

文章编号: 1006-9941(2010)04-0387-06

## 动态真空安定性试验(DVST)方法研究(II): RDX的热分解

尹艳丽<sup>1</sup>, 杨利<sup>1</sup>, 胡晓春<sup>2</sup>, 李志敏<sup>1</sup>, 李坤远<sup>1</sup>, 张同来<sup>1</sup>, 张建国<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学爆炸与科学国家重点实验室, 北京 100081; 2. 防化指挥工程学院三系, 北京 102205)

**摘要:** 运用动态真空安定性试验(Dynamic Vacuum Stability Test, DVST)方法研究了RDX的热分解过程, 对测试数据拟合求解得出RDX在非等温阶段的分解机理函数为Avrami-Erofeev方程( $n=4$ ), 表观活化能为 $174.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln A$ 为34.45; 等温阶段的分解机理函数为Anti-Jander方程模型, 即 $G(\alpha) = (1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$ , 反应速率常数 $k = 1.63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。分解气相产物在标准状态下为 $0.10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实验不仅得到了与真空安定性试验(VST)方法相吻合的分解最终结果, 还得到了合理有效的动力学参数, 证明了DVST方法的科学性和可靠性。实验实时跟踪了RDX的分解过程, 得到了分解过程中各物理量的变化信息, 为RDX的安全储存、可靠使用提供更为有效的数据。

**关键词:** 物理化学; 动态真空安定性试验(DVST); 黑索今(RDX); 动力学参数; 机理函数

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.007

### 1 引言

黑索今(RDX)是一种典型的硝胺类单质炸药, 不仅是混合炸药重要组分之一, 而且大量地应用于发射药和推进剂, 有广泛的用途<sup>[1]</sup>。因此, 科研工作者已经采用多种可能手段对RDX的各种性能进行了广泛深入的研究。用高压差式量热仪(DSC-PDSC)<sup>[2-4]</sup>、微差示扫描量热仪(Micro-DSC III)<sup>[5]</sup>、热失重仪(TG-DTG)<sup>[6-7]</sup>、温度跃升/傅立叶变换红外仪(T-jump/FTIR)<sup>[8-9]</sup>、TG-DSC-QMS-FTIR<sup>[10]</sup>等方法对RDX热分解的特征、热力学函数、分解反应动力学研究等已有大量的报道。2005年, 左玉芬等人<sup>[11]</sup>采用布氏压力计法、真空安定性试验(VST)、恒温热失重法对RDX的热安定性及其对4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]十二烷(TEX)热安定性能的影响进行了研究。2007年, Martina Chovancova等人<sup>[12]</sup>利用安定性试验(STABILE TEST)、俄罗斯压力计法(RMM)研究了RDX的热安定性。虽然上述方法能得到RDX分解起点与终点参数, 可在一定程度上评价RDX的安定性与相容性, 但

没有得到RDX分解过程的全程数据。而采用实时在线跟踪法研究RDX热安定性和相容性的报道不多。

为了获得RDX分解过程中的数据与变化情况, 深入研究RDX热分解过程和反应趋势, 进而评估其安定性、相容性和长储寿命, 本实验对经典单质炸药RDX进行了实时、在线、连续、直接的动态真空安定性(DVST)试验研究<sup>[13]</sup>, 以期获得相应的DVST数据, 并与传统方法获得的数据进行比较, 验证本方法的可靠性和数据的可信性。

### 2 实验

#### 2.1 试样准备

黑索今(RDX): 对工业级黑索今用丙酮重结晶方法连续提纯3次, 使纯度高于99%。平均粒度为 $80 \mu\text{m}$ , 熔点为 $204 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 2.2 实验装置和条件

本实验采用动态真空安定性试验(DVST)测试系统<sup>[13]</sup>。玻璃反应测量管: 标称容积 $25 \text{ mL}$ ; 微型压力传感器: 测量范围 $0 \sim 70 \text{ kPa}$ , 灵敏度 $0.01 \text{ kPa}$ , 线性温度范围为室温 $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 微型温度传感器: 测量范围 $0 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 灵敏度 $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 加热炉: PID(Proportion Integration Differentiation)温度调节器, 量程为室温 $\sim 999 \text{ }^\circ\text{C}$ , 控温精度 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 2.3 实验过程

试验前将样品在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥4 h。用分辨

收稿日期: 2009-11-08; 修回日期: 2010-01-19

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金项目(No. ZDKT08-01)

作者简介: 尹艳丽(1985-), 女, 硕士, 主要从事含能材料热力学研究。

通讯联系人: 杨利(1972-), 女, 博士, 副教授, 主要从事含能材料制备与性能研究。e-mail: yanglibit@bit.edu.cn

率为 0.1 mg 的天平称取 RDX 试样 5.0400 g, 放入玻璃反应测量管底部, 将对应的测量管和封头对接密封。

将每只装有试样的测量管上的传感器引线及测量系统上对应的连接线牢固对接, 放到架台上, 将抽真空软管与测量管真空阀对接, 启动压力和温度连续测量系统, 然后启动真空泵, 当管内压力抽至小于 0.1 kPa 时, 检查管内压力, 在 5 min 内稳定不变化后方可进行加热测量。将控温 PID 设定为从室温等速升温至 100 °C, 在 100 °C 连续恒温 48 h。

在接近真空的条件下, 采用 DVST 测试系统对 RDX 试样的热分解过程进行实时、在线、连续、直接跟踪测试, 记录获得的压力及温度随时间的变化数据。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分解压力与时间的关系

图 1 为在 100 °C 加热条件下, RDX 受热分解所产生气相产物的原始压力 ( $p_{ap}$ )、温度 ( $T$ ) 与加热时间 ( $t$ ) 的曲线。对图 1 所示的 RDX 受热分解过程得到的原始曲线, 通过对大气压力、反应器容积、传感器线性校正等标准化处理减去初始值后, 求得压力增量 ( $p$ ) 及其随时间的变化率曲线, 如图 2 所示。

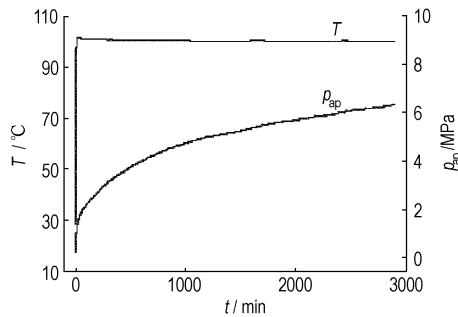


图 1 RDX 的 DVST 原始数据曲线

Fig. 1 A plot of  $T$  and  $p_{ap}$  vs  $t$  for partial decomposition of RDX

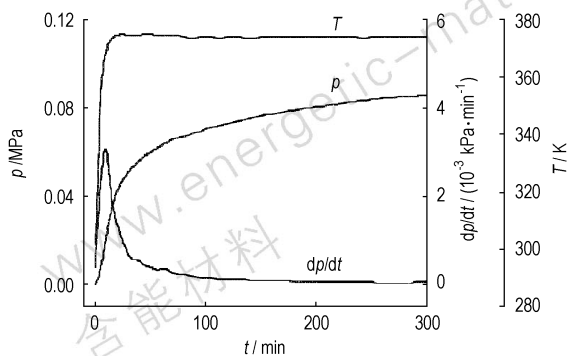


图 2 RDX 的 DVST 标准化压力及其变化速率曲线

Fig. 2 A plot of  $T$ ,  $p$  and  $dp/dt$  vs  $t$  for partial decomposition of RDX

从图 2 可知, 当系统温度达 323.15 K 时, 压力开始明显上升; 系统升温到 367.15 K 时, 压力变化率达  $3.1 \times 10^{-3} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$  的峰值; 当系统温度达到 373.15 K 恒温段后, 压力变化率逐渐降低。RDX 受热 100 min, 压力变化率降为  $1.5 \times 10^{-4} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ , 此时  $p$  为 0.0702 kPa, 为最终值的 40.8%, 表明 RDX 在真空、100 °C 加热条件下此阶段分解放出的气体较多, 并且 RDX 热分解的速率也较快。图 2 主要显示了 0 ~ 300 min 内反应最为显著的开始阶段。从曲线形状可知, RDX 在接近真空条件下, 加热起始段压力变化较大, 压力变化率也较大, 表明 RDX 试样在加热初期发生的分解反应较剧烈, 因此, 这一阶段的反应对 RDX 的安定性具有非常重要的作用。

#### 3.2 热分解反应机理函数的研究

RDX 的 DVST 测试全过程包括升温阶段即测试系统从室温加热到设定的温度 100 °C 和 48 h 恒温阶段。非等温阶段和等温阶段的动力学计算方法是不同的, 因此对这两个过程分别予以研究。

采用每一测量时刻放出的气体体积  $V$  与 48 h 后放出的最终气体体积  $V_L$  之比表示此阶段该时刻的转化率 (或分解深度)  $\alpha$ , 用测量得到的气相产物压力数据经过理想气体方程的转化来表示反应分数:

非等温阶段:

$$pT_L / p_L T = \alpha \quad (1)$$

等温阶段:

$$p / p_L = \alpha \quad (2)$$

式中,  $p$  为每一测量时刻放出的气体产生的标准化压力增量;  $p_L$  为反应终了时刻的净压力增量;  $T$  为每一测量时刻的温度;  $T_L$  为反应终了时刻的温度。

##### 3.2.1 非等温阶段反应机理函数的研究

采用普适积分法及微分方程法<sup>[14]</sup>对 RDX 的 DVST 非等温阶段的测试数据进行动力学分析处理。

普适积分法:

$$\ln \left[ \frac{G(\alpha)}{T - T_0} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

微分方程法:

$$\ln \left[ \frac{d\alpha/dT}{\left[ \frac{E(T - T_0)}{RT^2} \right] f(\alpha)} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

式中,  $\alpha$  为转化率;  $G(\alpha)$  和  $f(\alpha)$  分别为各种不同机理函数的积分形式和微分形式;  $T$  为温度, K;  $E_a$  为表观活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子;  $\beta$  为升温速率,  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $R$  为通用气体常数  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

等速升温开始阶段,升温速率 $\beta$ 为 $10.91 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在 $301.65 \sim 357.75 \text{ K}$ 温度区间,采用普适积分法和微分方程法计算 RDX 非等温阶段的反应动力学参数,由 RDX 的压力变化值按照公式(1)计算得出转化率 $\alpha$ ,绘制 $\alpha$ 与 $T$ 关系曲线并进行微分,可以得到 $\alpha$ 的变化率曲线如图3所示。

采用热分析常用的41种机理函数的积分形式和微分形式<sup>[15]</sup>,将得到的一系列转化率 $\alpha$ 及其变化率的值输入到动力学参数计算程序,对实验数据进行自动线性拟合,进而计算动力学参数。所得结果如表1所示。

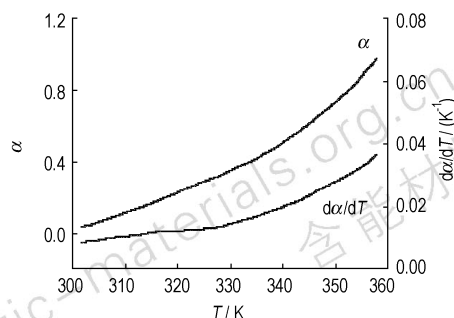


图3 RDX 转化率及其变化率曲线

Fig. 3 A plot of  $\alpha$  and  $d\alpha/dT$  vs  $T$  for partial decomposition of RDX

表1 RDX 非等温的 DVST 反应动力学参数

Table 1 Partial decomposition data of RDX by integral(Eq. (3)) and differential(Eq. (4)) method(non-isothermal phase)

function	integral method				differential method			
	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$r$	$s$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$r$	$s$
1	42.54	3.644	-0.9981	0.041	45.09	3.952	-0.9943	0.0755
2	49.46	4.511	-0.9964	0.066	55.35	5.339	-0.9864	0.1443
3	-14.27	-4.759	0.9056	0.1046	7.4	-1.683	-0.5495	0.1762
4	53.64	4.912	-0.9944	0.0888	61.78	6.096	-0.9801	0.1958
5	-13.26	-4.677	0.8837	0.1099	10.09	-1.329	-0.619	0.2003
6	57.7	5.243	-0.9924	0.1119	67.7	6.718	-0.9753	0.2398
7	52.19	4.316	-0.9952	0.0804	59.54	5.376	-0.9824	0.1774
8	35.47	1.473	-0.998	0.0355	36.59	1.561	-0.9953	0.056
9	75.8	8.281	-0.9816	0.2309	92.77	10.856	-0.9591	0.4285
10	-24	-6.029	0.952	0.1207	6.3	-1.796	-0.3851	0.2361
11	-19.69	-5.377	0.9308	0.121	9.04	-1.296	-0.5074	0.2402
12	-16.25	-4.856	0.9025	0.1214	10.84	-0.987	-0.5699	0.2446
13	-11.09	-4.074	0.8175	0.1222	14.85	-0.314	-0.6821	0.2492
14	-2.48	-2.771	0.298	0.1243	20.78	0.629	-0.7816	0.2596
15	1.82	-2.119	-0.2214	0.1257	24.13	1.157	-0.8193	0.2642
16	14.73	-0.164	-0.8695	0.131	34.6	2.787	-0.8895	0.2781
17	40.55	3.745	-0.9745	0.1463	56.53	6.134	-0.945	0.3062
18	66.37	7.654	-0.9874	0.1662	79.95	9.693	-0.9666	0.3319
19	118.01	15.473	-0.9933	0.2147	128.62	17.068	-0.9825	0.3814
<b>20</b>	<b>169.65</b>	<b>14.292</b>	<b>-0.9949</b>	<b>0.2694</b>	<b>178.54</b>	<b>15.627</b>	<b>-0.9883</b>	<b>0.4308</b>
21	2329.91	338.51	-0.8149	25.9308	5.78	-1.059	-0.29	0.2984
22	-26.98	-6.53	0.9697	0.1063	-14	-5.216	0.8696	0.1244
23	-23.67	-6.045	0.9645	0.1014	-1.96	-3.077	0.2643	0.1118
24	-17.04	-5.076	0.9457	0.0917	0.69	-2.623	-0.1033	0.1045
25	2.82	-2.17	-0.5656	0.0643	13.96	-0.581	-0.926	0.0891
26	22.68	0.737	-0.9926	0.0435	28.79	1.587	-0.9844	0.0804
27	42.54	3.644	-0.9981	0.041	45.09	3.952	-0.9943	0.0755
28	11.44	-1.319	-0.8514	0.1103	29.19	1.3	-0.8936	0.2294
29	10.39	-1.37	-0.8424	0.1041	27.43	1.139	-0.8956	0.2132
30	10.39	-0.893	-0.8424	0.1041	27.43	1.617	-0.8956	0.2132
31	8.37	-1.536	-0.817	0.0924	23.6	0.684	-0.897	0.182
32	8.37	-1.235	-0.817	0.0924	23.6	0.985	-0.897	0.182
33	-6.09	-3.379	0.9429	0.0337	-3.89	-3.198	0.4309	0.1273
34	-12.66	-4.328	0.9931	0.0235	-32.46	-7.826	0.8574	0.3049
35	-17.57	-5.053	0.9971	0.0208	-59.62	-12.259	0.8866	0.4867
36	-9.75	-3.426	0.4719	0.285	57.72	6.578	-0.8863	0.4721
37	29.98	2.388	-0.8897	0.2408	57.72	6.578	-0.8863	0.4721
38	-23.33	-5.704	0.878	0.199	45.95	4.345	-0.8866	0.3752
39	-	-44.17	-	-	20.12	1.427	-0.7783	0.2541
40	-	-44.17	-	-	20.12	1.728	-0.7783	0.2541
41	17.41	1.132	-0.5068	0.4634	82.42	10.948	-0.8894	0.6631

从表 1 可以看出, 100 °C 下 RDX 的非等温阶段热分解机理符合 20 号机理函数, 利用 20 号机理函数计算得出的活化能和指前因子数据均在可信范围内, 且线性相关度均较高, 标准偏差较小, 由两种方法所求  $E_a$  的平均值为  $174.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln A$  为 34.45。优选出其反应机理函数为 Avrami-Erofeev 方程 ( $n=4$ ), 所描述的是随机成核和随后生长模型, 其拟合曲线分别如图 4 和图 5 所示。

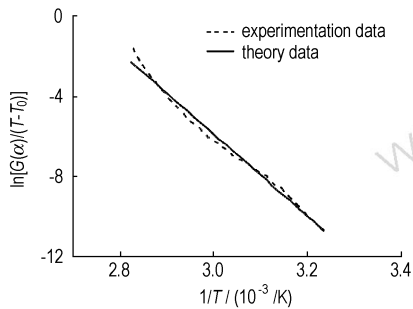


图 4 RDX 的 DVST 结果应用普适积分法和 20 号机理函数拟合的曲线

Fig. 4 The curves of DVST of RDX from integral method and the fitted curve of 20<sup>#</sup> mechanism function

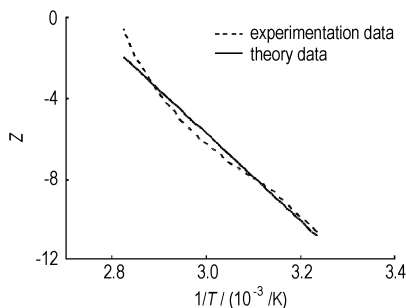


图 5 运用微分方程法和 20 号机理函数拟合的 RDX 的 DVST 结果曲线

Fig. 5 DVST curves of RDX from differential method and the fitted curve of 20<sup>#</sup> mechanism function

### 3.2.2 等温阶段反应机理函数的研究

采用固相分解反应动力学方程对 RDX 的 DVST 等温阶段的测试数据进行动力学分析处理。

$$G(\alpha) = kt \quad (5)$$

式中,  $G(\alpha)$  为机理函数的积分形式;  $\alpha$  为转化率或分解深度;  $k$  为反应速率常数;  $t$  为反应时间。

利用等温阶段 RDX 热分解放出的气体产生的压力按照公式(2)计算得出等温阶段的转化率  $\alpha$ , 绘制  $\alpha$  和  $t$  关系曲线并进行微分, 可得反应进度对时间的变化曲线如图 6 所示, 然后可对 RDX 的等温阶段的反应

动力学进行计算。

在式(5)中  $G(\alpha) \sim t$  呈线性关系, 且为一条过原点的直线。在 Matlab 环境中用自主编写的程序分别采用 1 号~41 号不同类型的机理函数用最小二乘法作  $G(\alpha) \sim t$  关系的线性回归  $y = Ax + B$  结果见表 2。以最大回归相关系数  $r$  和最小截距  $B$  (即回归直线应通过零点) 作为综合判据选出合适的机理函数  $G(\alpha)$ 。

经计算优选出第 7 号函数  $G(\alpha) = (1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$  为最可几机理函数, 其反应机理为三维扩散, Anti-Jander 方程模型。该曲线的回归方程式为:  $G(\alpha) = 1.06 \times 10^{-5} t + 0.0465$ ;  $r = 0.9857$ 。将选出的最优函数类型作为反应机理函数  $G(\alpha)$ , 用最小二乘法做其线性回归  $y = Cx$ , 拟合后的直线斜率  $C$  即为该温度下的反应速率常数  $k$  值。根据此模型计算得到 100 °C 等温阶段的反应速率常数  $k = 1.63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 其拟合曲线如图 7 所示。

### 3.3 测试结果比较

将本方法求得的动力学参数与 TG、DSC 的非等温动力学法 (Kissinger 方程) 求得的动力学参数列于表 3 中对比, 可以看出, 三种不同的实验方法所求得的动力学参数比较接近, 可见用 DVST 方法测定的 RDX 的热分解动力学参数结果是可信的。

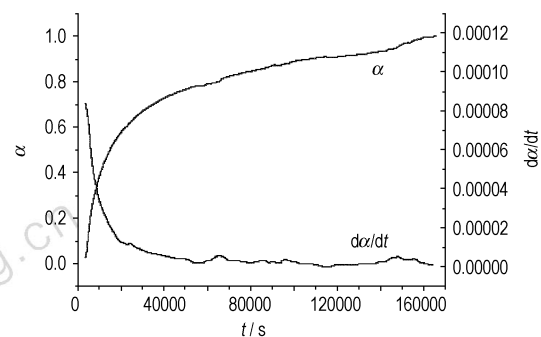


图 6 RDX 在等温阶段的转化率及其变化率曲线

Fig. 6 A plot of  $\alpha$  and  $d\alpha/dt$  vs  $t$  for partial decomposition of RDX

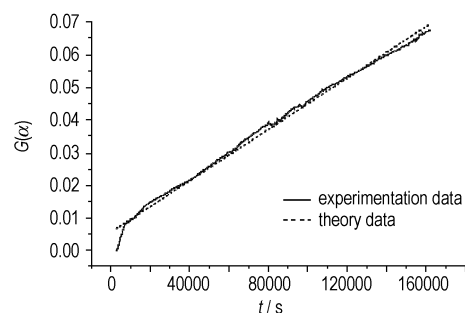


图 7 100 °C 等温阶段 7 号机理函数拟合曲线

Fig. 7 A fitted plot of 7<sup>#</sup> mechanism function of RDX isothermal phase

表2 RDX等温阶段的DVST反应动力学参数

Table 2 Results of analysis of the partial decomposition data of RDX(isothermal phase)

function	r	A	B	k
1	0.8714	4.33E-06	0.3680	7.50E-06
2	0.9435	5.47E-06	-0.0431	5.07E-06
3	0.8317	2.63E-06	0.5654	7.50E-06
4	0.9697	4.38E-06	0.0918	5.17E-06
5	0.8755	2.75E-06	0.4700	6.79E-06
6	0.9667	3.46E-06	-0.0268	3.57E-06
7	0.9857	1.06E-05	0.0465	1.63E-05
8	0.8433	2.71E-07	0.0287	5.18E-07
9	0.1482	0.000485	-22.805	0.000272
10	0.9535	4.20E-06	0.71996	1.09E-05
11	0.9553	5.65E-06	0.63261	1.16E-05
12	0.9524	6.87E-06	0.56304	1.21E-05
13	0.9421	8.96E-06	0.45769	1.31E-05
14	0.9120	1.24E-05	0.2742	1.49E-05
15	0.8916	1.44E-05	0.17606	1.60E-05
16	0.8132	2.16E-05	-0.16155	2.01E-05
17	0.6140	4.55E-05	-1.224	3.41E-05
18	0.4327	9.80E-05	-3.5479	6.49E-05
19	0.2375	0.000582	-25.734	0.000342
20	0.1728	0.004826	-225.15	0.002724
21	0.8727	3.10E-05	-1.4255	1.77E-05
22	0.6279	1.16E-06	0.8455	8.44E-06
23	0.6527	1.46E-06	0.8047	8.39E-06
24	0.6935	1.97E-06	0.7333	8.29E-06
25	0.7786	3.07E-06	0.5723	8.00E-06
26	0.8334	3.80E-06	0.4571	7.74E-06
27	0.8714	4.33E-06	0.3680	7.50E-06
28	0.9528	3.20E-06	0.1598	4.58E-06
29	0.9435	3.53E-06	0.2200	5.43E-06
30	0.9735	9.10E-05	0.6599	9.92E-05
31	0.9119	3.73E-06	0.3320	6.59E-06
32	0.9119	7.45E-06	0.6641	1.32E-05
33	0.5624	1.82E-06	0.7765	8.51E-06
34	0.4508	1.26E-06	0.8495	8.57E-06
35	0.3897	9.77E-07	0.8842	8.59E-06
36	0.1399	0.22205	-1051.7	0.012387
37	0.1399	0.022205	-1052.7	0.012378
38	0.1936	9.67E-05	-2.971	6.90E-05
39	0.5038	5.81E-06	-0.75496	-6.93E-07
40	0.5038	1.16E-05	-1.5099	-1.39E-06
41	0.1384	2196.6	-1.04E08	1222.6

表3 RDX的动力学参数对比

Table 3 Comparison of kinetics parameters of RDX thermal decomposition for different methods

test method	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	lnA
DVST	174.10	34.45
DSC	171.20	33.52
TG	179.40	35.65

### 3.4 计算VST结果

用GJB772-97A方法501.1的计算方法<sup>[10]</sup>得VST结果,由试验前后室温条件下终点压力变化值,换算为标准状态下产气量为 $V_m = 0.100 mL \cdot g^{-1}$ 。文献[16]报道RDX的VST放气量为 $0.08 \sim 0.27 mL \cdot g^{-1}$ ,由本测试装置所得实验结果在该数据范围之内。从安定性推荐“每克试样在接近真空条件下100℃恒温48h的放气量小于2.0mL”的合格等级判定,RDX具有很好的热安定性能。

但是,从DVST测试得到的RDX的分解趋势来看,该分解过程没有达到平衡、仍然随着时间的延长、分解量增加、产气量增加而导致RDX的分解量加大,影响到其贮存和使用寿命。

## 4 结论

(1) 用动态真空安定性试验(DVST)测试方法实现了实时、在线、连续、直接的跟踪测试RDX热分解的过程,得到了RDX热分解过程的压力和温度变化数据。

(2) 在301.65~357.75K恒定升温速率的分解区间,线性拟合出反应机理函数为Avrami-Erofeev方程( $n=4$ ),所描述的是随机成核和随后生长模型并得到合理有效的动力学参数 $E_a$ 和A;在48h恒温阶段,线性回归得出反应机理函数为三维扩散,Anti-Jander方程模型,即 $G(\alpha) = (1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$ 。

(3) 通过对RDX的热分解研究,可发现本实验室研究开发的DVST测试系统与方法科学合理,测得数据准确可靠,为含能材料的安定性和储存寿命研究开辟了新的领域。

### 参考文献:

[1] 严明,李战雄. 染料中性蓝BNL对黑索今热分解的影响[J]. 印染助剂,2008,25(12): 11-13.  
YAN Ming, LI Zhan-xiong. Effect of neutral blue BNL dye on thermal decomposition of hexogen[J]. *Textile Auxiliaries*,2008, 25(12): 11-13.

[2] 刘子如,刘艳,范夕萍,等. RDX和HMX的热分解I热分析特征量[J]. 火炸药学报,2004,27(2): 63-72.  
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX part I: Characteristic values of thermal analysis [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2004,27(2): 63-72.

[3] Jinn-shing Lee. A study on the thermal decomposition behaviors of PENT, RDX, HNS and HMX[J]. *Thermochimica Acta*,2002, (292-393): 173-176.

[4] 刘艳,陈沛,刘子如,等. 压力对某些含能材料液态热分解行为的影响[J]. 含能材料,2001,9(3): 111-115.  
LIU Yan, CHEN Pei, LIU Zi-ru, et al. Influence of different pres-

- sure on the thermal decomposition of energetic materials at liquid State [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 111–115.
- [5] 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*, 2009, 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*, 2009, 31(4): 35–38.
- [6] Hussain G, Rees G J. Thermal decomposition of RDX and mixtures[J]. *Fuel*, 1995, 74(2): 273–277.
- [7] 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 Zi-ru, YIN Cui-mei, LIU Yan, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX part II: Kinetic parameter and kinetic compensation effects [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(4): 72–75.
- [8] Brill T B, Brush P J. Pondered phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO: USPatent 3772385 [P]. 1992.
- [9] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX 和 HMX 的热分解 III 分解机理 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(4): 14–18.  
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives part III: Mechanism of thermal decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 14–18.
- [10] 李春艳, 闫石, 成一. RDX 热分解的 TG-DSC-QMS-FTIR 同步动力学 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(1): 32–35.  
LI Chun-yan, YAN Shi, CHENG Yi. Thermal decomposition kinetics of RDX by TG-DSC-QM S-FTIR [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 32–35.
- [11] 左玉芬, 徐荣, 常昆, 等. HMX 与 RDX 对 TEX 热安定性能的影响 [J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 110–113.  
ZUO Yu-fen, XU Rong, CHANG Kun, et al. Influence of RDX and HMX on the thermal stability of TEX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 110–113.
- [12] Martina Chovanova, Svatopluk Zeman. Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis [J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 460: 67–76.
- [13] 张同来, 胡晓春, 杨利, 等. 动态真空安定性试验 (DVST) 方法研究 (I) [J]. *含能材料*, 2009, 17(5): 549–553.  
ZHANG Tong-lai, HU Xiao-chun, YANG Li, et al. Researches on dynamic vacuum stability test (DVST) method (I) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 549–553.
- [14] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 56–65.
- [15] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 127–131.
- [16] 高贫, 刘大斌. 炸药安定性试验方法的进展 [J]. *爆破器材*, 2007, 36(4): 22–25.  
GAO Pin, LIU Da-bin. Recent progress on the study of the stability of explosive [J]. *Explosive Materials*, 2007, 36(4): 22–25.

## Dynamic Vacuum Stability Test (DVST) Method ( II ): Thermal Decomposition of RDX

YIN Yan-li<sup>1</sup>, YANG Li<sup>1</sup>, HU Xiao-chun<sup>2</sup>, LI Zhi-min<sup>1</sup>, LI Kun-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Tong-lai<sup>1</sup>, ZHANG Jian-guo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;  
2. The 3rd Department, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China )

**Abstract:** Dynamic Vacuum Stability Test (DVST) method was used to study the thermal decomposition process of RDX. Through fitting the data obtained from DVST, the decomposition reaction of RDX in the non-isothermal stage follows the Avrami-Erofeyev equation under the test conditions. The activation energy  $E_a$  is  $174.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , and  $\ln A$  is 34.45. The decomposition reaction of RDX in the isothermal stage follows the Anti-Jander equation, and the constant of reaction rate is  $1.63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . The final amount of evolving gases of the decomposition is  $0.10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ . The results indicate that the DVST can record and describe the whole process of the decomposition with the parameters of pressure and temperature of sample. The terminal results of DVST method is similar to that with VST, and logical kinetics parameters were obtained through the DVST method. These data can be used for characterizing thermal stability, compatibility, and storage life and decomposition mechanisms of RDX.

**Key words:** physical chemistry; dynamic vacuum stability test (DVST); RDX; kinetic parameter; mechanism function

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.007