

文章编号: 1006-9941(2000)02-0095-02

热处理对 B 炸药热分解的影响

何得昌, 徐军培

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 用 DSC 方法研究了不同热处理温度下 B 炸药的热分解。结果表明, 随热处理温度的升高, B 炸药热分解的表现活化能和起始分解温度逐渐降低。

关键词: 热分解; 活化能; B 炸药; 热处理

中图分类号: TQ560.1

文献标识码: A

1 引言

热处理对炸药性能的影响在炸药的应用中是很重要的^[1-3]。B 炸药是由 RDX 和 TNT 组成的混合炸药, 在其成型工艺中, 存在热处理问题。为了观察热处理后炸药的安定性是否发生变化, 我们用差热扫描量热仪测定了不同温度热处理后的 B 炸药的热分解表现动力学参数。

2 实验材料和条件

实验前, 将自制粒径为 18 ~ 40 目的 B 炸药在 332, 335, 341 和 347 K 温度下加热 59 d, 实验在 DSC-7 型热分析仪上进行。实验条件为: 升温速率, $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 样品质量分别为: 0.93, 1.09, 0.9, 0.98 mg; 气氛: N_2 , 流速 $30\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 实验结果和讨论

不同温度热处理后的 B 炸药热分解曲线如图 1 所示。从图 1 可知, B 炸药的热分解过程不象 RDX 那样^[4], 在分解放热峰前有一个大的熔化吸热峰, 这可能是由于 TNT 的熔化, 溶解了少量的 RDX, 随着温度的升高, RDX 的溶解量增大, 而溶解状态下的 RDX 首先分解, 从而没有出现 RDX 分解前的吸热峰; 随热处理温度的升高, B 炸药热分解的起始温度 (T_0)、Onset 温度 (T_c) 和峰温 (T_p) 逐渐降低, 造成这种现象的原因

可能是热处理期间, 炸药分子发生了部分分解, 生成了促使 B 炸药分解的活性物质。一般热处理温度愈高, B 炸药分子分解得愈多, 产生的活性物质愈多。热处理后, 这些活性物质在 B 炸药体系内存贮得愈多, 最终导致 T_0, T_c, T_p 值向低温方向移动及热分解的表现活化能 (E) 降低。利用普适积分方程法^[5]求得的动力学参数见表 1。

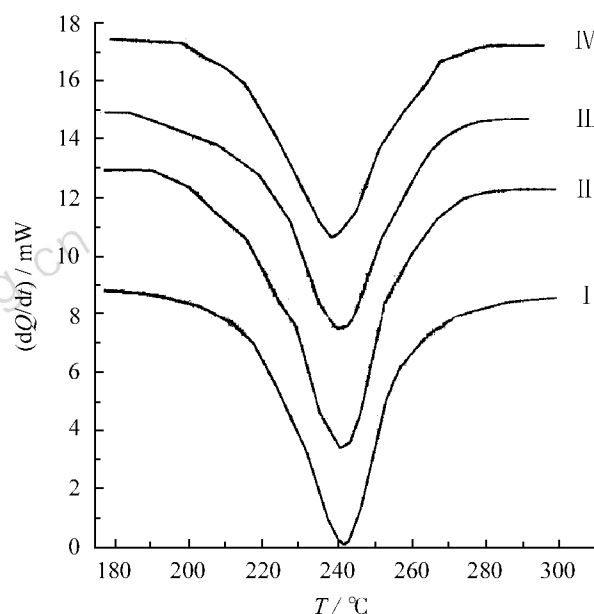


图 1 不同温度热处理后 B 炸药的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Comp. B at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ after treating at different temperature as below

I : 332 K ($T_0 = 191.16\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = 215.58\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 241.63\text{ }^{\circ}\text{C}$)

II : 335 K ($T_0 = 187.81\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = 213.78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 241.43\text{ }^{\circ}\text{C}$)

III : 341 K ($T_0 = 184.53\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = 211.83\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 240.08\text{ }^{\circ}\text{C}$)

IV : 347 K ($T_0 = 181.47\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = 210.62\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 238.87\text{ }^{\circ}\text{C}$)

收稿日期: 1999-12-10; 修回日期: 2000-02-21

作者简介: 何得昌 (1963 -), 男, 讲师, 从事混合炸药及应用研究, 发表论文十余篇。

表1 热处理温度对B炸药热分解动力学参数的影响

Table 1 Effects of thermal treatment temperature on thermal decomposition kinetic parameter of comp. B

热处理温度/K	$G(\alpha)^{1)} = -\ln(1-\alpha)$			$G(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$			$\alpha^4)$
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A^{2)}$	$r^{3)}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	
332	224.5	46.9	0.992	209.5	42.6	0.987	0.0090 ~ 0.6954
335	177.0	35.6	0.999	162.3	31.3	0.996	0.0050 ~ 0.7477
341	156.4	30.9	0.999	141.9	26.7	0.995	0.0103 ~ 0.6854
347	141.4	27.6	0.999	132.7	24.4	0.995	0.0055 ~ 0.7350

注: 1) $G(\alpha)$ 为热分解机理函数; 2) A 为指前因子, 单位为 s^{-1} ; 3) r 为相关系数; 4) α 为反应深度。

由表1可知,随着热处理温度的升高,炸药热分解的表观活化能和指前因子逐渐减小,这显示出热分解的表观活化能和指前因子的互补性。产生这种现象的原因可能是:随着热处理温度的升高,处于高位能态的炸药分子就会增加,从而使体系的分解活化能降低;热处理可使炸药分子中的部分化学键发生断裂而分解,产生活化中心,且随着热处理温度的升高,产生这种趋势的可能性就越大,活化中心存在的数目也愈多,这势必会降低热分解的表观活化能。热处理可使炸药分子发生异构化或基团迁移而改变炸药分子的对称性,使炸药分子的极性发生变化,而且,温度越高,发生异构化或基团迁移的可能性越大,存在的不对称分子数愈多,从而导致热分解活化能的降低。

从表1还可看出,炸药热分解的机理非常适合于一级反应。尽管在实验中通入了惰性气体,加快了某些气态活性物质脱离反应体系的速率,降低了其对反应机理的影响,以避免发生自催化反应。但是该反应机理对分数级反应也比较适合,说明反应过程中仍存在催化反应,因为在分数级反应中存在催化反应^[6],而一般情况下,反应均为整数级反应。这说明炸药的热分解过程是相当复杂的。

4 结论

B炸药的热分解活化能和起始分解温度随着热处理温度的升高而逐渐降低,因此在弹药的贮存、运输和使用过程中,要充分考虑温度对弹药热稳定性的影响,以免发生事故。

参考文献:

- [1] 徐更光. 炸药性能与应用[M]. 北京: 北京工业出版社, 1986.
- [2] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [4] Miles K K. Thermal decomposition of RDX [R]. AD 728582, 1972.
- [5] HU Rong-zu, YANG Zheng-quan, LIANG Yian-jun. 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]. Thermochim. Acta, 1988, 123: 135.
- [6] 吉林大学. 物理化学(下)[M]. 北京: 人民教育出版社, 1989.

Effect of Thermal Treatment on the Thermal Decomposition of Comp. B

HE De-chang, XU Jun-pei

(School of Mechanic and Electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The thermal decomposition of Comp. B after treating at different temperature was studied by DSC-7. The results show that the apparent activation energy and the onset temperature of the reaction are decreased with increase of treatment temperature.

Key words: thermal decomposition; activation energy; Comp. B; thermal treatment