样品所用仪器为北京光学仪器厂生产的DT-100A型单盘天平,可精确至 $1 \times 10^{-5}\ \text{g}$ 。

实验所用的差示扫描量热仪为DSC-131型,法国SETRAM公司生产,配套数据处理集成软件为SETSOFT。仪器主要由温度控制系统和差热信号测量系统组成,测试温度范围: $-150 \sim 700\ ^\circ\text{C}$,惰性气体(氮气)进口压力 $\leq 3.6\ \text{kPa}$ 。

1.3 测试方法

根据DSC工作原理^[5],设计下述测试方法。

1) 试验前样品的处理。用试样制备机分别将原试样和老化处理样粉碎,筛选出粒径大于 $178\ \mu\text{m}$ 的样品颗粒,而后用真空干燥箱干燥2 h,放入干燥器内备用。

2) 通过摸底试验确定试验样品最佳质量为 $0.7\ \text{mg}$ 。从干燥器中准确称取 $0.7\ \text{mg}$ 梯黑铝混合炸药装入坩埚内,连同另一空坩埚放入DSC加热炉内,要保证2坩埚放平放正。样品放入之前,加热炉应预热30 min;放入加热炉时必须将仪器盖子合上,避免样品掉入仪器内。

3) 设置工作参数。起始温度和终止温度分别设置为 $20\ ^\circ\text{C}$ 和 $310\ ^\circ\text{C}$,延迟时间设置为60 s,质量设置为 $0.7\ \text{mg}$,最后设置升温速率。本试验每种试样各做3组,升温速率依次设置为 $5, 10, 20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4) 试验完成之后,加热炉开始自然冷却。待温度降到 $30\ ^\circ\text{C}$ 以下,打开加热炉,取出试验坩埚后进行下一组试验。

2 结果和讨论

2.1 DSC曲线和相关特征数据

图1—3分别列出了升温速率为 $5, 10, 20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时原试样和老化处理样的DSC曲线。表1给出了不同升温速率下老化前后试样反应过程中的相关特征数据。

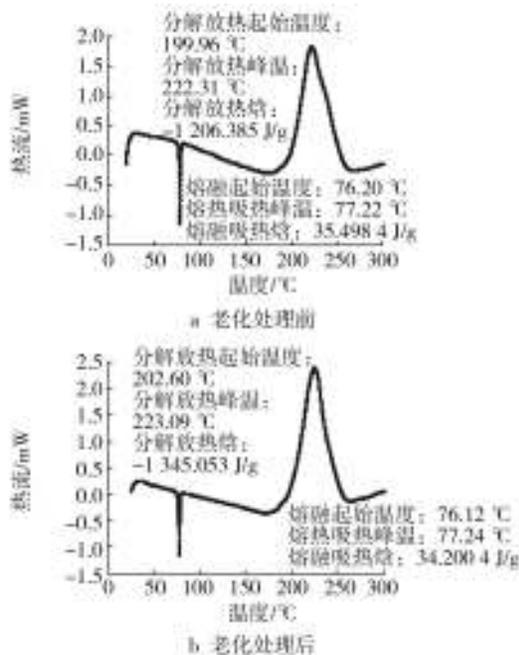


图1 老化处理前后试样在 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的DSC曲线
Fig. 1 DSC curves of original and aged samples under the warming rate of $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$

2.2 试验结果分析

比较图1—3中各DSC曲线可以看出,在梯黑铝混合炸药受热分解的初始阶段,出现了一个吸热峰,这说明梯黑铝混合炸药在此温度范围内开始熔化,由于熔化吸热使样品温度降低,从而产生吸热峰。随着温度逐渐升高,梯黑铝混合炸药开始发生热分解。由图1—3可知,梯黑铝混合炸药热分解分为3个阶段。经过熔化阶段后,在很长一段时间内,DSC曲线没有发生明显的变化,说明炸药样品没有发生明显的分解或分解速度很慢。此时仅有少数活化分子产生,反应在局部发生,几乎觉察不出反应的存在,生成的气体产物很少,是最简单的分解

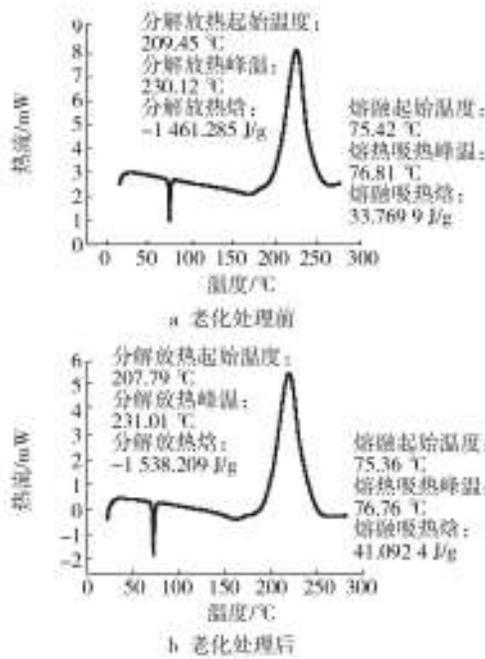


图2 老化处理前后试样在10 °C/min升温速率下的DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of original and aged samples under the warming rate of 10 °C/min

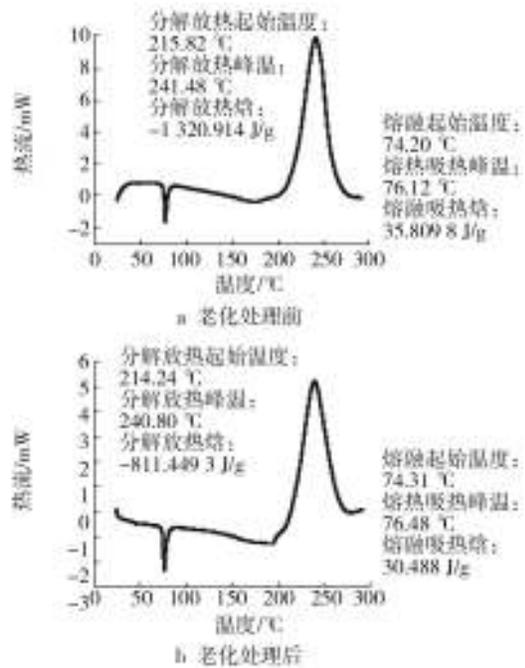


图3 老化处理前后试样在20 °C/min升温速率下的DSC曲线
Fig. 3 DSC curves of original and aged samples under the warming rate of 20 °C/min

表1 老化处理前后试样在不同升温速率下的特征数据

Table 1 Characteristic parameters of original and aged sample under different warming rate

样品种类	升温速率/(°C·min ⁻¹)	t ₀ /s	加速分解温度/°C	t _p /s	最大分解速率温度/°C	Δt/s
老化处理前	5	2 250.0	199.96	2 519.3	222.31	269.3
	10	1 214.5	209.45	1 358.5	230.12	144.0
	20	621.5	215.82	697.3	241.48	75.8
老化处理后	5	2 162.3	202.60	2 424.8	223.09	262.5
	10	1 206.0	207.79	1 350.5	231.01	144.5
	20	607.5	214.24	685.3	240.80	77.8

注:t₀, t_p分别为开始加速分解的时间和分解速率达到最大的时间; Δt表示此过程的时间差, Δt= t_p-t₀。

反应,属于炸药热分解的延滞期。延滞期结束后,随着反应的进行,DSC曲线开始偏离基线,并且偏离程度越来越大,最后达到了一个极限值,即峰值。这一阶段说明反应速率大幅度增加,分解深度也在不断加大,这是炸药热分解的加速期。DSC曲线达到峰值后,便开始急剧下降并逐渐接近基线,这一阶段说明反应速率开始下降,直至梯黑铝炸药分解完全,这是炸药热分解的降速期。此变化过程同时说明DSC曲线达到峰值温度时,炸药的放热速率最大。从各DSC图还可以看出,DSC曲线下降过程中并没有回到原基线位置,而是发生了偏离,在反应前基线的延长线上,这可能是和用于测量的坩

坩与参比物的热容发生变化有关,具体原因有待进一步研究。

纵向比较各DSC曲线并结合表1中的数据,可以看出,不同升温速率下的DSC曲线开始加热分解,分解温度T₀和峰值温度T_p均不同,T_p和T₀都随升温速率提高而提高。这和刘子如等的研究结果是相一致的^[6]。

横向比较各DSC曲线,并结合表1中的数据,可以看出,原试样和加速老化处理样的DSC曲线峰形及出峰位置基本相同,初步可以判定该型报废火箭炮弹战斗部梯黑铝装药的安定性没有发生变化。

2.3 动力学参数计算

利用非模函数 Ozawa 方程求解动力学参数^[7-9]。Ozawa 方程是根据峰温 T_p 或等转化率(反应深度 α) 的温度,按式(1)进行 $\lg \beta$ 对 T_p 的线性回归分析获得表观活化能 E_a 。

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中: β 为升温速率; T_p 为峰温; α 为反应深度; A 为指前因子; R 为摩尔常数; $g(\alpha)$ 为机理函数。

由式(1)非模函数 Ozawa 方程可知,当反应深度 α 为常数时,机理函数 $g(\alpha)$ 恒定,因此选用此方程来计算活化能 E_a 。可避免反应机理的不同而可能带来的计算麻烦。利用 Ozawa 方程求原试样和老化处理样活化能的试验数据列于表2。

表2 Ozawa 方程求活化能的实验数据

Table 2 Experimental data for solving activation energy with Ozawa function

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$\lg \beta$	T_{p1}/K	$(1/T_{p1}) \times 10^{-3}/\text{K}$	T_{p2}/K	$(1/T_{p2}) \times 10^{-3}/\text{K}$	$\Delta T_p/\text{°C}$
5	2.444	495.31	2.02	496.99	2.02	1.68
10	2.452	503.12	1.99	504.01	1.98	0.89
20	2.467	514.48	1.94	513.80	1.95	0.68

注: ΔT_p 表示原试样和加速老化处理样热分解速率最大时的温度差,即峰温改变量, $\Delta T_p = |T_{p1} - T_{p2}|$ 。

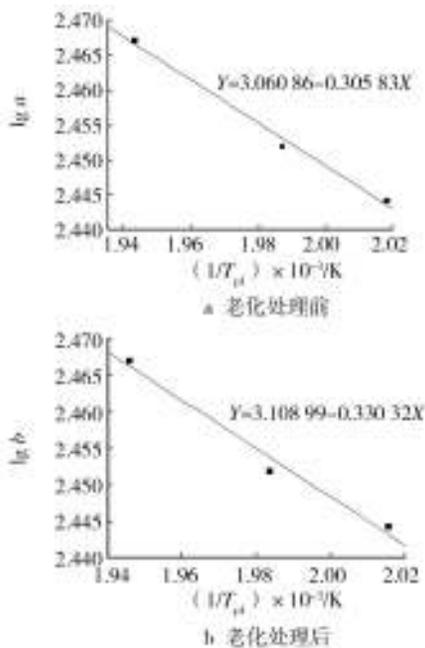


图4 老化处理前后试样线性回归拟合曲线

Fig. 4 Regression curves of original and aged sample

3) 原试样和加速老化试样 DSC 曲线峰形和出峰位置基本相同,利用 Ozawa 方程计算动力学参数,

根据表2中实验数据,进行一元线性回归分析,对 $\lg \beta$ 和 $1/T_p$ 拟合作图,可求出回归方程,线性斜率即为 $k=0.457E_a/R$,进而便可求出表观活化能 E_a 。计算结果如图4和表3所示。

3 结论

1) 某型报废火箭炮弹战斗部梯黑铝混合装药在一定升温速率下,首先开始熔化,然后进入热分解期,热分解包括3个阶段:延滞期、加速期和降速期。

2) 不同升温速率下梯黑铝混合装药开始加速分解温度和峰值温度不同,开始加速分解温度一般在 199 °C 以上,分解速率达到最大时的温度一般在 222 °C 以上,并且随着升温速率增大,炸药开始分解温度和峰值温度呈上升趋势。

表3 相关动力学参数

Table 3 Relative kinetic parameters

	$E_a/$ (kJ·mol ⁻¹)	相关 系数 r	表观活化能改变率 $\Delta E_a/E_a$
原试样	5.568	0.992	8.01%
老化处理样	6.013	0.982	

求得原试样和老化处理样在不同升温速率下的峰温改变量分别为 1.68, 0.89, 0.68 °C, 平均峰温改变量为 1.08 °C, 表观活化能改变率为 8.01%。考虑到系统误差,这些结果表明加速老化处理试样与原试样的热分解动力学性质相同,由此可判定该型报废火箭炮弹战斗部梯黑铝装药的安定性没发生变化,使用性能及贮存性能可以保证。

参考文献:

[1] JONES D E G, LIGHTFOOT P D, FOUCHARD R C, et al. Thermal Properties of DMNB, A Detection Agent for Explosives[J]. Thermochimica Acta, 2002, 388 (1—2): 159—173.

- [2] MARCUS M, KLAUS D. On the Explosive Properties of 1H-benzotriazole and 1H-1, 2, 3-triazole[J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(7): 1233—1235.
- [3] MARTINA C, SVATOPLUK Z. Study of Initiation Reactivity of Some Plastic Explosives by Vacuum Stability Test and Non-isothermal Differential Thermal Analysis[J]. Thermochimica Acta, 2007, 460(1—2): 67—76.
- [4] 高大元, 董海山, 李海涛, 等. 炸药热分解动力学研究及其应用[J]. 含能材料, 2004, 12(A01): 307—310.
- [5] 陈集, 朱鹏飞. 仪器分析教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [7] SAJKIEWICZ P, CARPANETO L, WASIAK A. Application of the Ozawa Model to Non-isothermal Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer, 2001, 42(12): 5365—5370.
- [8] BIANCHI O, OLIVERA R V B, FIORIO R, et al. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa Equations for Determination of EVA Crosslinking Kinetics from DSC Measurements[J]. Polymer Testing, 2008, 27(6): 722—729.
- [9] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

(上接第 111 页)

由表 1 的测量数据也可以看出, 当舱内温度相同时, 舱外温度越高, 传热系数越大; 当舱外温度相同时, 舱内温度越高, 则传热系数越大; 而温差相同时, 则表现出舱内、外温度均较高时, 传热系数较大。这与理论得出的结论完全一致。

表 2 的测量数据则没有完全体现出上述性质, 事实上, 导热系数 λ 与表面传热系数 h 虽然对温度有依变关系, 但温度并不是影响导热系数与表面传热系数的唯一因素, 尤其是表面传热系数的大小, 与对流传热过程中的许多因素有关^[9], 它不仅取决于流体的密度、导热系数、动力黏度、比定压热容等流体自身的物性, 而且还与换热表面的形状、大小、布置以及流体的流速有密切关系。基于此, 在 ASTM E 1925 和 GJB 2093 中均对方舱外表面与试验室内壁的距离以及方舱表面上最大允许流速等作出了明确规定。

与标准规定的 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下测得的传热系数相比, 除舱外温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的一组结果之外, 其余几组温度条件下测得的结果与其相差并不太大, 最大为 0.25, 最小仅为 0.04。可见, 在一定的温度范围内, 温度的变化对传热系数的影响并不明显。

4 结语

目前军用方舱传热试验方法中规定的舱内外温度是根据美国军标传热试验方法确定的, 对我军方

舱类装备的实际使用没有明确的指导意义, 我军装备低温极限工作温度大多为 $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。另外, 根据 GJB 898A《工作舱(室)温度环境的通用医学要求评价》, 冬季舱(室)内舒适适中级最低有效温度为 $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此, 建议方舱传热试验可参考以上温度要求, 舱内外温差依然保持为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 舱外温度取整为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 舱内温度取整为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在这样温度条件下得出的试验结果, 对将来方舱类装备舱内配置加热设备具有更加直观的指导意义。此外, 试验中发现, 舱内温度的均匀性与加热器和风扇的摆放位置密切相关, 而加热器和风扇的摆放位置又由热电偶数量及位置直接决定, 按照 GJB 2093 中 6 个热电偶的布置要求, 不能真实反映舱内温度场的分布, 而舱内温度不均匀, 则直接影响传热系数测量结果的准确程度。因此, 有必要适当增加测温点, 并在测温点的布置上, 考虑舱内整个立体空间分布, 保证舱内温度分布的均匀性, 从而提高传热系数测量结果的准确程度, 更真实地反映方舱的保温性能。

参考文献:

- [1] MIL-STD-907B, Engineering and Design Criteria for Shelters, Expandable and Non-expandable[S].
- [2] ASTM E 1925, Specification for Engineering and Design Criteria for Rigid Wall Relocatable Structures[S].
- [3] GJB 2093, 军用方舱通用试验方法[S].
- [4] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 12—15.