

# 火炸药及其相关物的热导率测定 ——小样品量的 DSC 测定法

孔扬辉 刘子如 吴承云 阴翠梅 郭喜梅

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘要** 在 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪的基础上, 附加一种自行设计、加工的热导率测量装置, 建立了快速测定小圆柱体试样热导率的方法和计算式。测定了 18 种火炸药及其相关物的热导率, 其偏差系数不大于 3.7%, 低于国际公认的 5%。其中四种物质的测量值与护热平板法 (GHP) 和微热量热计法 (MC) 的测量值进行比较, 结果吻合较好, 彼此相差不大于 3.6%。标准物质热导率实测值与标准值相符。同时, 研究了试样尺寸、均匀性和端面平行度等对热导率的影响。

**关键词** DSC 火炸药 热导率

**中图分类号** TQ560.7 O657.91

## 1 引言

热导率是火炸药及其相关物的重要热物性参数。美国试验和材料协会 (ASTM) 在 1968 年用护热平板法 (GHP) 首次测定炸药的热导率, 其后, 建立了相应的军事标准<sup>[1]</sup>。GHP 法需采用大样品尺寸 (100mm × 100mm × 10mm), 在测定含能材料的热导率时, 需要特别安全防护; 另外, 测量前需要较长的平衡时间, 在测量中需要较长的稳定时间, 因此实验周期过长。1979 年, 美国 Los Alamos 国家实验室建立了测定危险材料热导率的 DSC 法<sup>[2]</sup>。80 年代我国也相继建立了稳态法 (平板法)、准稳态法及激光脉冲法等测试方法, 而用 DSC 测定火炸药及其相关物的热导率至今未见报道。

DSC 法测定含能材料的热导率具有样品量较小、准确、安全、快速等优点, 该方法尤其适用于具有较低热导率的火炸药及其相关物的测定<sup>[3]</sup>, 我们在不改变原差示扫描量热仪的基础上, 自行设计、加工了一套与 Perkin-Elmer DSC-2C 仪相匹配的热导率附加装置, 建立了快速测定小圆柱体试样热导率的 DSC 法。

## 2 装置

图 1 为测定热导率的附加装置示意图。它主要由银导热衬垫、铜热传导杆、散热块、铝法兰和聚四氟乙烯屏蔽套等组成。铝法兰将附加装置与 DSC-2C 仪样品支架连接为一体, 恒温液体从超级恒温器向散热块中的凹形圆腔室循环流动, 控制散热块温度, DSC 样

品支架由原仪器温控台自动控温。

### 3 原理

对于分别放置在 DSC 样品支架上的两个长度各为  $L_1$  和  $L_2$ , 横截面积为  $A_1$  和  $A_2$  的均匀圆柱体试样, 为保持两圆柱体端面间有同一温度差  $\Delta T$  (即  $T_2 - T_1$ ), 稳态热流  $Q$  可由 Fourier<sup>[3,4]</sup> 方程 (1) 计算:

$$Q = \lambda \Delta T \left( \frac{A_1}{L_1} - \frac{A_2}{L_2} \right) \quad (1)$$

式中,  $\lambda$  为  $T_1 \sim T_2$  温度范围内的平均热导率。

维持这种温度差  $\Delta T$  所需的热流  $Q$  与 DSC 仪器在  $T_2$  和  $T_1$  温度下记录获得的稳定信号差  $\Delta H = H_2 - H_1$  成正比:

$$Q = K \Delta H \quad (2)$$

式中,  $K$  为仪器常数。

用热导率已知的标准物质标定仪器, 可确定仪器常数  $K$  为:

$$K = \frac{\lambda_0 \Delta T (A_1 L_2 - A_2 L_1)}{\Delta H L_1 L_2} \quad (3)$$

式中,  $\lambda_0$  为标准物质的热导率。

从 (1) 和 (2) 式, 可得:

$$\lambda = \frac{K \Delta H L_1 L_2}{\Delta T (A_1 L_2 - A_2 L_1)} \quad (4)$$

由仪器常数  $K$  和测定的  $\Delta H$  值, 用 (4) 式可计算出未知试样在  $T_1 \sim T_2$  温度范围内的平均热导率。

### 4 实验

#### 4.1 材料

a. 热导率标准物质: 有机玻璃 (PMMA, JBWY 49101, 其  $\lambda_0$  为  $0.220 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 与大多数火炸药材料的热导率相近)。

b. 火炸药及相关物见表 1。

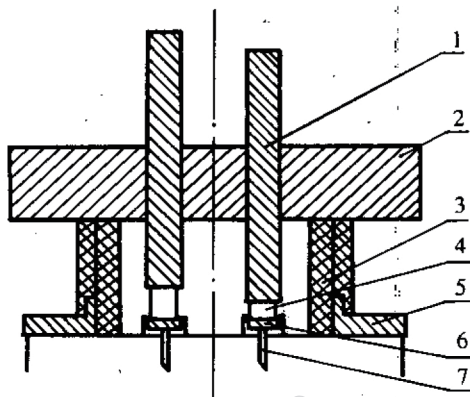


图 1 装置示意图

- 1—热传导杆; 2—散热块; 3—屏蔽套;  
4—试样; 5—铝法兰;  
6—导热衬垫; 7—样品支架。

Fig. 1 Schematic diagram of the device

- 1—Heat-conducting rod, 2—Radiation block,  
3—Shielding case, 4—Sample,  
5—Aluminum flange,  
6—Heat-conducting liner, 7—Sample holder.

表 1 火炸药和相关材料

Table 1 Some propellants and explosives and their related materials

类别	代号	组 分
炸药类	PETN	单质炸药
	Tetryl	单质炸药
	H1478	HMX/粘结剂-1/钝感剂
	H0478	HMX/粘结剂-1/钝感剂
	B 炸药	RDX/TNT/聚脲/MNI/地蜡
	R1465	RDX/粘结剂/钝感剂
	HDCA	HMX/CAB
	9012A	TATB/CAB
	9012-1B	9012A 外加 10% KNO <sub>3</sub> 处理
	9012-2B	9012A 外加 50% KNO <sub>3</sub> 处理
	NTO	单质炸药
	KNT0	NTO 的钾盐
	CuNTO	NTO 的铜盐
	火药类	2/1 樟
双铅 2		双基发射药
MXE-1-88		双基推进剂
MSD-1		双基推进剂
相关材料	SD13	三基发射药
	PTFE	聚四氟乙烯
	UP-1	不饱和聚酯包覆层
	PMMA	有机玻璃

## 4.2 试样制备

样品为直径约 6mm, 长度为 3~8mm 的圆柱体, 其端面光洁、平滑、无裂痕, 每种样品至少准备三组试样, 每组须有长、短两种长度。

## 4.3 仪器标定

按 DSC 仪器说明书先进行基线调试, 然后作温度和量热校准, 使得温度测定的标准差不大于 0.2K, 量热测定的误差不大于 2%。

将不同长度的一组有机玻璃试样, 分别置于 DSC 仪左、右样品支架中央, 试样上、下端面由恒温器和 DSC 仪温控台控制在相同温度  $T_1$ , 记录仪获得稳定信号  $H_1$ , 再由 DSC 仪将试样下端面温度上升至  $T_2$ , 获得另一稳定信号  $H_2$ , 其信号差  $\Delta H = H_2 - H_1$ 。为了消除 DSC 仪因左右样品支架几何形状、热传导性能等存在的差异, 将试样左右交换, 获得反向信号差。将  $\lambda_0$  和圆柱体的已知长度  $L$ 、横截面积  $A$ , 以及测定的  $\Delta H$ 、 $\Delta T$  代入(3)式, 计算 DSC 仪器在  $\Delta T$  温度区间的常数  $K$ 。至少测定三组, 取其平均值。

## 4.4 待测试样测定

待测试样按 4.3 相同方法获得稳定信号差, 由(4)式计算出待测试样在  $T_1 \sim T_2$  温度范围的热导率, 取左、右两次测定值  $\lambda_L$  和  $\lambda_R$  的平均值  $\bar{\lambda}$  作为试样的热导率。

## 5 结果与讨论

### 5.1 测定结果与标准值的比较

用 DSC 法测定标准物质(有机玻璃)热导率, 10 次测定结果的平均值和标准差分别为 0.220 和  $0.002 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由此可见实测值与标准值完全吻合。

### 5.2 DSC 法与其他方法测定结果的比较

由 DSC 法测定 SD13、NTO、H1478 和 B 炸药的  $\bar{\lambda}$ , 将其与 GHP 和 MC 法测定值( $\lambda_c$ )进行比较, 结果(表 2)表明, DSC 实测值与这两种方法测定值相差在 3.6% 以内。

表 2 本法实测  $\bar{\lambda}$  与 GHP、MC 法测定值  $\lambda_c$  的比较

Table 2 Comparison of thermal conductivity values  $\bar{\lambda}$  from DSC with  $\lambda_c$  from GHP and MC

试样	$\rho^{1)}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\bar{\lambda}$ / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\lambda_c$ / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$(\bar{\lambda} - \lambda_c)/\lambda_c$ /%
SD13	1.63	0.365	0.364 <sup>2)</sup>	+0.3
NTO	1.88	0.514	0.533 <sup>2)</sup>	-3.6
H1478	1.84	0.384	0.375 <sup>3)</sup>	+2.4
B 炸药	1.66	0.226	0.229 <sup>3)</sup>	-1.3

注: 1)  $\rho$  是试样密度。2) GHP 法测定值。3) MC 法测定值。

### 5.3 试样尺寸和测量精度

表 3 列出了不同尺寸试样热导率多次测定结果的平均值  $\bar{\lambda}$ 、标准差  $S$  和偏差系数  $S'$  (即标准差  $S$  与平均值  $\bar{\lambda}$  之比)。据文献报道<sup>[4,5]</sup>, 测量  $\lambda$  的国际公认  $S'$  为 5%。而本方法的  $S'$  不大于 3.7%, 当试样的直径约为 6mm、长度为 3~7.5mm 时, 试样尺寸对测定结果的影响不大。

表3 不同试样尺寸对测定结果的影响

Table 3 Influence of sample dimension on  $\lambda$ 

试样	试样尺寸		$\lambda$	S	S'
	L/mm	D/mm	$/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	/%
PETN	3.54 ~ 7.15	5.92 ~ 6.01	0.274	0.007	2.6
B炸药	3.68 ~ 7.39	6.01 ~ 6.16	0.226	0.006	2.7
R1465	3.13 ~ 7.27	5.95 ~ 6.01	0.246	0.009	3.7
9012A	3.11 ~ 6.96	6.00 ~ 6.04	0.412	0.013	3.2
UP-1	3.13 ~ 7.56	6.08 ~ 6.20	0.222	0.004	1.8
MXE-1-88	3.59 ~ 7.38	5.78 ~ 5.90	0.297	0.004	1.3

#### 5.4 试样孔隙度和端面平行度对 $\lambda$ 的影响

为了说明孔隙度对  $\lambda$  测定结果的影响,表4列出以 TATB/CAB 为基础,外加不同含量  $KNO_3$  处理后的 9012 系列试样的热导率测定值。实验证明 9012A 经  $KNO_3$  处理后,形成许多孔隙,它们的隔热效应降低了热导率。外加 50%  $KNO_3$  处理的 9012-2B,孔隙度大于外加 10%  $KNO_3$  处理的 9012-1B,其热导率测量值的顺序为 9012A > 9012-1B > 9012-2B。与此同时,表中还列出了不存在气孔的 MXE-1-88 试样和存有气孔的 MXE-1-88A 试样的  $\lambda$  实测值。结果表明试样内部气孔或孔隙将导致试样热传导性能变差, $\lambda$  值偏低,测定值的分散性也变大。为说明试样端面平行度对  $\lambda$  测定结果的影响,表中还分别列出了端面平行度好的 UP-1 试样与端面平行度差的 UP-1A 试样的实测  $\lambda$  值,结果表明端面平行度的差异也将导致测定值分散性变大。

表4 不同孔隙度和端面不平试样  $\lambda$  值的测定结果Table 4  $\lambda$  values of some samples with different porosity and unsmoothed end-faces

试样	$\lambda$	$S_c$	S'
	$/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	/%
9012A	0.412	0.013	3.2
9012-1B	0.356	0.052	14.6
9012-2B	0.274	0.016	5.8
UP-1	0.222	-	-
UP-1A	0.187	-	-
MXE-1-88	0.297	-	-
MXE-1-88A	0.245	-	-

#### 5.5 火炸药及其相关物热导率测定结果

表5给出了18种火炸药及其相关物在312~332K范围内热导率的实测值。

表5 火炸药及相关物 $\lambda$ 测定值  
Table 5 Experimental values of thermal conductivity of  
some propellants, explosives and related materials

试样	$\rho$	$\lambda_L$	$\lambda_R$	$\bar{\lambda}$
	$/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
PETN	1.63	0.272	0.274	0.273
Tetryl	1.64	0.175	0.175	0.175
H1478	1.84	0.385	0.383	0.384
H0478	1.75	0.400	0.406	0.403
B 炸药	1.66	0.226	0.227	0.226
R1465	1.78	0.242	0.250	0.246
HDCA	-	0.357	0.340	0.348
NTO	1.88	0.515	0.513	0.514
KNTO	1.69	0.368	0.364	0.366
CuNTO	1.94	0.353	0.356	0.354
2/1 樟	1.33	0.171	0.171	0.171
双铅 2	1.59	0.305	0.296	0.300
MXE-1-88	-	0.296	0.298	0.297
MSD-1	-	0.274	0.272	0.273
SD13	1.63	0.365	0.365	0.365
UP-1	-	0.221	0.222	0.222
PTFE	-	0.276	0.272	0.274
PMMA	-	0.220	0.221	0.220

## 6 结 论

6.1 在原 DSC 仪器的基础上,自行设计,加工了测量火炸药及其相关物热导率的附加装置,该装置性能稳定,能满足常规测量的要求。

6.2 建立了测定小圆柱体试样热导率的 DSC 法和计算式。试样尺寸小,易于加工,热平衡容易实现,实验周期短,操作安全,是测试火炸药等材料热导率的快速方法。

6.3 用热导率已知的标准物(有机玻璃)标定仪器,热导率的实测值与标准值相符。测量了 18 种火炸药及其相关物的热导率,其偏差系数仅为 3.7%,低于国际公认的 5%。其中几种物质的测量值与 GHP、MC 法的测定结果比较,相差不大于 3.6%。

6.4 试样内部质量与端面平行度的一致性及其与仪器样品支架和热传导杆之间接触良好是保证测量精确度的重要因素。

致谢:本工作部分样品由祝泽泉同志提供,在此特表谢意。



## 参 考 文 献

- 1 MIL-STD-1751
- 2 Baytos J F. Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-8034-MS, 1979.
- 3 Boddington T, Laye P, Tipping J, et al. Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos. Sweden, 1982.
- 4 Chiu J and Fair P G. *Thermochimica Acta*, 1979, 34: 267 ~ 273
- 5 Anderson D R and Acton R U. *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1970, 13: 764

## DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF PROPELLANTS EXPLOSIVES AND THEIR RELATED MATERIALS A METHOD OF DSC FOR SMALL SAMPLES

Kong Yanghui Liu Ziru Wu Chengyun Yin Cuimei Guo Ximei  
(*Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065*)

**ABSTRACT** A device for measuring thermal conductivity is designed and built by ourselves, which is attached to a Perkin-Elmer DSC-2C instrument. A method of determining thermal conductivity ( $\lambda$ ) of small cylindrical samples and its expression for calculating  $\lambda$  is established. The thermal conductivities of 18 propellants, explosives and the related materials are determined. The results show that the deviation is  $\leq 3.7\%$ , lower than the internationally accepted limit of 5%. The values obtained from the present method are consistent well with those from the Guarded Hot Plate and Microcalorimeter. The experimental data of the reference materials are in agreement with their standard values. Meanwhile the influences of the dimension, the homogeneity and the end-faces parallelism of the sample on its thermal conductivity are discussed.

**KEYWORDS** DSC, propellants and explosives, thermal conductivity.



**作者简介** 孔扬辉(Kong Yanghui), 副研究员, 1945年生, 1968年毕业于成都地质学院, 长期从事火炸药及其相关材料的热化学、热安定性和检测技术的研究及火炸药热物性标准物质的研制工作。曾获部级科技进步一、二、三等奖各一项, 在《*Thermochimica Acta*》、《*兵工学报*》等刊物和各种专业学术会议上发表论文 40 余篇。