

文章编号: 1006-9941(2011)06-0656-05

绝热加速量热仪表征含能材料热感度的探讨

刘颖^{1,2}, 杨茜², 陈利平², 何中其², 陆燕², 陈网桦²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 南京理工大学化工学院安全工程系, 江苏 南京 210094)

摘要: 对现有的固体含能材料热感度表征方法进行了简述, 并针对现有表征方法无法适用于液态含能材料热感度测试的局限性, 提出了采用绝热加速量热仪 (ARC) 表征含能材料热感度的方法。用 ARC 测试了 4 种固体含能材料太安 (PETN)、黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX)、梯恩梯 (TNT) 以及 2 种液态含能材料硝基乙烷 (NE)、硝酸异辛酯 (EHN) 的绝热分解过程, 根据所得热动力学数据计算得出了这些被测试样不同爆炸延滞期对应的爆发点。就 4 种固体含能材料而言, ARC 测试得到的热感度排序为 PETN > RDX > HMX > TNT, 此结果与传统的伍德合金浴法的测试结论一致, 认为 ARC 可以应用于固体及液态含能材料的热感度测试。6 种被测试样的热感度排序为 EHN > PETN > RDX > HMX > TNT > NE。

关键词: 物理化学; 安全工程; 热感度; 含能材料; 绝热加速量热仪; 爆炸延滞期; 爆发点

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.013

1 引言

含能材料在生产、使用、储存、运输等生命周期的各环节中不可避免地会经常接触到各种外界刺激, 在这些外界能量的刺激中, 热是最常见、最普遍、导致事故最多的一种^[1-2]。所以, 对含能材料在外界热作用下的响应问题进行研究是非常重要的。含能材料在外界热作用下的响应可以分为两个方面进行研究: 热安定性和热爆炸, 分别对应于时间尺度较长 (缓慢) 的热分解和快速的热爆炸。通常所说的热感度主要针对热爆炸问题, 反映了含能材料在外界热引发下发生快速燃烧爆炸反应的难易性。这种感度需要热源介质的温度 (热环境温度) 和爆炸延滞期 (也称感应期、诱导期或最大反应速率到达时间) 两个参数来描述。热源介质温度即爆发点, 而延滞期则是指试样从受到足够高的某一定温度热源介质作用开始至发生快速分解以致燃烧、爆炸所经历的时间。同一种含能材料, 热源介质的温度越高, 延滞期越短。延滞期相同, 爆发点越低的含能材料, 热感度越高^[3-7]。工程上常用的是 5 min 或 5 s 延滞期的爆发点。

国军标《炸药试验方法》(GJB772A-1997)^[8] 及《火药试验方法》(GJB 770B-2005)^[9] 中与含能材料

热爆炸感度有关的测试方法有 5 s 爆发点的测试、热爆炸临界温度的测试、烤燃感度 (烤燃弹法) 的测试等。这些测试方法均是采用温度来表征热感度。为此, 又形成两种表征方法, 一种是考虑在规定延滞期情况下的爆发温度, 如 5 s 爆发点、1000 s 热爆炸临界温度; 另一种为热源介质在一定温升速率情况下被测试样发生燃烧或爆炸的爆发温度, 如火药发火点温度、火炸药的烤燃温度等。

就上述几种火炸药热感度测试方法而言, 尽管它们对固体含能材料有良好的适用性, 但由于使用的设备密闭性较差或者采用高温进样, 对于易流动易挥发的液态含能材料来说, 这些方法均不能准确反映其热感度性能。这也是目前几乎得不到各种液态含能材料热感度参数 (包括它们与常见固体含能材料的比较排序) 的重要原因。为此, 笔者在已有固体含能材料热感度表征方法的基础上, 试图通过绝热加速量热仪 (ARC) 找出一种既适合液态含能材料, 又适用于固体含能材料, 同时比较经济适用的热感度表征方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

绝热加速量热仪 esARC, 英国 THT 公司, 测试原理与结构见文献 [10-12], 温度测试范围为常温 ~500 °C, 压力测试范围为 0 ~100 bar (1 bar = 10⁵ Pa)。选用的液态含能材料为硝基乙烷 (NE), 硝酸异辛酯

收稿日期: 2010-12-21; 修回日期: 2011-03-23

作者简介: 刘颖 (1984-), 女, 研究实习员, 主要从事含能材料安全性能研究。e-mail: cnthina@163.com

(EHN)。选取的固体含能材料为太安(PETN)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、梯恩梯(TNT)。均为工业品。

2.2 实验过程

设定 ARC 的升温台阶为 5 °C, 检测灵敏度为 0.02 °C · min⁻¹, 等待时间为 10 min, 起始温度和结束温度视反应的具体情况设定, 不做统一规定。样品的测试条件见表 1。

表 1 样品测试条件

Table 1 Test conditions of samples

sample	ID	mass/g	bomb mass/g	bomb type
PETN	01	0.126	6.029	TI-LCQ
	02	0.119	6.029	TI-LCQ
RDX	01	0.097	8.850	TI-HCQ
	02	0.125	8.850	TI-HCQ
HMX	01	0.097	6.029	TI-LCQ
	02	0.125	6.029	TI-LCQ
TNT	01	0.102	8.850	TI-HCQ
	02	0.097	8.850	TI-HCQ
NE	01	0.318	6.066	TI-LCQ
	02	0.300	6.066	TI-LCQ
EHN	01	0.299	7.062	TI-HCQ
	02	0.500	10.681	HC-MCQ

2.3 实验结果

ARC 是以测试温度(压力)与时间关系来确定其动力学规律的。每种物质两次平行实验的放热曲线具有良好的重现性。所有被测物质的温度-时间曲线、压力-时间曲线形状类似, 这里给出 NE-01 的温度时间、

压力-时间曲线, 见图 1 和图 2。几种含能材料的热分解都是分段进行的, 大体都可以分为初始分解和自加速分解两个过程。

采用速率常数法^[13] 计算各样品的动力学参数, 得到表观活化能 E , 指前因子 A 及反应级数 n 等动力学参数。六种物质的具体热分解参数及拟合后的动力学参数见表 2。

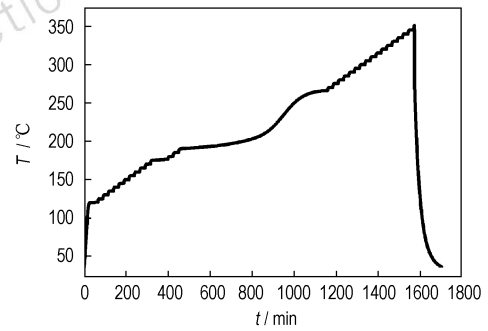


图 1 NE-01 的温度-时间曲线

Fig. 1 NE-01 curve of temperature vs time

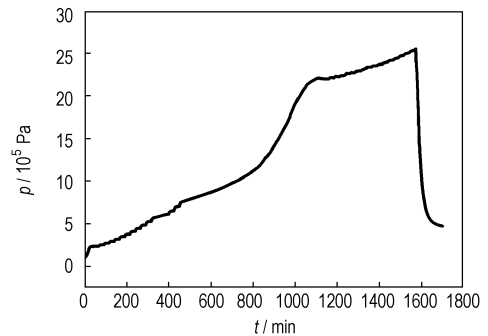


图 2 NE-01 的压力-时间曲线

Fig. 2 NE-01 curve of pressure vs time

表 2 样品的热分解参数及动力学参数

Table 2 Measured thermal decomposition characteristic data and kinetic parameters for tests

sample	ID	E /kJ · mol ⁻¹	A /s ⁻¹	n	Φ	T_{onset} /°C	onset heating rate /°C · min ⁻¹	T_{final} /°C	ΔT_{ad} /°C	T_{max} /°C
PETN	01	167.81	4.62×10^{15}	0.95	24.26	151.61	0.090	183.60	31.99	183.60
	02	173.59	2.26×10^{15}	0.94	24.40	151.84	0.135	183.04	31.20	183.04
RDX	01	217.99	6.12×10^{22}	0.54	43.76	199.63	0.475	219.28	19.65	219.28
	02	219.59	9.87×10^{22}	0.54	34.18	194.91	0.662	219.61	23.02	219.61
HMX	01	227.89	1.53×10^{22}	5	30.15	233.39	0.053	258.05	24.66	252.95
	02	235.24	9.87×10^{22}	5	23.51	236.13	0.163	268.60	32.46	259.95
TNT	01	249.33	9.6×10^{23}	2.78	33.81	245.90	0.128	268.58	22.68	263.50
	02	250.03	6.67×10^{23}	2.95	35.50	245.70	0.166	266.61	20.90	264.18
NE	01	157.43	9.41×10^{13}	1.43	7.74	175.35	0.020	264.37	89.02	232.89
	02	156.46	1.39×10^{14}	1.52	8.14	171.24	0.035	258.38	87.14	228.98
EHN	01	247.06	2.32×10^{29}	1.81	7.80	147.72	0.033	207.84	60.12	212.23
	02	256.12	4.28×10^{29}	1.44	10.18	143.42	0.032	213.56	70.14	208.07

Note: E is activation energy; A is arrhenius pre-exponential factor; n is Prout-Tompkins model kinetics parameter; Φ is thermal inertia; ΔT_{ad} is adiab temperature rise.

3 分析与讨论

3.1 不同温度诱导期的计算

绝热系统中进行放热分解, 反应速度遵循 Arrhenius 方程^[14]:

$$\frac{dc}{dt} = -Ac^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

同时, 绝热系统中分解热完全用于系统温度的升高, 有绝热方程:

$$H \frac{dc}{dt} = -c_p \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

对(1)式和(2)式处理后可以得到自放热的温升速率方程:

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \Delta T c_0^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, c 表示未反应物的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_0 表示反应物初始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_p 表示反应物的平均比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; T_f 为绝热条件下到达的最高温度; ΔT 为绝热温升, $^\circ\text{C}$; A 为指前因子, s^{-1} 。

最大反应速度到达时间 θ 的定义式样品到达最大

反应速度的时刻 t_m 与某一温度下的时刻 t 之差, 表示为:

$$\theta = t_m - t = \int^t dt \quad (4)$$

将(3)式代入(4)式中进行适当处理后可以得到 θ 值的解析解:

$$\theta = \frac{RT^2}{\sigma E} - \frac{RT_m^2}{\sigma_m E} \quad (5)$$

式中, σ_m 和 T_m 分别表示最大温升速率及其对应的温度。

上式中右边第二项比第一项小得多, 忽略后等式两边取对数, 在反应活化能 E 较高时, 可以得到:

$$\ln \theta = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{R} \right) - \ln A \quad (6)$$

在已知 E 和 A 时, 可以直接获取不同 θ 对应的温度。

利用 ARC 实验测定过程中, 反应热的一部分也要用来加热试样容器, 故在求解诱导期 θ 时加以修正^[13]。即当计算试样诱导期 θ_s 对应的温度时, 公式(6)中诱导期的代入值 θ 应为 θ_s 与修正系数 Φ 的乘积。结合表 2 中的热力学参数, 代入公式(6)中计算, 可以得到不同诱导期所对应的爆点, 见表 3。

表 3 ARC 测得六种含能材料在不同诱导期下的爆点

Table 3 Explosion temperature corresponding different induction period(θ) of six energetic materials by ARC tests

item	PETN			RDX			HMX			TNT			NE			EHN		
	01	02	average	01	02	average	01	02	average	01	02	average	01	02	average	01	02	average
$T_{\theta=5 \text{ min}}/^\circ\text{C}$	149	157	153	184	185	184.5	216	218	217	224	228	226	227	219	223	133	144	138.5
$T_{\theta=5 \text{ s}}/^\circ\text{C}$	189	197	193	219	220	219.5	254	255	254.5	260	265	262.5	287	278	282.5	156	168	162

Note: $T_{\theta=5 \text{ min}}$, $T_{\theta=5 \text{ s}}$ is explosion temperature corresponding θ of 5 min and 5 s respectively.

3.2 讨论

3.2.1 4 种固体含能材料热感度

由表 3 得到不同 θ 值对应的爆点排序如下:

$T_{\theta=5 \text{ min}}/^\circ\text{C}$: PETN(153 $^\circ\text{C}$) < RDX(184.5 $^\circ\text{C}$) < HMX(217 $^\circ\text{C}$) < TNT(226 $^\circ\text{C}$)

$T_{\theta=5 \text{ s}}/^\circ\text{C}$: PETN(193 $^\circ\text{C}$) < RDX(219.5 $^\circ\text{C}$) < HMX(254.5 $^\circ\text{C}$) < TNT(262.5 $^\circ\text{C}$)

不同 θ 值对应的初始温度排序一致, 均为 TNT > HMX > RDX > PETN, 则四种固态含能材料热感度由高到低依次为: PETN、RDX、HMX、TNT, 这与表 4^[15] 中伍德合金浴法测得的排序结果一致, 说明利用 ARC 量热手段判断含能材料热感度的高低是可行的。当然, 由 ARC 方法及伍德合金浴法两种实验方法得到的 5 s 或 5 min 爆点数值有差异, 这是因为两种测试方法的原理、采用的设备不同。伍德合金浴法中样品一

开始即被投入高温加热介质, 而 ARC 测试实际上是模拟了绝热体系中样品自加速分解导致热爆炸这一过程, 即样品在热爆炸前存在着热应力, 所以由 ARC 测试计算得到的爆点要比伍德合金浴法测得的低。所以在比较几种物质热感度时, 应遵循采用同一种测试方法的原则。

表 4 伍德合金浴法测得 4 种固体含能材料不同诱导期下的爆点

Table 4 Explosion temperature corresponding different θ of 4 solid energetic materials by Wood's alloy bath method

item	PETN	RDX	HMX	TNT
$T_{\theta=5 \text{ min}}/^\circ\text{C}$	205 ~ 215	215 ~ 220	-	295 ~ 300
$T_{\theta=5 \text{ s}}/^\circ\text{C}$	225	260	335	475

3.2.2 6种被测含能材料热感度

两种液态含能材料 NE 和 EHN 的 5 s 爆发点分别为 282 °C 和 162 °C, 5 min 爆发点分别为 223 °C 和 183.5 °C。参考固体含能材料热感度的 5 s 或 5 min 爆发点判据, 应该同样选取 ARC 实验得到的 5 s 或 5 min 对应的爆发点作为 6 种被测含能材料热感度的判据。得出 6 种含能材料的热感度由高到低为 EHN > PETN > RDX > HMX > TNT > NE。这样就得到了液态含能材料与常见固体含能材料热感度的定性比较, 为人们在使用、运输、储存液态含能材料等过程中提供了重要的依据。

4 结论

热感度测试的实质是获得物质热爆炸延滞期 θ 与温度 T 的关系, 并根据该关系得到不同诱导期所对应的爆发温度。很多热分析仪器如差示扫描量热仪 (DSC)、ARC 等都可以根据热分解参数求出诱导期和温度的关系, 但由于 ARC 属于绝热系统, 含能材料在反应过程中与环境之间几乎没有热交换, 热分解产生的热量完全用于提高体系自身的温度, 因此容易形成自加热发生热爆炸。所以 ARC 的实验结果更加符合热感度测试的要求, 结果更具有现实意义。主要结论如下:

(1) 通过 ARC 实验得到了 4 种固体含能材料的热感度, 由高到低依次为: PETN > RDX > HMX > TNT, 与传统的伍德合金浴法得到的结果一致。

(2) 6 种被测含能材料热感度排序为 EHN > PETN > RDX > HMX > TNT > NE。

(3) 通过绝热加速量热手段可以得到含能材料爆发点与诱导期的关系, 从而获得含能材料的热感度。此方法不仅适用于固态含能材料, 同样适用于液态含能材料, 因而比现有的测试方法具有更广泛的适用性。

(4) 不同测试手段得到的同一诱导期下爆发点数值会存在差异, 因此在对含能材料热感度比较时要采用同一种测试方法所得的数据。

参考文献:

- [1] Yoshida Tadao, Wada Yuji, Foster Natalie. Safety of reactive chemicals and pyrotechnics[M]. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [2] Lyrun K. The explosion at the dow chemicals factory[M]. London: Health and Safety Executive, H. M. S. O, 1976.
- [3] Foltz M F. Thermal stability of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane

in an estane formulation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(2): 63-69.

- [4] 王鹏, 杜志明. 含能材料热感度的概率分布研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 633-636.
WANG Peng, DU Zhi-ming. Probability distribution of thermal sensitivity of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 633-636.
- [5] 黄亨建, 刘晓波, 张政. 炸药作业安全分析中感度的考虑[C]// 第八届全国炸药与安全技术学术交流会论文集, 南京, 2004: 118-123.
HUANG Heng-jian, LIU Xiao-bo, ZHANG Zheng. Consideration of sensitivities in the analysis of explosive handling safety [C]// Proceeding of the 8th national symposium on explosion and safety technology, Nanjing, 2004: 118-123
- [6] GJB376-87, 火工品可靠性评估方法[S].
GJB376-87, Assessment method of reliability of initiating devices [S].
- [7] GB 14372-1993, 危险物品运输爆炸品分项实验方法和判据[S].
GB 14372-1993, Transport of dangerous goods-Test method and criteria of classification for explosives[S].
- [8] GJB 772A-1997, 炸药试验方法[S].
GJB 772A-1997, Test methods of explosive[S]
- [9] GJB 770B-2005, 火药试验方法[S].
GJB 770B-2005, Test methods of propellant[S].
- [10] Townsend Ian. A basic strategy for the thermal stability assessment of pharmaceutical synthetic intermediates and products[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1991, 37(9): 2031-2065.
- [11] 傅智敏, 黄金印, 钱新明, 等. 加速度量热仪在物质热稳定性研究中的应用[J]. 火灾化学, 2001, 10(3): 149-155.
FU Zhi-min, HUANG Jin-yin, QIAN Xin-ming, et al. The research of thermal stability of chemicals by accelerating rate calorimeter[J]. *Fire Safety Science*, 2001, 10(3): 149-153.
- [12] Fu Zhimin, Feng Changgen, Qian Xinming, et al. The thermal stability evaluation of a new emulsion explosive by using adiabatic self-heating method[C]//Proceedings of the Second International Symposium on Safety Science and Technology (2000 ISSST) Part B. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 875-881.
- [13] 刘荣海, 陈网桦, 胡毅亨. 安全原理与危险化学品测评技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 159-161.
LIU Rong-hai, CHEN Wang-hua, HU Yi-ting. Principle of safety, techniques of test and assessment of hazardous chemicals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 159-161.
- [14] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37(1): 1-30.
- [15] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990: 39.
ZHENG Meng-ju, YU Tong-chang, ZHANG Yin-liang. Property and test techniques of explosives[M]. Beijing: The Public of Enginery Industry, 1990: 39.

Thermal Sensitivity of Energetic Materials Characterized by Accelerating Rate Calorimeter (ARC)

LIU YING^{1,2}, YANG Qian², CHEN Li-ping², HE Zhong-qi², LU Yan², CHEN Wang-hua²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900, China;

2. Department of Safety Engineering, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Traditional test methods for thermal sensitivity of solid energetic materials were summarized. Aiming at the limitation of the fact that these methods cannot be applied to liquid energetic materials, a method using Accelerating Rate Calorimeter (ARC) to test thermal sensitivity of energetic materials was put forward. The decompositions of four solid explosives Pentaerythritol tetranitrate (PETN), Hexogen (RDX), Octogen (HMX), 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) and two liquid energetic materials Nitroethane (NE), 2-Ethylhexyl nitrate (EHN) were studied by ARC. Kinetic and thermodynamics parameters were calculated and analyzed. Temperature corresponding different time to maximum rate under adiabatic condition (θ) was calculated. Thermal sensitivity of four solid energetic materials is PETN > RDX > HMX > TNT, which is consistent with the conclusion obtained by the traditional Wood's alloy bath method, therefore ARC can be employed to the test of the thermal sensitivity of both solid and liquid energetic material. The thermal sensitivity order of six energetic materials from high to low is EHN > PETN > RDX > HMX > TNT > NE.

Key words: physical chemistry; safety engineering; thermal sensitivity; energetic materials; accelerating rate calorimeter (ARC); time to maximum rate under adiabatic condition; bursting point

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.013



2011 年中国兵工学会学术年会在苏州举行

2011年10月28~31日,中国兵工学会2011年学术年会如期在苏州工业园区的国际博览中心举行,本次学术年会的主题是“武器装备研制、保障前沿理论与关键技术”。

学术年会进行了8个大会报告和30个分会报告。大会报告中,紧扣“研制和保障”主题,装甲兵工程学院的臧克茂院士介绍了新型坦克/装甲车辆的全电化技术及其发展思路;中国兵器工业第202所的崔万善研究员结合对空袭与反空袭非对称作战条件的分析,对我国末端防御技术发展思路进行了思考;清华的王建民教授介绍了一种先进的装备保障服务思想。分会报告中,装甲兵工程学院的杨宏伟教授介绍了现代武器装备的“三维度”设计理念,总装工程兵一所的蒋晓军介绍了陆军武器装备数码迷彩技术应用与发展。学术年会论文集共收录论文209篇,涉及含能材料相关研究的包括:1、探索新能源的军用工程机械,包括新能源的动力电池、混合动力、贮氢材料等作能源的机械;2、金属结构材料及非金属材料,包括铝合金、高强度钢、高密度钨合金、钛合金、碳纤维、陶瓷等,为装备轻量化做准备;3、自适应伪装材料,针对可见、红外及雷达波段的自适应伪装的各类隐身材料;4、高效毁伤战斗部,重点包括低易损炸药及先进装药技术、低感度装药及装药技术、爆轰能量可调技术、高爆速炸药及装药技术,新型杀伤元应用技术、引信一体化技术、抗高过载引信和火工品技术等。会场外布满了展位,来自总装备部有关科研院所、兵器工业集团各研究所、北京理工大学、南京理工大学、中标软件有限公司、中国电波传播研究所等20余家单位参加了展览,展示了装备研制及保障领域军民融合方面的新技术和新产品。

此次年会为各行科技人员搭建一个很好的平台,让技术得到充分交流,共同促进军用技术的发展。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 陈 娅 供稿)