

# 温度对发射药比热容影响规律研究

胡哲<sup>1</sup>, 江劲勇<sup>2</sup>, 路桂娥<sup>2</sup>, 葛强<sup>2</sup>, 王韶光<sup>2</sup>, 贾昊楠<sup>1</sup>

(1. 军械工程学院, 石家庄 050003; 2. 军械技术研究所, 石家庄 050003)

**摘要:** 目的 确定发射药比热容参数。方法 选用发射药9/7单基药、SF-3和GATo推进剂为研究对象,利用热重分析仪研究发射药的热分解特性,确定实验温度区间。利用差示扫描量热仪采用动态温度调制法对温度区间内发射药比热容进行测量,对发射药比热容变化规律进行分析,并计算热力学函数。结果 发射药的比热容随温度升高而逐渐变大。结论 在进行发射药热模拟计算时,从安全角度出发,应该使用常温下发射药比热容。

**关键词:** 发射药; 比热容; 差示扫描量热仪; 动态温度调制法

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2015.06.013

**中图分类号:** TJ55      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2015)06-0076-04

## Temperature Dependence of the Specific Heat Capacity of Propellant

HU Zhe<sup>1</sup>, JIANG Jin-yong<sup>2</sup>, LU Gui-e<sup>2</sup>, GE Qiang<sup>2</sup>, WANG Shao-guang<sup>2</sup>, JIA Hao-nan<sup>1</sup>

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Ordnance Technology Research Institute, Shijiazhuang 050003, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the specific heat capacity parameter of propellant. **Methods** 9/7 single-base propellant, SF-3 and GATo were selected as the research objects. The thermal decomposition characteristics of propellant were studied using thermogravimetric analyzer, and the experimental temperature zone of propellant was determined. The specific heat capacity of propellant in the temperature range was measured by the method of dynamic temperature modulation using DSC, and the changing law was analyzed for the specific heat capacity of propellant. Thermodynamic functions of propellant were calculated. **Results** The results showed that the specific heat capacity gradually increased with the rising temperature. **Conclusion** In the process of thermal simulation of propellant, from the safety point of view, the specific heat capacity of propellant at room temperature should be used.

**KEY WORDS:** propellant; specific heat capacity; DSC; dynamic temperature modulation

发射药是弹药发射的主要能量来源,其质量的好坏对于弹药能否正常发挥其作战效能具有重要影响。无论在仓库储存,还是阵地露天环境存放,弹药中的发射药都会受到环境因素长期、连续的影响导致

其质量发生变化<sup>[1]</sup>。发射药受到环境温度、湿度和压力等方面的影响会发生缓慢的热分解,释放出热量,当分解释放的热量不能及时释放到环境中去,就会在发射药内部形成热量积累,引起温度升高,加速分解

收稿日期: 2015-07-15; 修订日期: 2015-08-24

Received: 2015-07-15; Revised: 2015-08-24

作者简介: 胡哲(1991—),男,在读硕士,主要研究方向为防护材料与特种能源技术。

**Biography:** HU Zhe(1991—), Male, Master Graduate student, Research focus: protective material and special resources technology.

反应,最终导致自燃事故发生,造成人员和财产的损失<sup>[2-7]</sup>。我国幅员辽阔,既存在高原高寒地区,也有海岛高湿环境,这种特殊环境会加剧对弹药质量的影响,影响发射药的正常储存,对部队弹药安全储存构成严重威胁<sup>[8-10]</sup>。比热容是反映含能材料吸放热能力的一个重要指标,对于发射药发生热分解后的热量传导和升温状况具有重要影响<sup>[11]</sup>。目前,对不同环境温度下发射药比热容变化规律的研究还比较少。

为了充分了解发射药在不同温度下比热容的变化规律,选用9/7单基药、SF-3和GATo推进剂作为研究对象,通过热重分析仪(TG)和差示扫描量热仪(DSC)等热分析测试手段,研究了几类发射药的热分解特性和比热容变化规律,对于其他发射药比热容研究具有一定的借鉴作用,为发射药的安全生产、贮存和使用提供理论依据<sup>[12]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品与实验装置

实验样品为9/7单基药,其中硝化棉93.0%(质量分数,下同);SF-3发射药,其中硝化棉56.0%、硝化甘油26.5%;GATo推进剂,其中硝化棉35.2%、硝化甘油25.2%、高氯酸铵30.0%、铝粉5.0%。实验装置为美国PE公司的TGA1和DSC 8000。

### 1.2 实验条件

热重分析仪采用20 °C/min的升温速率由常温开始加热,N<sub>2</sub>气氛,流速为20 mL/min,样品质量均为3 mg。差示扫描量热仪采用动态温度调制法,在298 °C下等温2 min,由298 °C开始步进扫描,单次温升1 °C,单次升温速率为5 °C/min,单次等温时间设为0.8 min,扫描次数以温度上升至试样开始分解温度为止,扫描完成后等温2 min。N<sub>2</sub>气氛,流速为20 mL/min。9/7单基药、SF-3发射药、GATo推进剂的试样量分别为1.5, 1.5, 1.2 mg。

### 1.3 实验原理

热重分析仪将试样置于天平中进行加热,试样受热分解,质量减少,通过记录试样的质量变化和温度的影响规律,得到试样的热分解特性。差示扫描量热仪主要测量试样的热流曲线,即吸收或放热速率,纵坐标为dH/dt。试样在没有发生相变或其他反应时,比热容为<sup>[13-14]</sup>:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \times \frac{1}{m} \quad (1)$$

而:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2)$$

综合式(1)和式(2),得:

$$\frac{dH}{dt} = C_p m \beta \quad (3)$$

式中:dH/dt即DSC热流曲线,mW;C<sub>p</sub>为试样比热容,J/(g·K);m为试样质量,mg;β为升温速率,°C/min。

动态温度调制法主要通过一系列小的温度区间进行升温—等温操作来测定试样的比热容。由于每个温度区间非常小,因此不受基线线性度的影响,只需要试样和空白样品池两条热流曲线就可以对试样的比热容进行准确的计算<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 热分解特性

为了减小在DSC进行动态温度调制法测定过程中样品发生热分解释放出热量对实验数据的影响,首先采用TG分别对9/7单基药、SF-3和GATo三种不同种类发射药的热分解进行实验,得到在相同升温速率条件下的质量分数变化曲线,如图1所示。

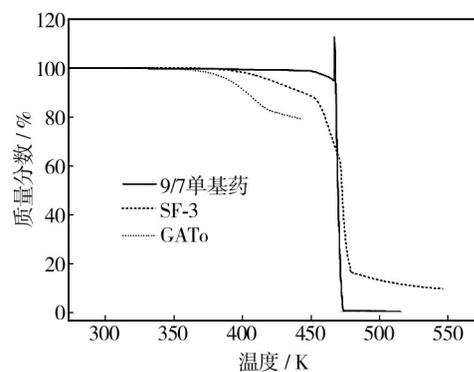


图1 9/7单基药、SF-3和GATo的TG曲线

Fig.1 TG curves of 9/7 single-base propellant, SF-3 and GATo

从图1可以看到,9/7单基药在423 K附近质量损失达到1%,样品发生了一定程度的分解而出现放热现象。423 K后,试样质量明显减少,释放大量的热,因此DSC动态温度调制法测定温度区间设置为常温至423 K。相应的,SF-3为常温至403 K,GATo发生明显质量损失的温度较其他两种发射药低,温度区间设置为常温至353 K。

## 2.2 比热容

利用DSC中自带的比热容计算软件,对9/7单基药、SF-3和GATo进行比热容计算,结果如图2所示。

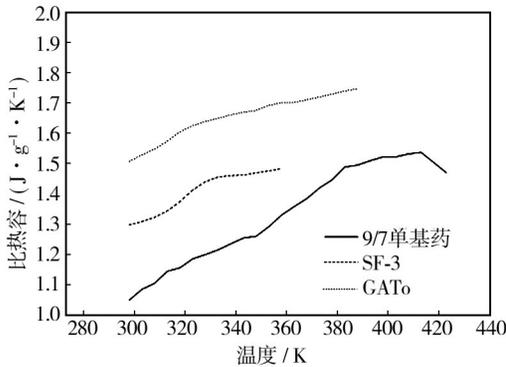


图2 比热容测试结果

Fig.2 Test results for the specific heat capacity of propellant

从图2中可以看到,一定温度区间内,三种发射药的比热容均随着温度的升高而变大。相同温度条件下,SF-3比热容最高,GATo次之,9/7单基药最低。9/7单基药在整个测定温度区间内,比热容在1.0~1.6 J/(g·K)之间,常温至413 K内,比热容随温度升高而变大,413~423 K略有下降。SF-3在整个温度区间内比热容逐渐升高,在1.5~1.8 J/(g·K)之间。GATo推进剂比热容随温度升高逐渐升高,比热容在1.2~1.51.6 J/(g·K)之间。

利用Origin软件对不同发射药比热容数据进行拟合得到其比热容关于温度的函数表达式。

9/7单基药:

$$C_p = -0.967\ 63 + 0.008\ 40T - 5.475\ 22 \times 10^{-6}T^2 \text{ (相关度 } R^2 = 0.985\ 5, \text{ 温度范围为 } 298 \sim 413\ \text{K)}$$

SF-3:

$$C_p = -1.928\ 11 + 0.018\ 48T - 2.329\ 65 \times 10^{-5}T^2 \text{ (相关度 } R^2 = 0.988\ 3, \text{ 温度范围为 } 298 \sim 403\ \text{K)}$$

GATo:

$$C_p = -4.943\ 57 + 0.035\ 41T - 4.877\ 12 \times 10^{-5}T^2 \text{ (相关度 } R^2 = 0.965\ 8, \text{ 温度范围为 } 298 \sim 353\ \text{K)}$$

## 2.3 发射药热力学函数

利用拟合得到的发射药比热容关于温度的函数关系式,根据比热容和焓、熵、吉布斯自由能的关系式(4)~(6),可以计算得到该型改性双基推进剂以标准状态298 K为基准的热力学函数<sup>[16-18]</sup>,见表1—3。

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT \quad (4)$$

表1 9/7单基药热力学函数值

Table 1 Thermodynamic function data of 9/7 single-base propellant

T/K	$H_T - H_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> )	$S_T - S_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$G_T - G_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> )
303	5.3107	0.0177	-0.0441
313	16.3120	0.0534	-0.3990
323	27.8104	0.0895	-1.1134
333	39.7952	0.1261	-2.1913
343	52.2554	0.1629	-3.6362
353	65.1799	0.2001	-5.4512
363	78.5579	0.2375	-7.6387
373	92.3784	0.2750	-10.2009
383	106.6304	0.3127	-13.1394
393	121.3030	0.3505	-16.4556
403	136.3853	0.3884	-20.1503

表2 SF-3热力学函数值

Table 2 Thermodynamic function data of SF-3

T/K	$H_T - H_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> )	$S_T - S_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$G_T - G_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> )
303	7.6070	0.0253	-0.0633
313	23.1424	0.0758	-0.5689
323	39.0674	0.1258	-1.5772
333	55.3354	0.1754	-3.0840
343	71.8999	0.2244	-5.0839
353	88.7143	0.2728	-7.5705
363	105.7319	0.3203	-10.5365
373	122.9062	0.3670	-13.9736
383	140.1906	0.4127	-17.8728

表3 GATo热力学函数值

Table 3 Thermodynamic function data of GATo

T/K	$H_T - H_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> )	$S_T - S_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$G_T - G_{298}/$ (J·g <sup>-1</sup> )
303	6.4649	0.0215	-0.0537
313	19.8216	0.0649	-0.4854
323	33.6663	0.1084	-1.3519
333	47.9013	0.1518	-2.6533
343	62.4292	0.1948	-4.3868

$$S_T - S_{298} = \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (5)$$

$$G_T - G_{298} = \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (6)$$

## 2.4 发射药比热容特性分析

发射药是以硝化棉和硝化纤维为主要成分,并添加有其他物质的含能材料,而比热容本身具有相加性。一个由多种物质组成的混合物,其比热容等于各组成成分的比热容之和<sup>[19]</sup>。如式(7)所示:

$$C_p = \frac{\sum_{i=1}^n m_i C_{pi}}{m} \quad (7)$$

式中: $m$ 为质量,g; $m_i$ , $C_{pi}$ 为各组分的质量和对应比热容数值,g,J/(g·K)。

由此可知,在相同温度下,9/7单基药、SF-3和GATo三种发射药的比热容各不相同。呈现不同增长趋势的主要原因是发射药构成成分种类和含量的不同。9/7单基药是主要以硝化棉为唯一能量成分的发射药,而SF-3以硝化棉和硝化甘油为主要成分,GATo推进剂则在双基推进剂的基础上加入高氯酸铵作为另外一种能量成分。

物质温度的升高主要会立即变成分子振动动能的增加。分析三种发射药在温度期间内比热容均出现增高,主要是由于温度的升高引起分子运动的加快,导致所需能量的增加。SF-3和GATo在323 K附近比热容增长速度明显加快,分析认为,当温度高于323 K后,发射药内部的NG会出现熔融、蒸发吸热现象,导致测得比热容数值并非发射药真实比热容。三种发射药的比热容数值在测试温度区间末部都出现了增长减慢、甚至降低的现象。分析其主要原因是由于温度的升高,发射药逐渐出现分解放热现象,使测得比热容数值出现下降。

## 3 结论

1) 测得9/7单基药、SF-3和GATo三种发射药开始发生显著分解的温度点分别为423,403,353 K。

2) 测得9/7单基药、SF-3和GATo三种发射药在各自温度区间内的比热容均出现增长趋势,拟合得到其关于温度的函数关系式,并计算了各发射药的热力学函数。

3) 在研究发射药自燃问题时,依据发射药比热容变化规律,从安全的角度出发,应该选用常温下发射药的比热容数值。

### 参考文献:

[1] 潘忠政,姚恺,安振涛,等. 温度环境对弹药储存影响性分

析和研究[J]. 装备环境工程,2008,5(4):59—62.

PAN Zhong-zheng, YAO Kai, AN Zhen-tao, et al. Analysis and Study of the Influence of Temperature on Ammunition Storage[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(4):59—62.

[2] 江劲勇,路桂娥,陈明华,等. 堆积条件下库存弹药中发射药的安全性研究[J]. 火炸药学报,2001,24(4):66—67.

JIANG Jin-yong, LU Gui-e, CHEN Ming-hua, et al. Study of the Safety of Ammunition Stored in Stack[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2001, 24(4):66—67.

[3] 牛跃听,穆希辉. 信息化弹药贮存寿命评估研究展望[J]. 装备环境工程,2013,10(5):94—97.

NIU Yue-ting, MU Xi-hui. Research Prospect of Information Ammunition Storage Life Evaluation[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5):94—97.

[4] 赵徐成,马俊伟,朱逸天,等. 保障装备高原环境适应性研究[J]. 装备环境工程,2014,11(5):27—31.

ZHAO Xu-cheng, MA Jun-wei, ZHU Yi-tian, et al. Research on Plateau Environmental Worthiness of Support Equipment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(5):27—31.

[5] 代冬升,谢峰,孙江生,等. 基于数据仓库的装备综合保障系统设计研究[J]. 装备环境工程,2014,11(6):163—167.

DAI Dong-sheng, XIE Feng, SUN Jiang-sheng, et al. Study of Integrated Equipment Support System Design Based on Data Warehouse[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6):163—167.

[6] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京:科学出版社,1988.

FENG Chang-gen. Thermal Explosion Theories[M]. Beijing: Science Press, 1988.

[7] 路桂娥,江劲勇,陈明华,等. 发射药的热自燃实验研究[J]. 火炸药学报,2000,23(3):48—49.

LU Gui-e, JIANG Jin-yong, CHEN Ming-hua, et al. Study on the Heat Self-ignition Tests of Gun Propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2000, 23(3):48—49.

[8] 张仕念,吴勋,颜诗源,等. 贮存使用环境对导弹性能的影响机理[J]. 装备环境工程,2014,11(5):17—21.

ZHANG Shi-nian, WU Xun, YAN Shi-yuan, et al. Influence Mechanism of Storage/Use Environment on Missile Performance[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(5):17—21.

[9] 高强,庞志兵,魏赫. 高原高寒环境对武器装备的影响研究[J]. 装备环境工程,2013,10(6):118—122.

GAO Qiang, PANG Zhi-bing, WEI He. Performance of Weapon on Equipment Influence by Plateau and High Cold Environment and Its Study[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6):118—122.

(下转第113页)

- Surface Coating[J]. Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection, 2013, 33(3): 251—256.
- [17] 郭军科, 于金山, 彭翔, 等. 加速腐蚀实验研究碳钢的大气腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 68—73.  
GUO Jun-ke, YU Jin-shan, PENG Xiang, et al. Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel Using Accelerated Corrosion Test[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 68—73.
- [18] 陈群志, 程宗辉, 席慧智, 等. 飞机铝合金结构连接部位的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 90—93.  
CHEN Qun-zhi, CHENG Zong-hui, XI Hui-zhi, et al. Corrosion Behavior on Joint Section of Aircraft Aluminium Alloy Structure[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(6): 90—93.
- [19] 刘文斑, 李玉海, 陈群志, 等. 飞机结构腐蚀部位涂层加速试验环境谱研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(1): 109—112.  
LIU Wen-ting, LI Yu-hai, CHEN Qun-zhi, et al. Accelerated Corrosion Environmental Spectrums for Testing Surface Coatings of Critical Areas of Flight Aircraft Structures[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2002, 28(1): 109—112.
- [20] 崔常京. 军用飞机地面腐蚀环境谱的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2005.  
CUI Chang-jing. Study on the Ground Corrosion Environment Spectrum of warcraft[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2005.

\*\*\*\*\*

(上接第79页)

- [10] 高玉龙, 易建政, 王海丹. 弹药储存环境对弹药质量的影响[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 77—78.  
GAO Yu-long, YI Jian-zheng, WANG Hai-dan. Influence of Storage Environment on Ammunition Quality[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 77—78.
- [11] 章熙民, 任泽霏, 梅飞鸣, 等. 传热学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.  
ZHANG Xi-min, REN Ze-pei, MEI Fei-ming, et al. Heat Transfer Theory[M]. Beijing: Chinese Building Industry Press, 1985.
- [12] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [13] 徐朝芬, 傅培舫, 陈刚, 等. 差示扫描量热法测定煤比热容的实验[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(2): 24—26.  
XU Chao-fen, FU Pei-fang, CHEN Gang, et al. Experimental Study on DSC Measurement of the Special Heat Capacity of Coal[J]. Experimental Technology and Management, 2010, 27(2): 24—26.
- [14] 陈珣, 付培舫, 周怀春, 等. 煤焦比热容的模型与DSC实验研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(1): 169—172.  
CHEN Xun, FU Pei-fang, ZHOU Huai-chun, et al. Study of Specific Heat Models of Coal-chars by Applying DSC[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(1): 169—172.
- [15] 高才. 线性多元醇水溶液低温下的热现象研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2004.  
GAO Cai. Thermal Phenomena Study of Linear Polyalcohols Aqueous Solutions at low Temperature[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2004.
- [16] 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 Kang-zhen, ZHAO Feng-qi, YANG Ran, et al. Non-isothermal Decomposition Kinetics, Specific Heat Capacity and Adiabatic Time-to-Explosion of GNTO[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2009, 32(1): 74—78.
- [17] 徐抗震, 常春然, 宋纪蓉, 等. RDX的比热容、热力学性质及绝热至爆时间[J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 35—38.  
XU Kang-zhen, CHANG Chun-ran, SONG Ji-rong, et al. Specific Heat Capacity, Thermodynamic Properties and Adiabatic Time-to-Explosion of RDX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(4): 35—38.
- [18] 乔小晶, 郝志坚, 樊帆, 等. 高氯酸碳酰肼类配合物的比热容研究[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 103—106.  
QIAO Xiao-jing, HAO Zhi-jian, FAN Fan, et al. Special Heat Capacities of Carbohydrazide Perchloric Acid Coordination Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(1): 103—106.
- [19] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.  
XI Tong-geng. Thermophysical Properties of Inorganic Materials[M]. Shanghai: Shanghai Science Technology Press, 1981.