

固体云爆剂热分解性能研究

石腾飞¹, 陈明华², 樊义伟³, 刘海涛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;
3. 晋西工业集团江阳公司, 太原 030041)

摘要: 目的 研究固体云爆剂的热分解特性。方法 利用差示扫描量热 (DSC) 和热重分析 (TG) 测定该固体云爆剂的热分解过程。分别得到固体云爆剂在不同温度下的 DSC 和 TG 曲线, 以及同一温度下云爆剂不同组分的 DSC 和 TG 曲线。结合线性回归分析的方法, 利用 Ozawa 法、Starink 法以及 Kissinger 法计算了反应活化能。结果 其表观活化能为 208 kJ/mol 左右。结论 该固体云爆剂的热分解是一个连续的过程, 具有良好的安定性。

关键词: 固体云爆剂; 热分解; 反应活化能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.06.005

中图分类号: TJ206 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2017)01-0018-03

Thermal Decomposition Performance of SE-FAE

SHI Teng-fei¹, CHEN Ming-hua², FAN Yi-wei³, LIU Hai-tao²

(1. Ammunition Engineering Department of Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050000, China;
2. Ordnance Technology Research Institute, Shijiazhuang 050000, China;
3. Jiangyang Company, Jinxi Industrial Group, Taiyuan 030041, China)

ABSTRACT: Objective To research thermal decomposition characteristics of SE-FAE. **Methods** The thermal decomposition process of SE-FAE was analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermo Gravimetric (TG) analysis. DSC and TG curves of SE-FAE at different temperature as well as DSC and TG curves of different components at the same temperature were obtained. The reaction activation energy was calculated through Ozawa, Starink and Kissinger methods in combination with linear-regression analysis. **Results** Its apparent activation energy was about 208 kJ·mol⁻¹. **Conclusion** Thermal decomposition of SE-FAE is a continuous process of good stability.

KEY WORDS: SE-FAE; thermal decomposition; reaction activation energy

云爆弹是常规弹药的重大发展^[1]。云爆弹又称为温压弹, 是在燃料空气炸弹的基础上发展起来的^[2], 已有 30 年的发展历史。引爆后产生温压场, 向四周辐射大量热量并产生冲击波^[3], 利用高温高压获得大面积杀伤和破坏效果^[4-5]。云爆弹在长期的储存过程中, 弹药受温度、湿度等因素影响, 质量会有所下降, 特别是长期储存过程中会发生缓慢的热分解, 导致在使用过程中出现不可预见的危险^[6-7]。因此, 研究该

固体云爆剂的热分解性能具有十分重要的意义。

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) 等方法^[8-10]。文中采用热重分析 (Thermo gravimetric analysis, TG) 和差示扫描量热 (Differential Scanning Calorimetric, DSC) 分析技术研究了该固体云爆剂的热分解特性, 并采用多种热分析动力学方法计算了其热分解的反应参数, 为了解其热分解性能提供了重要

依据。

1 实验

样品为固体云爆剂, 仪器为美国 PerkinElmer DSC 8000 和美国 PerkinElmer TG。实验条件: 氮气 (99.999%) 气氛, 流速为 20.0 mL/min, 气压为 0.3 MPa, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C/min, 实验样品质量为 2 mg 左右。

2 分析与讨论

2.1 实验结果

1) DSC 实验。对该固体云爆剂及其各组分进行同一温度下的 DSC 热分解实验, 得到的曲线如图 1 所示。

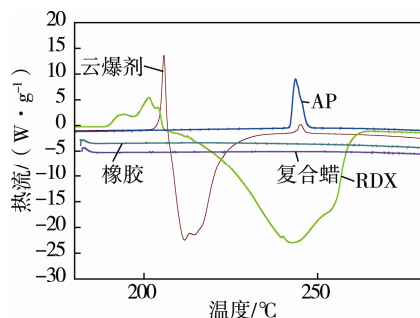


图 1 云爆剂及其成分 DSC 曲线

由图 1 可以看出, 云爆剂在 205 °C 和 244 °C 各出现一个吸热峰, 213 °C 出现放热峰; RDX 在 201 °C 出现吸热峰, 243 °C 出现放热峰; 高氯酸铵在 240 ~ 248 °C 出现吸热峰, 这是由于高氯酸铵低温晶型转变引起的^[11-12], 产生 NH₃ 和 HClO₄, 它们吸附在高氯酸铵表面^[13]; 复合蜡与橡胶未出峰。分析可知, 云爆剂的两个吸热峰为云爆剂中 RDX 热熔和高氯酸铵的晶型转变, 放热峰为云爆剂中 RDX 的热分解。云爆剂中的其他成分对 RDX 的热熔有抑制作用, 但是热熔过程变得迅速而剧烈, 对 RDX 的热分解具有促进作用, 使得其分解温度降低并且迅速分解, 对高氯酸铵的晶型转变具有强烈的抑制作用。

2) TG 实验。对该固体云爆剂及其各组分进行同一温度下的 TG 热分解实验, 得到的曲线如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 在云爆剂 TG 曲线上有三个质量损失台阶, 第一个台阶大致出现在 160 ~ 230 °C 的范围内, 230 °C 左右时云爆剂的质量损失达到 40% 左右; 第二个质量损失台阶大致出现在 230 ~ 300 °C 的范围内, 300 °C 左右时质量损失达到 7% 左右; 第三个台阶为 300 °C 之后的范围, 最后剩余残渣约为 42%。RDX 在 170 ~ 276 °C 之间进行热解, 无残渣;

复合蜡在 180 ~ 330 °C 之间发生热解, 有大约 3% 的残渣; 高氯酸铵在 290 ~ 450 °C 之间进行热分解, 无残渣; 橡胶在 350 ~ 550 °C 之间进行热分解, 无残渣。由实验结果可得, 云爆剂的第一个质量损失台阶为 RDX 的热分解, 产生气体并发生质量损失, 与 RDX 含量基本相当; 第二个质量损失台阶为复合蜡和少量高氯酸铵的热分解; 第三个质量损失台阶为高氯酸铵在晶型转变之后的低温分解和高温分解^[14]及橡胶的热分解, 最后剩余 Al 粉、石墨及反应残渣。

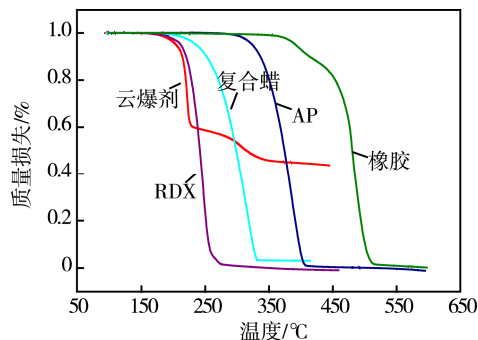


图 2 云爆剂及其成分 TG 曲线

2.2 动力学参数计算

文中采用线性等转化率方法^[14-15]求解样品的活化能。

1) TG 计算。对该固体云爆剂进行 TG 热分解实验后得到的固体云爆剂 TG 曲线如图 3 所示。

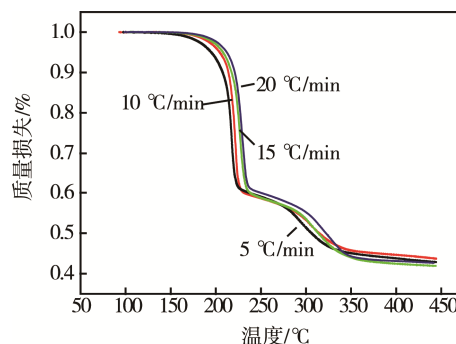


图 3 云爆剂的 TG 曲线

积分法选用 Ozawa 法^[16]求解, 其积分式为:

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

由 $\lg \beta - \frac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率得 E 值。

式中: $G(\alpha)$ 为机理函数, α 为反应深度; T 为反应温度, K; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; β 为升温速率, °C/min; E 为反应活化能, kJ/mol。

微分法选用 Starink 法^[16]求解, 其方程式为:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.8}} \right) = C_s - 1.0037 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中: C_s 为常数, 其他参数与式(1)含义相同。

用以上两种方法计算不同反应深度的反应活化能 E , 结果见表1。

表1 固体云爆剂不同反应深度的活化能(TG)

α	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	积分法(Ozawa)	微分法(Starink)
0.1	194.241	196.871
0.2	220.943	224.112
0.15	218.176	221.249
0.25	215.040	217.901
0.3	205.498	207.880
0.35	198.872	200.197
0.45	207.652	209.116
平均值	208.632	211.049

2) DSC 计算。对该固体云爆剂进行 DSC 热分解实验后得到的固体云爆剂 DSC 曲线如图4所示。

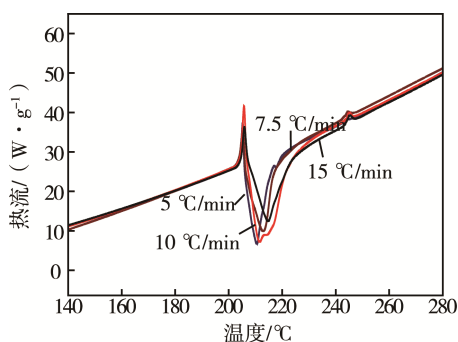


图4 固体云爆剂的 DSC 曲线

积分法仍然选用 Ozawa 法^[16]求解。式(1)中 T 为峰温。微分法选用 Kissinger 法^[16]求解, 其方程式为:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_k}{E_k} - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_{pi}}\right) \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (3)$$

由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图, 便可以得到一条直线, 从直线斜率求 E_k 。

用以上两种方法计算不同反应深度的反应活化能 E , 积分法的结果为 205.372 kJ/mol, 微分法为 206.751 kJ/mol。

3 结论

1) 与单质 RDX 相比, 固体云爆剂中的 RDX 的热熔受到抑制, 但是其过程变得迅速而剧烈; 热分解受到促进, 分解温度降低, 并迅速分解。

2) 与单质高氯酸铵相比, 固体云爆剂中的高氯酸铵的晶型转变温度没有改变, 但是转变程度下降, 导致其在云爆剂中的失重较单质的失重发生滞后。

3) 通过计算得到固体云爆剂的活化能大约在 208 kJ·mol⁻¹ 左右, 通过 DSC 实验的计算结果比 TG 实验的计算结果稍小, 但基本相同。

参考文献:

- [1] 宣卫芳, 陈世英, 黄闯, 等. 云爆剂化学稳定性检测方法探讨[J]. 装备环境工程, 2008, 5(4): 56—58.
- [2] 李媛媛, 南海. 国外温压武器及其应用研究状况[J]. 飞航导弹, 2013(9): 54—58.
- [3] WILDEGGER-GAISSMAIER Dr A E. Aspects of Thermobaric Weaponry[J]. ADF Heahh, 2003, 4(1): 3—6.
- [4] 杜佳丽. 新型固体云爆剂的安全性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [5] 陈永康, 陈明华, 胡艳华. 硝酸异丙酯对单基推进剂的安定性能影响研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(6): 60—64.
- [6] 吴翼. 熔萃法分离 122 mm 火箭弹战斗部装药技术研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2014.
- [7] 王恒闯, 陈永康, 陈明华, 等. 某双基推进剂老化热性能分析[J]. 装甲兵工程学院院报, 2015, 29(6): 50—53.
- [8] 丁玉奎, 姬文苏, 李金明, 等. 某型报废火箭炮战斗部装药安定性试验研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 112—116.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 龚珊. 碳基复合粒子的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [12] CHATURVEDI S, DAVE P N. A.. Review on the Use of Nanometals as for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2013, 17(2): 135—149.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [14] 曾文茹, 姚斌, 宗若雯, 等. 非线性等转化率研究聚苯乙烯热解反应活化能与转化率的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 129—130.
- [15] HU R Z, GAO H X, ZHAO F Q, et al. Theory and Numerical Method of Calculating the Kinetic Parameters of Exothermic Decomposition Reaction of Energetic Material from peak Temperature of DSC Curves at Constant Heating Rates[J]. Chinese Journal of Energetic Material, 2009, 17(6): 644—646.
- [16] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.