

文章编号: 1006-9941(2017)05-0396-07

## 锆粉对高氯酸钾热分解反应的影响

孙亚伦<sup>1</sup>, 刘璐<sup>1,2</sup>, 任慧<sup>1</sup>, 焦清介<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学机电学院, 北京 100081; 2. 山东省产品质量检验研究院食品部, 山东 济南 250102)

**摘要:** 为研究平均粒径 1  $\mu\text{m}$  的锆粉(Zr)对高氯酸钾( $\text{KClO}_4$ )各步热分解反应的影响,通过 X 射线光电子能谱(XPS)和热重分析(TG/DTG)研究了纯  $\text{KClO}_4$  和质量比为 50 : 50 的 Zr/ $\text{KClO}_4$  两种体系的热分解过程。XPS 结果表明,锆粉的加入促进了  $\text{KClO}_4$  第一步热分解生成  $\text{KClO}_3$  的可逆反应平衡向右移动。利用线性拟合方法求解了两步热分解过程的动力学三因子,计算结果表明,加入小粒径锆粉后第一步热分解的活化能降低,指前因子增大,最可几机理函数由  $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$  变为  $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ ,热爆炸临界温度由 587.7  $^\circ\text{C}$  降至 516.9  $^\circ\text{C}$ ; 第二步热分解活化能升高,指前因子不变,最可几机理函数均为  $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 。因此,锆粉的加入促进了  $\text{KClO}_4$  的第一步热分解,增加了反应的活性位点,使反应更易进行,提高了反应速率,但同时锆粉表面被氧化为氧化锆,作为惰性物质掺杂于  $\text{KClO}_4$  和  $\text{KClO}_3$  之间,使得第二步热分解的表观活化能升高,但其不参与反应,不改变反应机理。

**关键词:** 热分解动力学; 锆/高氯酸钾(Zr/ $\text{KClO}_4$ )点火药; 热重/微商热重分析(TG/DTG); 机理函数

中图分类号: TJ55; O643

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.008

## 1 引言

含能材料的热分解机理研究在基础理论和性能评估方面都具有重要地位,是含能材料生产、运输和储存等方面安全技术评估及危险性、安定性、相容性和使用寿命评估的基础。在目前的含能材料研究中,高反应活性、高热值的金属粉末如铝粉、镁粉及锆粉等越来越多地用于复合型含能材料设计与制造<sup>[1]</sup>,在点火药中加入高热值的金属粉末可以增大反应放热量,提高燃烧温度,保证点火药的可靠性,金属粉的粒度、活度<sup>[2]</sup>及形貌<sup>[3]</sup>等都会对点火药的性能造成很大影响。点火药的另一主要成分为氧化剂,主要有硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )和高氯酸钾( $\text{KClO}_4$ )等,早期相关学者大量研究了 B/ $\text{KNO}_3$ <sup>[4-8]</sup>和含碳材料的硝酸钾点火药<sup>[9-11]</sup>的各项性能,但  $\text{KNO}_3$  极易溶于水,在潮湿环境下会发生吸湿问题,导致点火失效,而  $\text{KClO}_4$  吸湿性较小<sup>[12]</sup>,且具有较好的热稳定性,安全性相对较好,密度、有效含氧量高<sup>[13]</sup>,作为点火药的氧化剂受到了人们的关注<sup>[14-16]</sup>。

Zr/ $\text{KClO}_4$  体系是一种典型的激光点火药, Lee S J 等<sup>[17]</sup>曾研究了不同粒径  $\text{KClO}_4$  的热分解,发现粒径越小的  $\text{KClO}_4$  第一步热分解温度越低,计算得到  $\text{KClO}_4$  第一步热分解活化能约在 231 ~ 269  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 还研究了不同锆粉对 Zr/ $\text{KClO}_4$  点火药性能的影响<sup>[18]</sup>,发现纯度、密度不同的锆粉加入  $\text{KClO}_4$  后得到的点火药的 5 s 爆发点、爆热等参数均有一定差异; 后续研究又将质量分数 49% 的  $\text{KClO}_4$  与质量分数 2% 的液态氟橡胶 Viton A 均匀混合,再加入质量分数 49% 的锆粉,研究了该点火药的热性能和点火性能<sup>[19]</sup>,发现 Viton A 作为高分子粘合剂可大大加快 Zr/ $\text{KClO}_4$  体系的热分解,但该混合点火药体系仍可保持 1 A/1 W, 5 min 不发火。严楠等<sup>[16]</sup>曾研究了 Zr/ $\text{KClO}_4$  混合点火药激光点火延迟时间与装药密度的关系,发现二者呈负指数相关并得到了拟合关系式。但前期研究中鲜有对该类点火药热分解动力学的探索,本课题组曾分析了锆粉粒径对该混合点火药热分解性能的影响<sup>[20]</sup>,发现小粒径锆粉可降低  $\text{KClO}_4$  热分解的活化能,而大粒径的锆粉却使其活化能升高,本研究在此基础上更加深入地研究了小粒径锆粉对  $\text{KClO}_4$  热分解反应动力学的影响,利用热分析实验数据,通过经典热动力学公式求解了表观活化能、指前因子、最可几机理函数和热爆炸临界温度,获得了热分解动力学方程,研究结果将为 Zr/ $\text{KClO}_4$  点火药热稳定性预测、反应过程动力学历程

收稿日期: 2016-08-30; 修回日期: 2016-09-26

基金项目: 国家自然科学基金资助(A11172042)

作者简介: 孙亚伦(1993-),女,在读研究生,主要从事含能材料测试与分析。e-mail: 18810409278@163.com

通信联系人: 任慧(1973-),女,副教授,主要从事含能材料、火工品、纳米复合材料的研究。e-mail: renhui@bit.edu.cn

的定性描述和机理推断等提供一定参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

实验仪器：同步热分析仪 (STA 449F3, 德国耐驰仪器制造有限公司), 箱式电阻炉 (SX2-5-12 型, 上海雷韵试验仪器制造有限公司), 扫描微区 X 射线光电子能谱仪 (PHI QUANTERA-II 型, 日本 Ulvac-PHI, INC), 扫描电子显微镜 (S-4800 型, 日本日立公司), 电子天平 (AL104, 梅特勒-托利多仪器有限公司), 真空干燥箱 (DZF-6020, 巩义市英裕予华仪器厂), 真空手套箱 (LS800S, 成都德利斯实业有限公司), 筛网 (200 目, 北京市通广精细化工公司)。

实验原料:  $\text{KClO}_4$ , 分析纯, 纯度 >99.5%, 阿拉丁试剂公司; Zr, 平均粒径为  $1 \mu\text{m}$ , 纯度 >99.95%, 含痕量金属 Hf, 阿拉丁试剂公司; 无水丙酮, 分析纯, 北京通广精细化工公司。

### 2.2 实验过程

铅粉和  $\text{KClO}_4$  样品在测试分析前需置于真空干燥箱中干燥 4h。干燥后将  $\text{KClO}_4$  研磨并过 200 目筛取筛下物备用, 筛下物粒径小于  $74 \mu\text{m}$ 。准确称取质量比为 1 : 1 的铅粉和高氯酸钾粉末, 置于烧杯中, 加入无水丙酮, 均匀搅拌后取出, 置于真空烘箱烘干备用。实验发现, 在丙酮中混合所得到的药品较为均匀, 且微米铅粉不易团聚。

XPS 技术可检测样品中元素的结合能, 由结合能可反推样品中所含的物质。因此本研究采用 XPS 技术对纯  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr/KClO}_4$  混合物的热分解最终产物成分进行了测试, 过程如下: 取两份适量的纯  $\text{KClO}_4$  和混合均匀的  $\text{Zr/KClO}_4$  样品分别放入两个氧化铝坩埚, 在箱式电阻炉中加热至  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  后取出, 将干燥的样品粉末均匀涂粘在基底上, 即完成 XPS 检测样品制样。检测采用  $\text{Mg K}\alpha$  X 射线 ( $1253.6 \text{ eV}$ ) 作激发源, 靶电压为  $10 \text{ kV}$ , 电流  $20 \text{ mA}$ 。

热分析实验在常压下进行, 采用氩气动态气氛, 吹扫气  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 保护气  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率分别为  $5, 10, 15, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 样品量控制在  $2 \text{ mg}$  左右, 测试温度区间为室温  $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Zr/KClO}_4$ 体系热力学参数计算

利用熵最大的热力学原理, 可计算非均相系统的

平衡特性, 很多学者在研究点火药、烟火药和燃烧剂等物质的配方时采用了该方法<sup>[21-23]</sup>。为确定  $\text{Zr/KClO}_4$  混合物作为点火药的最佳配比, 本研究对该体系进行了热力学计算, 得到了不同质量比 ( $M_{\text{Zr}} : M_{\text{KClO}_4}$ ) 的  $\text{Zr/KClO}_4$  点火药的热力学性质, 结果如表 1。

表 1 不同配比  $\text{Zr/KClO}_4$  点火药的热力学性质

Table 1 Thermodynamic properties of  $\text{Zr/KClO}_4$  at different ratio

$M_{\text{Zr}} : M_{\text{KClO}_4}$	reaction temperature /K	pressure /MPa	gas volume / $\text{m}^3$	residue ratio	thermal conductivity / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
40 : 60	4005	2.13	0.16	0.54	0.39
45 : 55	4396	2.13	0.16	0.60	0.39
50 : 50	4806	2.11	0.16	0.62	0.30
55 : 45	5023	1.99	0.16	0.59	0.28
60 : 40	4954	1.79	0.16	0.52	0.18

为保证点火药的可靠性和良好的燃烧性能, 点火药应有较高的燃烧温度, 燃烧产物中有一定量的气态产物以使燃烧室迅速达到预定点火压力, 同时燃烧产物中应含有较高比例的固态颗粒, 用于冲刷装药表面, 增加热传导和热辐射。综上考虑, 在  $M_{\text{Zr}} : M_{\text{KClO}_4}$  为 50 : 50 (即 1 : 1) 时得到的点火药性能最好。

### 3.2 微观形貌分析

为观察铅粉和  $\text{KClO}_4$  的混合情况, 本研究采用扫描电子显微镜对质量比 50 : 50 的  $\text{Zr/KClO}_4$  混合物进行了微观形貌的表征, 结果如图 1 所示。

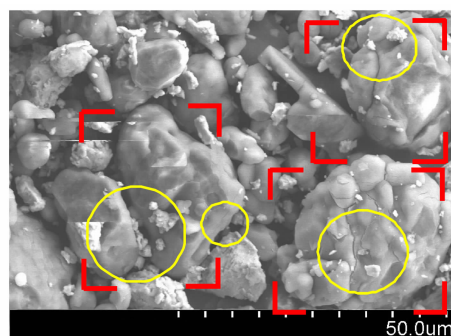


图 1  $1 \mu\text{m}$   $\text{Zr/KClO}_4$  混合物 (50 : 50) 的扫描电镜图片

Fig. 1 SEM images of  $1 \mu\text{m}$   $\text{Zr/KClO}_4$  mixture (50 : 50)

由于  $\text{KClO}_4$  与铅粉的尺度相差很大, 因此通过电镜图片可以清晰分辨出铅粉和  $\text{KClO}_4$ , 如图 1 中红色框内颜色较暗的大颗粒物质为  $\text{KClO}_4$ , 如图中黄色实线内附着在  $\text{KClO}_4$  表面和散落在其周围具有一定金属光泽的小颗粒为铅粉。观察图 1 发现, 小粒径铅粉由

于比表面积较大,活性高,与  $\text{KClO}_4$  混合后容易吸附在大粒径的  $\text{KClO}_4$  周围,因此所得混合物较为均一,混合效果良好。

但小粒径锆粉易发生团聚,同时接触空气易被氧化。实验所用锆粉为液体水封装,取出时置于手套箱内,一旦取出立即与高氯酸钾混合,避免团聚成大颗粒。由图 1 可知,上述方法可以较为有效地避免团聚等现象的发生,图中观察到的锆粉粒径一般在  $5 \mu\text{m}$  以内,仅有少量散落在  $\text{KClO}_4$  周围的锆粉发生了轻微团聚。

### 3.3 热分解产物成分分析

为研究锆粉的加入对  $\text{KClO}_4$  热分解产物的影响,利用 XPS 技术对  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  的热分解产物进行了表征。

早期<sup>[17]</sup>认为  $\text{KClO}_4$  的热分解过程为  $\text{KClO}_4$  先分解为  $\text{KClO}_3$ ,之后部分  $\text{KClO}_3$  分解为  $\text{KCl}$ ,另一部分重新转化为  $\text{KClO}_4$ 。然而进一步研究认为<sup>[24]</sup>, $\text{KClO}_4$  分解为  $\text{KClO}_3$  的反应为可逆反应,生成的  $\text{KClO}_3$  在第二步热分解过程中分解生成  $\text{KCl}$ ,反应过程如下:



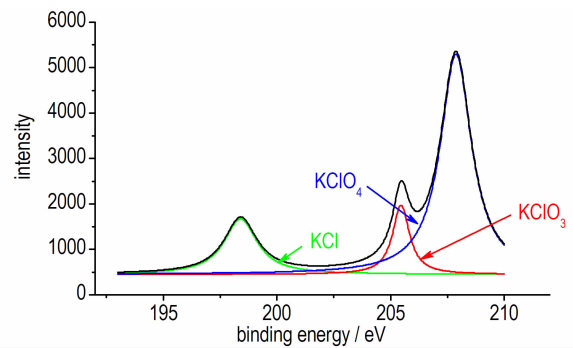
实验发现<sup>[20]</sup>,纯  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  的热分解均在  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  前即可完成,因此将纯  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  混合物加热至  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,对产物进行 XPS 测试。

由于  $\text{KClO}_3$  和  $\text{KClO}_4$  中 K 和 O 元素的结合能均极为相近,差值小于  $0.2 \text{ eV}$ ,很难区分,而二者 Cl 元素的结合能相差约  $2 \text{ eV}$ <sup>[25]</sup>,因此通过比较两者中 Cl 元素的峰位区分样品中所含物质。对 Cl 元素进行窄扫描的结果如图 2。

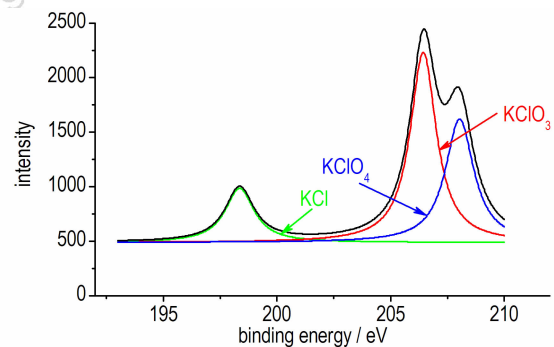
图 2a 中所示为加热至  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{KClO}_4$  中的 Cl 元素的 XPS 曲线,图 2(b) 中所示为加热至  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  中的 Cl 元素的 XPS 曲线,查 XPS 标准图谱,得出三个峰分别对应  $\text{KCl}$  ( $198.2 \text{ eV}$ ),  $\text{KClO}_3$  ( $206.5 \text{ eV}$ ) 和  $\text{KClO}_4$  ( $208.8 \text{ eV}$ )。

通过对 XPS 图谱进行峰分离可以得到各组分的单峰,分别对各单峰进行积分,通过峰面积可以对各组分的含量进行半定量分析<sup>[26]</sup>。由于  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  中含有 50% 的 Zr,导致其中 Cl 元素的峰强度仅有  $\text{KClO}_4$  中 Cl 元素的一半左右,所以在此主要对各组分的相对含量进行分析,以  $\text{KClO}_3$  的含量为参考值,得到纯  $\text{KClO}_4$  的最终分解产物各组分的原子浓度之比为  $n_{\text{KCl}} : n_{\text{KClO}_3} : n_{\text{KClO}_4} = 1.1 : 1.0 : 1.9$ ,而  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  混合物的分解产物各组分的原子浓度之比为  $n_{\text{KCl}} :$

$$n_{\text{KClO}_3} : n_{\text{KClO}_4} = 0.8 : 1.0 : 0.9。$$



a. pure  $\text{KClO}_4$



b.  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  mixture (50 : 50)

图 2 加热至  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  后样品中 Cl 元素的 XPS 曲线

Fig. 2 XPS curves of Cl element in samples heated to  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

通过 XPS 结果发现,纯  $\text{KClO}_4$  的热分解最终产物中仍有近一半的  $\text{KClO}_4$ ,同时还有  $1/4$  的  $\text{KClO}_3$ ,这说明仅有 50% 左右的  $\text{KClO}_3$  会分解成为  $\text{KCl}$ 。加入锆粉后热分解最终产物中  $\text{KClO}_4$  的比例明显下降,仅剩  $1/3$ , $\text{KCl}$  的比例也有所下降,但降幅远小于  $\text{KClO}_4$ ,这说明锆粉的加入可以大大促进  $\text{KClO}_4$  的热分解,但对  $\text{KClO}_3$  的热分解有一定的抑制作用。分析其原因认为,这是由于小粒径锆粉性质活泼,极易被氧化,在第一步的  $\text{KClO}_4$  热分解过程中与生成的  $\text{O}_2$  快速反应,降低了反应环境中  $\text{O}_2$  的浓度,导致  $\text{KClO}_4$  分解生成  $\text{KClO}_3$  的可逆反应平衡向右移动,但同时锆粉被氧化,不能与  $\text{KClO}_3$  分解产生的  $\text{O}_2$  继续反应,反而作为惰性物质附着于部分  $\text{KClO}_3$  的表面,从而对其分解起到了一定的抑制作用。

### 3.4 热动力学参数计算

为研究锆粉的加入对混合点火药体系热分解反应机理产生的影响,本研究采用热分析方法,根据热动力学原理,对  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr}/\text{KClO}_4$  两种体系的热分解反应动力学进行计算分析,求解了各步热分解过程的动力学三因子,得到了反应动力学方程,计算了热爆炸临界

温度及热力学参数的变化。

研究表明<sup>[20]</sup>,加入铅粉后  $\text{KClO}_4$  第一步热分解对应的 DSC 曲线为  $\text{KClO}_4$  的熔化吸热、分解放热和铅粉的氧化放热的叠加,第二步热分解的 DSC 曲线则对应  $\text{KClO}_3$  的熔化、分解和  $\text{KCl}$  熔化等多个反应。为更加清晰地描述分解进程,获得分解过程的起始温度和峰值温度等信息,本文对实验得到的热重曲线(TG 曲线)进行了一阶微分,得到 DTG 曲线,以 DTG 曲线的

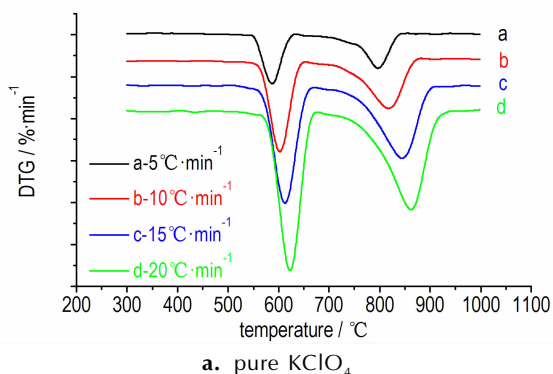


图 3 不同升温速率下样品的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves of samples at different heating rate

起始温度 ( $T_o$ ) 和峰值温度 ( $T_p$ ) 作为反应的起始温度和峰值温度,结果如图 3 所示。

对 DTG 曲线中两个失重过程的起始点和峰值温度进行计算,得到的数据如表 2 所示。

将表 2 中各步反应的 DTG 峰值温度代入 Kissinger 方程<sup>[27]</sup> 和 Ozawa 方程<sup>[28-29]</sup> 进行线性拟合,即可求得表观活化能  $E$  和指前因子  $A$ ,由此解得的动力学参数列于表 3。

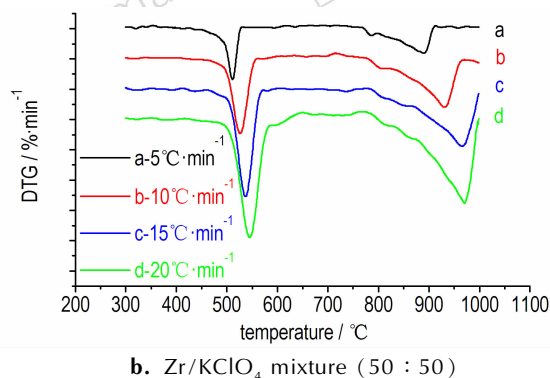


表 2 纯  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr/KClO}_4$  混合物 DTG 曲线的起始温度和峰值温度

Table 2 Onset and peak temperature of the DTG curves of pure  $\text{KClO}_4$  and  $\text{Zr/KClO}_4$  mixture

heating rate / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	pure $\text{KClO}_4$				$\text{Zr/KClO}_4$ mixture (50 : 50)			
	step 1		step 2		step 1		step 2	
	$T_o / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_o / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_o / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_o / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$
5	562.6	582.7	744.2	796.0	495.0	510.7	842.8	899.1
10	572.5	601.2	760.4	820.5	499.8	526.3	850.2	930.4
15	574.7	611.1	767.3	851.9	504.4	536.8	860.5	964.8
20	582.3	621.5	796.1	863.8	506.2	545.2	870.9	970.7

Note:  $T_o$  is the onset temperature.  $T_p$  is the peak temperature.

表 3 不同升温速率下第一步热分解过程的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of the first decomposition heated in different rate

system	stage	$E_k$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A_k / \text{s}^{-1})$	$r_k$	$E_o$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$r_o$
$\text{KClO}_4$	1	216.5	10.7	0.999	219.7	0.998
$\text{Zr/ KClO}_4$	1	201.9	11.0	0.999	204.6	0.999
$\text{KClO}_4$	2	177.1	5.9	0.989	185.8	0.985
$\text{Zr/ KClO}_4$	2	196.7	5.9	0.988	206.1	0.985

Note: Subscript K, data obtained by Kissinger method; subscript O, data obtained by Ozawa method.

由表 3 发现,与纯  $\text{KClO}_4$  相比,加入  $1 \mu\text{m}$  铅粉后,体系第一步热分解的活化能有所降低,分析原因认为,这是由于铅粉与  $\text{O}_2$  的反应消耗了  $\text{KClO}_4$  热分解的

生成物,进而起到了促进  $\text{KClO}_4$  热分解的作用,使得其反应更易进行。同时指前因子有所增大,说明加入铅粉使得反应的活性位点增多<sup>[30]</sup>,对  $\text{KClO}_4$  的热分解起到了一定的催化作用,但铅粉会很快被氧化,发生变质,不能继续起到催化作用。

在热分解第二步,铅粉的加入使活化能增加了约  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这是由于在第一步分解过程中铅粉表面被氧化变为氧化铅,氧化铅覆盖在铅的表面,阻止了铅继续参与反应,表面覆盖了氧化铅的铅粉作为惰性物质掺杂于  $\text{KClO}_4$  和  $\text{KClO}_3$  之中,使得第二步热分解的表观活化能升高。由于铅粉被氧化失去了催化活性,在第二步热分解中不能再起到增加活性位点的作用,所以加入铅粉的体系第二步热分解反应的指前因



子未发生变化。同时指前因子相对于第一步热分解过程大幅减小,且已低于含能材料指前因子值的正常范围<sup>[31]</sup>,说明此时该物质反应活性较低。

通过热重数据可以获得不同反应深度  $\alpha$  所对应的温度,选择一般积分法、Satava-Sestak 法、Coats-Redfern 法和 Agrawal 法四种积分方法<sup>[32-35]</sup>,代入  $G(\alpha)$ ,利用线性拟合的方法即可解得相关系数  $r$ ,活化能  $E$ ,指前因子  $A$  和偏差  $Q$ 。通过最可几机理函数判断条件<sup>[31]</sup>,找到活化能和指前因子与 Kissinger 和 Ozawa 方法解出的值相近、相关系数大于 0.98 且偏差较小的机理函数,则可认为该函数是此分解过程的最可几机理函数。

利用上述方法对加入锆粉前后  $\text{KClO}_4$  热分解过程的最可几机理函数进行求解,发现加入锆粉前后  $\text{KClO}_4$  的两步热分解为随机成核和随后成长过程,符合 Avrami-Erofeev 方程<sup>[35]</sup>,但 Avrami 指数(即核成长因子)  $n$  有所不同。纯  $\text{KClO}_4$  的第一步热分解  $n=3/4$ ,机理函数为  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ ,微分形式为  $f(\alpha)=(4/3)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$ ;加入锆粉后  $n$  变为 1,机理函数为  $G(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$ ,微分形式  $f(\alpha)=(1-\alpha)$ 。纯  $\text{KClO}_4$  和加入锆粉的  $\text{KClO}_4$  第二步热分解的  $n$  均为 1。将活化能、指前因子和机理函数代入非等温动力学方程  $d\alpha/dt=A \cdot f(\alpha) \cdot \exp(-E/RT)$ <sup>[36-37]</sup> 得到的各体系各步反应动力学方程如下:

$\text{KClO}_4$ -1:

$$d\alpha/dt=10^{10.7}(3/4)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}\exp(-2.604 \times 10^4/T) \quad (3)$$

Zr/ $\text{KClO}_4$ -1:

$$d\alpha/dt=10^{11.0} \cdot (1-\alpha) \cdot \exp(-2.428 \times 10^4/T) \quad (4)$$

$\text{KClO}_4$ -2:

$$d\alpha/dt=10^{5.9} \cdot (1-\alpha) \cdot \exp(-2.130 \times 10^4/T) \quad (5)$$

Zr/ $\text{KClO}_4$ -2:

$$d\alpha/dt=10^{5.9} \cdot (1-\alpha) \cdot \exp(-2.366 \times 10^4/T) \quad (6)$$

Avrami 指数是与成核机理和晶体生长方式有关的常数,其值为生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。加入锆粉后第一步热分解的 Avrami 指数增大,表明在同一转化率  $\alpha$  下  $G(\alpha)$  值将增大,即反应速率将增大<sup>[38]</sup>。这进一步证明了锆粉的加入对  $\text{KClO}_4$  的第一步热分解起到了促进作用,而在被氧化后不再参与  $\text{KClO}_4$  的第二步热分解。

为衡量加入锆粉后点火药的安全性变化,利用热力学关系式(7)~(11)<sup>[36]</sup>对两体系第一步热分解的热爆炸临界温度、焓变、熵变等参数进行计算。

先计算升温速率趋于 0 时的  $T_e$  和  $T_p$  值,记为  $T_{e0}$  和  $T_{p0}$

$$T_{e \text{ or } p_i} = T_{e0 \text{ or } p0} + b \cdot \beta_i + c \cdot \beta_{i2} \quad (7)$$

将得到的  $T_{e0}$  和  $T_{p0}$  代入式(8)即可得到热爆炸临界温度  $T_{be}$  和  $T_{bp}$ 。

$$T_{be \text{ or } bp} = [E_0 - (E_0^2 - 4E_0 \cdot R \cdot T_{e0 \text{ or } p0})^{1/2}] / 2R \quad (8)$$

式中, $T_{be \text{ or } bp}$  为热爆炸临界温度, K;  $E_0$  为 Ozawa 法计算得到的活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T_{e0 \text{ or } p0}$  为热分解起始温度或峰值温度, K。

求解活化自由能、活化焓和活化熵等参数,计算公式如下:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln(Ah/k_B T) \quad (9)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (10)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (11)$$

式中, $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $H$  为 Plank 常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

考虑到第二步热分解发生的温度相对较高,在正常条件下很难达到,因此将第一步热分解可能导致热爆炸的临界温度作为评估其安全性的重要依据,将第一步热分解的峰值温度代入公式(7)~公式(11),得到各参数如表 4 所示。

表 4  $\text{KClO}_4$  和 Zr/ $\text{KClO}_4$  分解过程的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of  $\text{KClO}_4$  and Zr/ $\text{KClO}_4$  decomposition

system	$T$ /°C	$\Delta S^\ddagger$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{KClO}_4$	587.7	-5.85	209.5	214.5
Zr/ $\text{KClO}_4$	516.9	-5.76	210.1	214.4

由表 4 可知,加入锆粉后热爆炸临界温度从 587.7 °C 降至 516.9 °C,热稳定性下降,但该临界温度较一般含能材料的约 300 °C 左右<sup>[18]</sup>要高,因此该混合体系仍具有较好的安全性,同时加入锆粉前后的热分解过程都具有负的  $\Delta S^\ddagger$  值和正的  $\Delta H^\ddagger$  和  $\Delta G^\ddagger$  值,说明具有较好的对热抵抗能力<sup>[39]</sup>。

## 4 结论

从热力学角度研究了小粒径(1  $\mu\text{m}$ )锆粉对高氯酸钾非等温热分解反应动力学的影响,得出以下结论:

(1) Zr/ $\text{KClO}_4$  混合点火药的最佳配比为质量比 50:50,此时既能产生较高的燃烧温度,又能得到足

够的气态和固态燃烧产物。

(2) 锆粉可吸收  $\text{KClO}_4$  分解产生的  $\text{O}_2$  发生氧化反应,因此可使  $\text{KClO}_4$  分解为  $\text{KClO}_3$  这一可逆反应的平衡向右移动,但同时被氧化失去反应活性,不再参与  $\text{KClO}_3$  的热分解反应,导致最终产物中  $\text{KClO}_3$  的比例大幅增加。

(3) 分析实验得到  $\text{KClO}_4$  和  $\text{Zr/KClO}_4$  两体系热分解的动力学三因子。热分解第一阶段,锆粉作为活性物质参与了反应,提高了反应活性,增加了反应的活性位点,又提高了反应速率。热分解第二阶段,加入锆粉的体系活化能增大了约  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,指前因子未发生变化。

(4) 加入锆粉后热爆炸临界温度大幅降低,安全性下降,但仍高于一般含能材料,加入锆粉前后的体系均具有较好的对热抵抗能力。

参考文献:

[1] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.  
 XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.

[2] 李华, 李振锋. Zr 粒度及活度对其点火药作用时间的影响[C]//中国工程物理研究院科技年报, 2004, (1): 429.  
 LI Hua, LI Zhen-feng. Influence of particle size and activity of Zr on function time[C]//Annual Report of China Academy of Engineering Physics, 2004, (1): 429.

[3] 崔庆忠, 焦清介, 彭晨光. 铝粉形态学特征对  $\text{Al/KClO}_4$  燃烧性能的影响[J]. 兵工学报, 2011, 32(11): 1327-1330.  
 CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, PENG Chen-guang. The influence of morphology of Al powder on combustion performance of  $\text{Al/KClO}_4$  composition[J]. *Acta Armamentarii*, 2011, 32(11): 1327-1330.

[4] 蒋明, 龙新平, 严楠.  $\text{B/KNO}_3$  点火药的热分解动力学参数计算[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 80-82.  
 JIANG Ming, LONG Xin-ping, YAN Nan. Calculation of thermal decomposition kinetic parameters of  $\text{B/KNO}_3$  [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 80-82.

[5] YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, HU Yan. Experiment and photoacoustic simulation of secondary combustion phenomenon of  $\text{B/KNO}_3$  mixture ignited by laser[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(06): 60-64.

[6] 祝明水, 龙新平, 蒋小华, 等.  $\text{B/KNO}_3$  燃烧性能参数计算[J]. 兵工学报, 2005, 26(3): 320-322.  
 ZHU Ming-shui, LONG Xin-ping, JIANG Xiao-hua, et al. The calculation of combustion characteristics of  $\text{B/KNO}_3$  [J]. *Acta Armamentarii*, 2005, 26(3): 320-322.

[7] 严楠, 曾雅琴, 魏继锋, 等.  $\text{B/KNO}_3$  装药密度对激光点火延迟时间的影响[J]. 应用激光, 2009, 29(1): 50-53+60.  
 YAN Nan, ZENG Ya-qin, WEI Ji-feng, et al. The calculation of combustion characteristics of  $\text{B/KNO}_3$  [J]. *Applied Laser*, 2009, 29(1): 50-53+60.

[8] 舒浪平, 沈美, 沈瑞琪, 等. 激光对  $\text{B/KNO}_3$  药剂作用现象的研究[J]. 火工品, 2005(1): 22-24.  
 SHU Lang-ping, SHEN Mei, SHEN Rui-qi, et al. Study on the effect of ablation in the surface of  $\text{B/KNO}_3$  powder in Laser Ignition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2005(1): 22-24.

[9] 崔庆忠, 李满, 张夫明.  $\text{C/KNO}_3$  点火药研究[J]. 火工品, 2001(2): 31-32.  
 CUI Qing-zhong, LI Man, ZHANG Fu-ming. Study on  $\text{C/KNO}_3$  igniting composition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001(2): 31-32.

[10] 张步允, 焦清介, 任慧, 等. CNTs/ $\text{KClO}_4$  复合材料的形貌特征及热行为[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 401-404.  
 ZHANG Bu-yun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Morphology character and thermal behavior of CNTs/ $\text{KClO}_4$  [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 401-404.

[11] 钱新明, 魏思凡, 邓楠. CNTs/TMO 复合催化剂对含高氯酸钾烟火药剂分解反应速率的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 87-90.  
 QIAN Xin-ming, WEI Si-fan, DENG Nan. Effect of carbon nanotubes supporting transition metal oxides on reaction rate of firework of potassium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(3): 87-90.

[12] 曾陆平. 高氯酸钾在引火药中的应用[J]. 河南化工, 2011, 28(3): 42-44.  
 ZENG Lu-ping. Application of potassium perchlorate in ignition charge[J]. *Henan Chemical Industry*, 2011, 28(3): 42-44.

[13] 谭惠平, 薛金根. DSC 法研究高氯酸钾的催化热分解反应[J]. 中南林业科技大学学报, 2007, 27(3): 114-116.  
 TAN Hui-ping, XUE Jin-gen. Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2007, 27(3): 114-116.

[14] 李玲霞, 丁茂元, 白伟利, 等.  $\text{Al/KClO}_4$  点火药爆热测定的影响因素[J]. 火工品, 2012(6): 40-43.  
 LI Ling-xia, DING Mao-yuan, BAI Wei-li, et al. Study on factors influencing on explosion heat test of  $\text{Al/KClO}_4$  ignition powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2012(6): 40-43.

[15] 王寅, 史春红, 王丽霞, 等.  $\text{TiHP/KClO}_4$  高能点火药研究[J]. 火工品, 2011(6): 34-36.  
 WANG Yin, SHI Chun-hong, WANG Li-xia, et al. Study on  $\text{TiHP/KClO}_4$  high energy ignition powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2011(6): 34-36.

[16] 严楠, 曾雅琴, 傅宏.  $\text{Zr/KClO}_4$  激光点火延迟时间与装药密度的关系[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 487-489.  
 YAN Nan, ZENG Ya-qin, FU Hong. Relationship between laser ignition delay time and charge density of  $\text{Zr/KClO}_4$  [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 487-489.

[17] Lee J S, Hsu C K, Jaw K-S. The thermal properties of  $\text{KClO}_4$  with different particle size[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 367-368: 381-385.

[18] Lee J S, Hsu C K. The effect of different zirconium on thermal behaviors for  $\text{Zr/KClO}_4$  priming composition[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 367-368: 375-379.

[19] Lee J S. Thermal properties and firing characteristics of the  $\text{Zr/KClO}_4$ /Viton A priming compositions[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 392-393: 147-152.

[20] 孙亚伦, 刘璐, 任慧, 等. 锆粉粒径对锆/高氯酸钾混合点火药热分解性能的影响[J]. 火工品, 2015(4): 34-37.  
 SUN Ya-lun, LIU Lu, REN Hui, et al. The Effect of Zirconium particle size on thermal behaviors of  $\text{Zr/KClO}_4$  ignition powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(4): 34-37.

[21] 贵大勇, 刘吉平, 代兰. 硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ) 在燃烧剂中的应用研

- 究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 231–234.
- GUI Da-yong, LIU Ji-ping, DAI Lan. Application of sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) in incendiary agent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 231–234.
- [22] 郝新红, 汪佩兰. 烟火药燃烧转爆轰研究[J]. 火工品, 1999(3): 16–21.
- HAO Xin-hong, WANG Pei-lan. Study of the DDT process of pyrotechnic compositions[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1999(3): 16–21.
- [23] 田春雷, 高俊国, 杜仕国, 等. 一种新型高能点火药的配方设计及性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 75–80.
- TIAN Chun-lei, GAO Jun-guo, DU Shi-guo, et al. Formulation design of a new ignition composition and its performances[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 75–80.
- [24] Kurt H S. Mechanism of the isothermal decomposition of potassium perchlorate[J]. *J Phys Chem*, 1960, 64(11): 1–11.
- [25] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992.
- WANG Jian-qi, WU Wen-hui, FENG Da-ming. An introduction to electron spectroscopy (XPS/XAES/UPS)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1992.
- [26] 文美兰. X射线光电子能谱的应用介绍[J]. 化工时刊, 2006, 20(8): 54–56.
- WEN Mei-lan. Introduction of X-ray photoelectron spectroscopy application[J]. *Chemical Industry Times*, 2006, 20(8): 54–56.
- [27] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 29(11): 1702–1706.
- [28] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [29] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1970, 2(3): 301–324.
- [30] XIE X, LI Y, LIU Z Q, et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods[J]. *Nature*, 2009, 458: 746–749.
- [31] HU R Z, YANG Z Q, LIANG Y J. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a single non-isothermal DSC curve[J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 123: 135–151.
- [32] Agrawal R K. A new equation for modeling nonisothermal kinetics[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1987, 34(1): 1495–1497.
- [33] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201: 68–69.
- [34] Šatava V, Šesták J J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method[J]. *Thermal Analysis*, 1975, 8(3): 477–489.
- [35] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2008.
- HU Rong-zu, GAO Sheng-li, Zhao Feng-qi, et al. Thermal analysis kinetics[M]. Second edition. Beijing: Science Press. 2008.
- [36] PANG W, FAN X, YI J, et al. Thermal behavior and non-isothermal decomposition reaction kinetics of NEPE propellant with ammonium dinitramide[J]. *Chin J Chem*, 2010, 28: 1–11.
- [37] 宋秀铎, 赵凤起, 刘子如, 等. 柠檬酸铋的热分解机理、非等温反应动力学及其对双基推进剂燃烧的催化作用[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 125–128.
- SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru, et al. Thermal decomposition mechanism, non-isothermal reaction kinetics of bismuth citrate and its catalytic effect on combustion of double-base propellant[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2006, 27(1): 125–128.
- [38] 李疏芬, 江治, 赵凤起, 等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解动力学的影响[J]. 化学物理学报, 2004, 17(5): 623–628.
- LI Shu-fen, JIANG Zhi, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004, 17(5): 623–628.
- [39] 胡荣祖, 马海霞, 严彪, 等. 从不同升温速率下的DSC曲线数据计算/确定含能材料放热分解反应 Arrhenius/非 Arrhenius 动力学参数的方法[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 180–193.
- HU Rong-zu, MA Hai-xia, YAN Biao, et al. A method of computing/determining the Arrhenius/non-Arrhenius kinetic parameters of the exothermic decomposition reaction of energetic materials from data of DSC curves at different heating rate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 180–193.

## Effect of Zirconium Powder on Thermal Decomposition of $\text{KClO}_4$

SUN Ya-lun<sup>1</sup>, LIU Lu<sup>1,2</sup>, REN Hui<sup>1</sup>, JIAO Qing-jie<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Shandong Institute for Product Quality Inspection, Department of Food, Jinan 250102, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of fine zirconium powder with diameter of 1  $\mu\text{m}$  on the reaction mechanism of  $\text{KClO}_4$  during thermal decomposition, TG/DTG and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis were applied to determine the thermal behavior of  $\text{KClO}_4$  and  $\text{Zr/KClO}_4(50:50)$ . The result of XPS shows that the addition of  $\text{KClO}_4$  promoted the reversible chemical reaction equilibrium of  $\text{KClO}_4$ . Linear regression was used to determine the kinetic triplet. The calculation result shows that the activation energy declined while the pre-exponential factor increased and the mechanism function shifted from  $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$  to  $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ , the critical temperature of thermal explosion declined from 587.7  $^\circ\text{C}$  to 516.9  $^\circ\text{C}$  for the first decomposition stage. As for the second one, the activation energy increased while the pre-exponential factor hardly changed and the mechanism function remains  $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ . Thus it can be inferred that zirconium accelerated the first thermal decomposition step of  $\text{KClO}_4$ , increased the number of active sites and made it easier to happen, but became inert substance since it was oxidized to  $\text{ZrO}_2$  and that was the reason of the increment of the activation energy and the invariant of the mechanism function.

**Key words:** thermal decomposition kinetics;  $\text{Zr/KClO}_4$  ignition charge; TG/DTG; mechanism function

**CLC number:** TJ55; O643

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.008