

两种老化温度对某型双基推进剂的热分解性能的影响

王恒闯¹, 陈明华², 刘海涛², 袁帅²

(1.军械工程学院弹药工程系, 石家庄 050003; 2.军械技术研究所, 石家庄 050000)

摘要:目的 探索某型双基推进剂在 85 °C 和 95 °C 条件下的热分解性能随老化时间的变化趋势。方法 采用恒温加速老化试验, 并对老化不同时间的样品进行热重分析 (TG) 和差示扫描 (DSC) 试验。结果 计算了其两种老化温度条件下的动力学参数。结论 某型双基推进剂性能良好, 与老化时间相比, 老化温度对其性能影响较大。

关键词: 双基推进剂; 热重分析; 差示扫描; 热分析动力学

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2016.06.012

中图分类号: TJ55 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)06-0064-05

Influences of Two Kinds of Aging Temperature on Thermal Decomposition Performance of a Double Base Propellant

WANG Heng-chuang¹, CHEN Ming-hua², LIU Hai-tao², YUAN Shuai²

(1.Department of Ammunition Engineering, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2.Ordnance Technology Research Institute, Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate changes of thermal decomposition with aging of a certain double base propellant at 85 °C and 95 °C. **Methods** Accelerated aging test of constant temperature was carried out to have Thermo Gravimetric (TG) analysis and Differential Scanning Calorimetric (DSC) experiment on samples of different aging time. **Results** The dynamics parameters in two different aging temperature conditions were calculated. **Conclusion** The double base propellant has good performance. Compared with the aging time, the aging temperature has greater influences on its performance.

KEY WORDS: double base propellant; Thermo Gravimetric analysis (TG); Differential Scanning Calorimetric (DSC); hot analysis dynamics

固体火箭发动机在长期服役之后面临的一个重要问题是贮存寿命问题, 而发动机中的固体推进剂的贮存性能有着至关重要的作用, 因此, 研究推进剂的性能随着外部环境和时间的变化规律至关重要^[1-7]。

某型双基推进剂具有生产工艺良好, 结构均匀, 燃烧性能稳定, 但在生产、贮存以及使用过程中易受外部环境的影响。特别是在长期贮存过程中, 环境因素无法完全控制, 导致其在使用时有可能出现不可预见的

收稿日期: 2016-07-14; 修订日期: 2016-08-10

Received: 2016-07-14; Revised: 2016-08-10

作者简介: 王恒闯 (1990—), 男, 辽宁抚顺人, 硕士研究生, 主要方向为含能材料性能检测与评估。

Biography: WANG Heng-chuang(1990—), Male, from Fushun, Liaoning, Master degree candidate, Research focus: performance testing and assessment of energy-containing materials.

危险^[8-12]。因此,研究环境温度及时间对某型双基推进剂的热分解性能的影响很有必要。

文中采用恒温加速老化试验方法,将双基推进剂置于 85 °C 和 95 °C 恒温箱中进行老化,一定时间后取出样品进行 TG 和 DSC 试验,计算其热分解反应的动力学表观活化能 E_a 和指前因子 A 。探究了环境温度以及老化时间对某型双基推进剂的热分解性能的影响,为下一步系统的研究该双基推进剂的理化性能奠定基础。

1 试验

1.1 试验仪器

美国 PE 公司 DSC 8000 型差示扫描量热仪, Pyris-1 型热重分析仪。

1.1 试验条件

试验条件: N_2 (99.99%), 气压为 0.3 MPa 的动态气氛,氮气的流速为 20 mL/min,采用铝池卷边,升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C/min,每次试验的样品质量约为 2 mg 左右。

1.2 试验材料

某型双基推进剂主要由硝化棉 (54.0%), 硝化甘油 (27.5%), 二硝基甲苯 (11.0%), 二号中定剂 (2.0%) 等组成。将其置于 85 °C 和 95 °C 恒温箱中持续加热,85 °C 条件下的老化时间为 3, 7, 15, 30, 50 d, 95 °C 条件下的老化时间为 1, 3, 7, 10, 15 d。

2 结果与讨论

2.1 TG 实验

升温速率为 15 °C/min 时,两种老化温度条件下不同老化时间的 TG 曲线如图 1 所示。可以看出, TG 曲线存在 4 个失重台阶。第一个失重台阶为 80 °C 至 183 °C 左右,失重约 13%,根据该双基推进剂的生产工艺,可以推断此过程为残留在样品表面的有机溶剂(如乙醇和乙醚等)。第二个失重台阶为 183 °C 至 195 °C,质量损失约 10%,由于表面残留的有机溶剂已经在上一阶段挥发完毕,可以推断此过程为双基推进剂中的水分由于持续加热而

蒸发,导致样品的质量损失。第三个失重台阶为 195 °C 至 205 °C,样品的质量急剧下降约 60%,此过程应为样品中的主要成分硝化棉和硝化甘油同时反应,且由于其他安定剂的影响使其未能反应完全。在下一个反应阶段及第四个失重台阶处,剩下的物质随着温度的升高开始缓慢的热分解反应。

比较图 1a 和图 1b,随着老化时间的增加,图 1b 中的样品第一个失重台阶处的质量损失逐渐减少明显。说明 95 °C 使得样品更容易老化,且 95 °C 条件下老化 10 d 时,样品已出现裂纹,85 °C 条件下老化过程中未发现裂纹,如图 2、图 3 所示。说明 95 °C 比 85 °C 条件下对该双基推进剂的理化性能有着更大的影响。

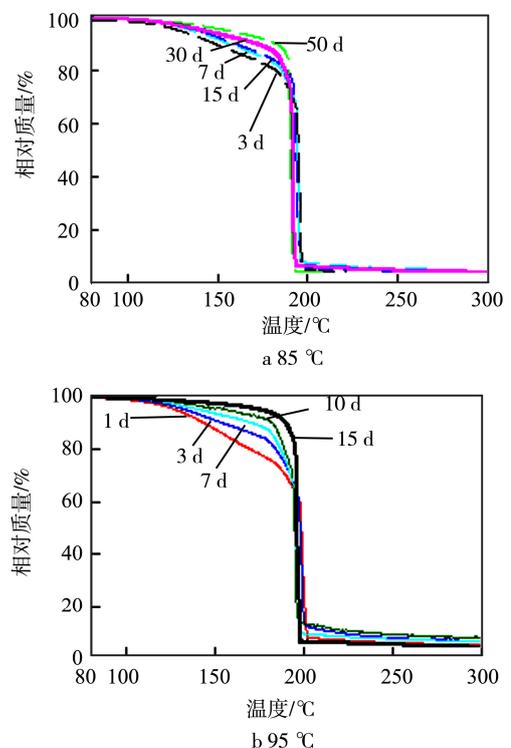


图 1 两种温度条件不同老化时间下测得的 TG 曲线
Fig.1 The different aging time of TG curve under two kinds of temperature condition

2.2 DSC 实验

2.2.1 样品的 DSC 图分析

升温速率为 15 °C/min 的两种老化温度条件下不同老化时间的 DSC 曲线如图 4 所示。可以看出,整个 DSC 反应过程中只在 195 °C 至 215 °C 左右出现了一个放热峰,结合对图 1 的 TG 曲线分析,可以断定该双基推进剂的热分解放热主要来自于硝化棉和硝化甘油。随着老化时间的增加,峰温逐渐

向高温方向移动,且放热量逐渐增大,说明老化使得双基推进剂的安定性逐渐下降。比较图 4a, b 可以看出,随着老化时间的增加,图 4b 中的放热峰较图 4a 逐渐增大明显,说明 95 °C 条件对该双基推进剂的老化效果明显。



图2 95 °C老化 10 d
Fig.2 Aging 10 d under 95 °C



图3 85 °C老化 50 d
Fig.3 Aging 50 d under 85 °C

由不同升温速率条件下的 DSC 曲线 (如图 5、图 6 所示) 可见,随着升温速率的增加,双基推进剂的放热量逐渐增大,且峰温会向高温方向移动。说明升温速率对该双基推进剂的热分解过程有一定的影响且升温速率越高,热分解反应放出的热量越大。

2.2.2 热分解动力学参数计算

为评价某型双基推进剂的安定性和相容性,采用热分解动力学方程计算其活化能 E_a 和指前因子 A 。

根据 DSC 曲线,在不同升温速率条件下获得不同峰值温度 T_p ,采用 Ozawa 法和 Kissinger 法^[13] 计算 E_a 和 A 。

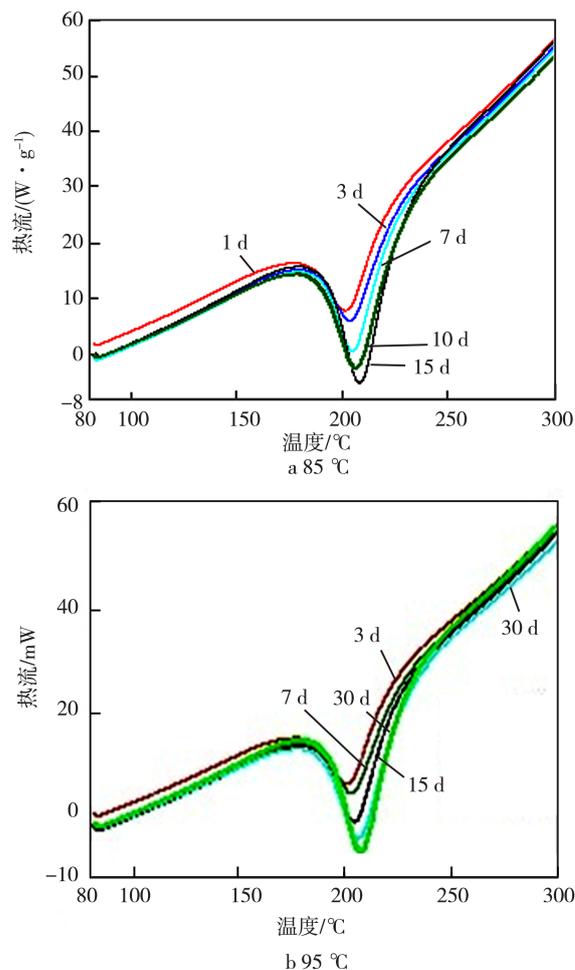


图4 两种温度条件老化条件下不同老化时间下的 DSC 曲线
Fig.4 The different aging time of DSC curve under two kinds of temperature condition

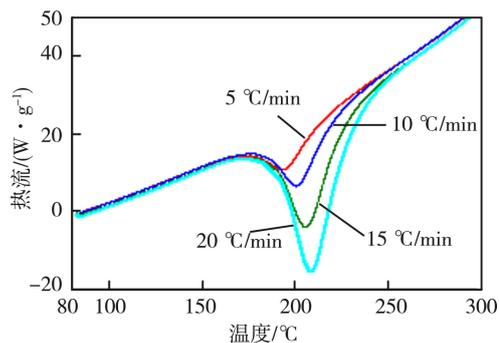


图5 85 °C老化条件下老化 30 d 的 DSC 曲线
Fig.5 Aging 30 d of DSC curve under 85 °C

Ozawa 方程:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Kissinger 方程:

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

式中: β 为升温速率, °C/min; T 为反应温度,

K; C_s 为常数; E_a 为活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; A 为指前因子; $G(\alpha)$ 为机理函数积分形式; α 为反应深度。根据 DSC 曲线, 计算了两种老化温度条件下的热分解动力学参数, 见表 1、表 2。

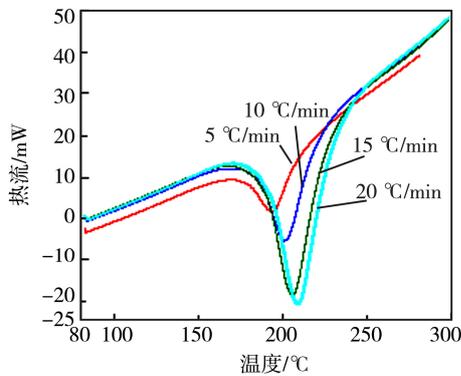


图 6 95 °C 老化条件下老化 10 d 的 DSC 曲线
Fig.6 Aging 10 d of DSC curve under 95 °C

表 1 85 °C 老化条件下的动力学参数
Table 1 Dynamics parameter in 85 °C

老化时间/d	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\ln A$
	Ozawa	Kissinger	
3	176.86	177.01	39.10
7	174.81	174.65	38.68
15	169.23	169.29	42.30
30	159.91	160.02	46.17
50	153.02	153.12	45.13

表 2 95 °C 老化条件下的动力学参数
Table 2 Dynamics parameter in 95 °C

老化时间/d	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\ln A$
	Ozawa	Kissinger	
1	175.43	177.63	39.56
3	170.64	171.22	40.85
7	162.02	162.85	45.63
10	150.23	151.77	46.08
15	145.52	145.02	48.20

为提高计算的准确性, 采用两种经典计算方法, 得到的计算结果在误差允许范围以内。由表 1 和表 2 可以看出, 随着老化时间的增加, 活化能逐渐减小, 说明该双基推进剂的安定性下降, 且 95 °C 条件下样品的活化能减小速率较大, 说明相比于老化时间, 老化温度对双基推进剂的影响更大^[14-15]。

2.2.3 热安全性参数计算

为评价某型双基推进剂在一定条件下的安全

性能, 采用 Zhang-Hu-Xie-Li 法^[13]计算 95 °C 老化后的样品的热爆炸临界温度 T_b 、自加速分解温度 T_{SADT} 。

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4E_a RT_{e0}}}{2R} \quad (3)$$

式中: T_{e0} 为 β 趋向于 0 时的外推始点温度 T_{e0} 的值, 可以用式 $T_{ei} = T_{e0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3$ 得到, 其中 b, c, d 为常数, β_i 为不同升温速率。

自加速分解温度为:

$$T_{\text{SADT}} = T_b - (RT_b^2/E_a) \quad (4)$$

通过式 (3) 和 (4) 计算得到 95 °C 老化条件的不同老化时间的样品的热安全性参数见表 3。

表 3 不同老化时间下的热安全性参数
Table 3 The hot safety parameter of different aging time

老化时间/d	$T_{e0}/\text{°C}$	$T_b/\text{°C}$	$T_{\text{SADT}}/\text{°C}$
1	189.00	189.00	189.00
3	185.92	185.91	185.91
7	184.65	184.64	184.64
10	184.36	184.35	184.35
15	185.68	185.67	185.67

由表 3 可得, 某型双基推进剂的自加速分解温度和热爆炸临界温度都在 185 °C 左右, 相比于其他部分推进剂(如 DB-1 推进剂为 130 °C 左右, MDB-2 推进剂为 150 °C 左右)^[13]较高, 说明该双基推进剂经过 95 °C 老化后也具有良好的热安全性。

3 结论

对某型双基推进剂进行了 85 °C 和 95 °C 的老化实验, 并对老化后的样品进行了 TG 和 DSC 实验, 得出以下结论。

1) 随着老化时间的增加, 某型双基推进剂的热安定性逐渐下降, 但是其安定性下降不是特别明显, 说明该双基推进剂具有良好的贮存性。

2) 95 °C 老化 10 d 样品出现裂纹, 而 85 °C 老化 50 d 未出现裂纹, 说明 95 °C 老化条件对某型双基推进剂的内部应力分布影响很大。

3) 某型双基推进剂经过 95 °C 老化 15 天仍具有良好的热安全性。

参考文献:

[1] 曹付齐, 李小换, 刘志成, 等. 某推进剂低温加速老化

- 试验研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 88—92.
- CAO Fu-qi, LI Xiao-huan, LIU Zhi-cheng, et al. Low-temperature Accelerated Aging Study of a Propellant.[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4): 88—92.
- [2] ERIC B, MATHEW R D. Characterization of Solid Propellants by Damped Combustion Oscillations[J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 854—858.
- [3] 王恒生, 张国军, 程艳婷, 等. 固体推进剂中新型含能材料研究进展[J]. 化工科技, 2012, 20(1): 76—80.
- WANG Heng-sheng, ZHANG Guo-jun, CHENG Yan-ting, et al. Advances in New Energetic Materials of Solid Propellants[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2012, 20(1): 76—80.
- [4] 任宁莉, 王冬, 张延伟. 环境温度对某固体推进剂贮存寿命影响研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 39—41.
- REN Ning-li, WANG Dong, ZHANG Yan-wei. Influence of Ambient Temperature on the Life of a Solid Propellant Storage [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 39—41.
- [5] 鲍士龙, 陈网桦, 陈利平, 等. 2,4-二硝基甲苯热解自催化特性鉴别及其热解动力学[J]. 物理化学学报, 2013, 29(3), 479—485.
- BAO Shi-long, CHEN Wang-hua, CHEN Li-ping, et al. Identification and Thermokinetics of Autocatalytic Exothermic Decomposition of 2, 4-Dinitrotoluene[J]. Acta Phys-Chim.Sin, 2013, 29(3): 479—485.
- [6] 汤崧, 任雁, 杨利, 等. 一种判定RDX热分解机理函数与热安全性的方法[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 19—22.
- TANG Zhan, REN Yan, YANG Li, et al. A New Way to Estimate the Thermal Decomposition Mechanism Function and Thermal Safety of RDX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(1): 19—22.
- [7] LES J, MICHAEL M, BRYAN P. Development Priorities for In-space Propulsion Technologies[J]. Acta Astronautica, 2013, 83: 97—107.
- [8] 张炜, 报桐, 周星. 火箭推进剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 143—159.
- ZHANG Wei, BAO Tong, ZHOU Xing. The Rocket Propellant[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 143—159.
- [9] 王韶旭, 赵哲, 谭志诚, 等. 丙硫异烟胺的热稳定性及其热分解动力学[J]. 物理化学学报, 2007, 23(9): 1459—1462.
- WANG Shao-xu, ZHAO Zhe, TAN Zhi-cheng, et al. Thermal Stability and Kinetics of Thermal Decomposition for Protonamide[J]. Acta Phys-Chim.Sin, 2007, 23(9): 1459—1462.
- [10] 魏小琴, 刘伟, 刘俊, 等. 基于等转化率原理的固体推进剂贮存寿命评估[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 33—44.
- WEI Xiao-qin, LIU Wei, LIU Jun, et al. Estimation of Propellant Storage Life Based on the Equivalent Transformation Rate Principle[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 33—44.
- [11] 王学杰, 游金宗. 甲磺酸帕珠沙星的热分解机理及动力学[J]. 分析科学学报, 2011, 27(3): 297—300.
- Wang Xue-jie. Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of Pazufloxacin Mesilate[J]. Journal of Analytical Science, 2011, 27(3): 297—300.
- [12] 余淑华, 魏小琴, 刘彬, 等. 丁羟推进剂库房贮存与加速老化规律研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(6): 31—33.
- YU Shu-hua, WEI Xiao-qin, LIU Bin, et al. Study of Storage and Accelerated Aging Rule of HTPB Propellant[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(6): 31—33.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 59—63.
- LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 59—63.
- [14] 王焯山, 王泽山. 增能顿感单基药热分解性能研究[J]. 弹道学报, 1997, 9(1): 22—24.
- WANG Xuan-shan, WANG Ze-shan. Thermal Decomposition Performance of Energy Increased and Detonated Single-base Propellant[J]. Journal of Ballistics, 1997, 9(1): 22—24.
- [15] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi et al. Thermal Analysis Kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008.