

文章编号: 1006-9941(2008)01-0012-04

湿度对单基发射药热分解行为的影响

张人何¹, 路桂娥¹, 刘昆仑², 邓汉波³, 陈汉卿⁴

(1. 军械技术研究所三室, 河北 石家庄 05000; 2. 龙泉驿区 91 号信箱军代室, 四川 成都 610110;
3. 78666 部队业务处, 云南 昆明 652102; 4. 77100 部队军械装甲处, 重庆 400014)

摘要: 在单基发射药装入玻璃试管密封和非密封的条件下, 用微量热法研究了不同湿度单基发射药的热分解行为。实验结果表明, 相同湿度(RH), 密封条件下单基发射药开始加速分解温度(T_0)大于非密封条件下的 T_0 。密封条件下单基发射药最大分解速率温度(T_{p2})随着 RH 增加明显减小, 但是密封条件下的 T_{p2} 无明显变化。密闭条件下单基发射药分解反应的进程和反应的加速程度远大于非密封条件下。

关键词: 物理化学; 单基发射药; 热分解; 相对湿度
中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

发射药在长期贮存过程中, 缓慢地自行分解, 生成气体, 产生热量。如果气体产物和热量没有即时排出, 便会加速发射药的分解。影响发射药分解的原因主要是温度和湿度^[1-2]。温度升高, 发射药的分解速度显著增加, 水分则与发射药发生水解, 湿度增加, 发射药与水分接触更充分, 水解速度加快, 水分与发射药分解产物生成硝酸或亚硝酸, 加快分解速度^[3-4]。温度对发射药热分解的影响已进行了较多研究, 但湿度对发射药热分解的影响研究甚少, 也未见发射药湿度对反应热影响的理论计算公式。本工作采用微量热法初步研究了湿度对单基发射药的热分解的影响。

2 实验

2.1 样品与设备

粉状和粒状 9/7 单基发射药。RD496-III 型微量热仪、恒温设备、酒精喷灯, 玻璃试管等。将粒状发射药置于 55 °C 恒温箱中干燥 2 h, 取部分干燥后湿度为 2% 的发射药分别置于装有不同饱和溶液的密闭容器顶部(饱和溶液在 20 °C 时可保持相对稳定的相对湿度: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 32.3%; NaHSO_4 , 52%; NaNO_2 , 66%; NH_4Cl , 79.5%; KBr , 84%; NaBrO_3 , 92%), 经过六个月后发射药具有不同的相对湿度, 经测量 20 mg 不同湿度处理的单基发射药所含水份质量见表 1。

表 1 20 mg 不同湿度处理的单基发射药所含水份质量数据
Table 1 Water mass in 20 mg single-base propellant treated under different RH

RH/%	2	32.3	52	66	79.5	84	92
m/mg	0	0.203925	0.232835	0.259087	0.272035	0.293219	0.367731

Note: RH is relative humidity.

2.2 实验方法

实验样品装入玻璃试管后非密封的实验。将 20 mg 单基发射药装入玻璃试管非密封, 在升温速率为 $5\text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下, 用微量热法进行热过程测量, 记录发射药放热分解反应的热流曲线。

实验样品装入玻璃试管后密封的实验。将 20 mg 单基发射药装入体积为 0.8 mL 玻璃试管, 用酒精喷灯将玻璃试管密死, 用微量热法对发射药进行热过程测量, 在升温速率为 $5\text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下, 记录发射药放热分解反应的热流曲线。

3 结果与讨论

在非密封条件下, 实测了湿度 2% 粉状与粒状发射药的开始加速分解的温度(T_0), 结果如表 2 所示。

表 2 2% 湿度的粉状和粒状单基发射药的 T_0 值
Table 2 T_0 of powder and grain single-base propellants with RH = 2%

RH/%	sample state	$T_0/^\circ\text{C}$
2	powder	135.97
2	grain	138.83

Note: T_0 , temperature of initial accelerating decomposition.

从表 2 可以看出, 粉状与粒状样品的值存在差异, 说明样品的形状对实验结果有一定影响。考虑到单基发射

收稿日期: 2007-08-06; 修回日期: 2007-10-08

作者简介: 张人何(1981-), 男, 硕士, 主要从事普通化学和烟火技术研究。e-mail: zhangrenhe62@163.com

药粒状贮存,本研究选择粒状单基发射药作实验试样。

非密封条件下,不同湿度单基发射药放热分解的热流曲线示于图 1,相关特征数据见表 3。

密封条件下,不同湿度单基发射药放热分解的热流曲线见图 2,相关数据见表 4。不同湿度单基发射药分解反应的总放热量见表 5。

分析图 1~2 曲线和表 3~5 数据,可见:

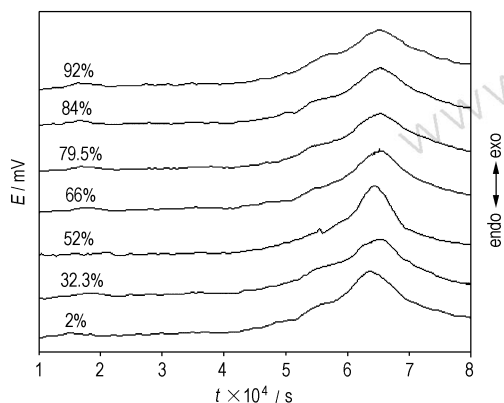


图 1 非密封和 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 升温速率条件下经 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和不同湿度处理的单基发射药的热流曲线

Fig.1 Heat flow curves of single-base propellant treated under conditions of different RH and $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ under the open condition

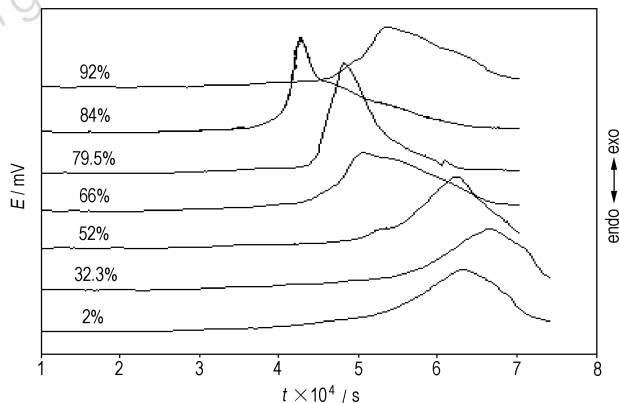


图 2 密封和 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 升温速率条件下经 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和不同湿度处理的单基发射药的热流曲线

Fig.2 Heat flow curves of single-base propellant treated under conditions of different RH and $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ under the sealed condition

表 3 非密封和 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 升温速率经 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和不同湿度处理的单基发射药的热流曲线的特征数据

Table 3 Characteristic data for heat flow curves of single-base propellant treated under conditions of different RH and $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ under the open condition

RH/%	m/mg	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{P1}/^\circ\text{C}$	$P_1 \times 10^{-2}/\text{W/g}$	$T_{P2}/^\circ\text{C}$	$P_{\max} \times 10^{-2}/\text{W/g}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
2	20.28	138.19	158.19	13.475	169.92	271.10	31.73
32.3	20.43	137.50	156.40	11.533	169.51	228.18	32.01
52	20.26	136.98	-	-	168.73	287.02	31.75
66	20.66	136.11	155.83	8.422	169.78	240.51	33.67
79.5	20.46	135.78	157.01	9.971	169.74	235.43	33.96
84	20.26	135.47	155.13	10.538	170.23	246.10	34.76
92	20.22	136.94	158.29	13.242	169.76	241.25	32.82

Note: m , mass of the sample; T_0 , initial accelerating decomposition temperature; T_{P1} , shoulder peak temperature; P_1 , decomposition rate corresponding to T_{P1} ; T_{P2} , temperature corresponding to maximum decomposition rate; P_{\max} , maximum decomposition rate; $\Delta T = T_{P2} - T_0$.

表 4 密封和 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 升温速率经 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和不同湿度处理的单基发射药的热流曲线的特征数据

Table 4 Characteristic data for heat flow curves of single-base propellant treated under conditions of different RH and $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ under the sealed condition

RH/%	m/mg	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{P1}/^\circ\text{C}$	$P_1 \times 10^{-2}/\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{P2}/^\circ\text{C}$	$P_{\max} \times 10^{-2}/\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
2	20.23	145.94	161.31	3.539	169.73	452.39	23.79
32.3	20.24	143.96	157.27	6.769	167.70	466.21	23.74
52	20.45	140.03	-	-	162.90	538.44	22.87
66	20.50	137.73	150.71	5.746	156.46	447.32	18.73
79.5	20.45	136.71	151.88	5.873	155.34	842.74	16.63
84	20.13	138.97	146.91	3.403	154.23	742.28	15.26
92	20.22	142.63	152.98	4.471	158.73	463.80	16.1

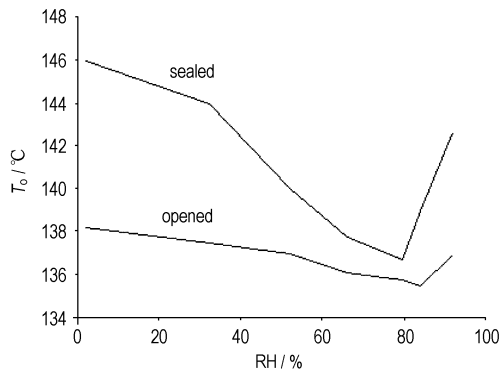
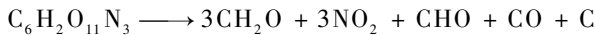
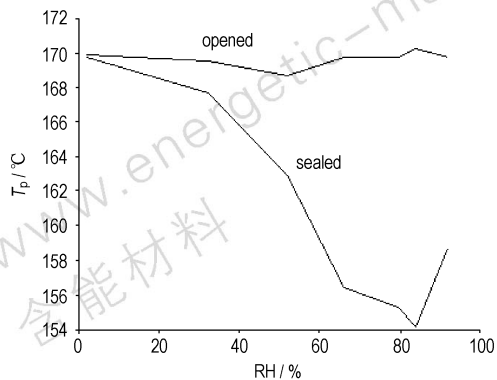
表5 不同湿度单基发射药放热分解反应的总放热量 Q_{total} Table 5 Total exothermic quantities (Q_{total}) of the decomposition reaction of single-base propellant ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)

RH/%	2	32.3	52	66	79.5	84	92
value of Q_{total} under the open condition	60.26	61.21	62.77	59.16	57.33	58.02	60.54
value of Q_{total} under the sealed condition	58.98	59.41	64.42	63.59	62.04	62.31	64.35

(2) 随着湿度的增加,密封条件下试样的 T_{p2} 明显减小,而非密封试样的 T_{p2} 则无明显变化,如图4 RH- T_{p2} 关系曲线所示。热分解生成物没有即时排出,试管中水和生成物结合生成酸,起催化作用,这与压力迅速增大,加速单基发射药分解,使 T_{p2} 减小有关,与非密封条件下,水蒸气和生成气体易泄漏,催化作用不明显有关。

(3) 密封条件下试样的 ΔT 值小于非密封条件下试样的 ΔT 值,说明密闭条件下单基发射药开始加速分解反应后的反应进程和反应加速程度远大于不密闭的情况。

(4) 单基发射药的主要能量成分是硝化棉(占总重量的94%~96%),硝化棉热分解的总反应为:

图3 不同试样状态相对湿度对 T_0 的影响Fig. 3 Effect of RH on the values of T_0 under different sample states图4 不同试样状态相对湿度对 T_{p2} 的影响Fig. 4 Effect of RH on the values of T_{p2} under different sample states

20 mg 单基发射药的气体理论生成量为 12.07 mL,量热池的体积为: 12.2 mL。对于玻璃试管密封与非密封实验,反应结束后,根据气体平衡方程

$$(p_0 V_0)/T_0 = (p_1 V_1)/T_1$$

反应结束后,在标准条件下,密封条件下玻璃试管中压力 $p_m = (12.07 + 0.8)/0.8 = 1.60875 \text{ MPa}$,非密封条件下量热池中压力 $p_b = (12.07 + 12.2)/12.2 = 0.19893 \text{ MPa}$,则 $p_m : p_b = 8.087 : 1 \approx 8 : 1$,使密封条件下凝聚相中有更多催化物质,分解反应更快进行。

(5) 单基发射药热分解放出的热量约为 $61.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,引起 Q_{total} 差异的主要原因包括: 贮存环境的影响(发射药在贮存在不同的湿度条件下,发生缓慢的热分解,失去不同的热量),以及实验操作误差、仪器本身的误差以及记录系统误差。

4 结论

(1) 粉状与粒状单基发射药对开始加速分解温度有一定影响。

(2) 相同湿度条件下,密封条件下单基发射药开始加速分解的温度明显大于非密封条件下的。

(3) 密封条件下单基发射药随 RH 增加明显减小,但是非密封条件下的无明显变化。

(4) 密闭条件下单基发射药的反应进程和反应的加速程度远大于不密闭条件下的。

参考文献:

- [1] 路桂娥,江劲勇,陈明华,等. 发射药的热自燃实验研究[J]. 火炸药学报,2000,23(3): 48-49.
LU Gui-e, JIANG Jin-yong, CHEN Ming-hua, et al. Study on the thermal self-ignition tests of gun propellants[J]. *Chin J Explosives and Propellants*, 2000, 23(3): 48-49.
- [2] 陈明华,江劲勇,路桂娥,等. 湿度对发射药热自燃的影响[J]. 火炸药学报,2000,23(3): 45-47.
CHEN Ming-hua, JIANG Jin-yong, LU Gui-e, et al. Influence of humidity on the thermal self-ignition of propellants [J]. *Chin J Explosives and Propellants*, 2000, 23(3): 45-47.
- [3] 周起槐,任务正. 火药物理化学性能[M]. 北京: 国防工业出版社,1983.
- [4] 发射药物化分析编写组. 发射药物化分析[M]. 北京: 国防工业出版社,1983.

Influence of Humidity on Thermal Decomposition Behavior of Single-base Propellant

ZHANG Ren-he¹, LU Gui-e¹, LIU Kun-lun², DENG Han-bo³, CHEN Han-qing⁴

(1. The Third Department of Ordnance Engineering Institute, Shijiazhuang 050000, China;

2. Longquanyi District 91 Letter-box Army Represent Department, Chengdu 610110, China;

3. Business Agencies of 78666 Force, Kunming 652102, China;

4. Ordnance Armored Agencies of 77100 Force, Chongqing 400014, China)

Abstract: The thermal decomposition behaviors of single-base propellants stored with different humidity were studied by using microcalorimetry with sealed and open glass test-tube. The experimental results show that under the same humidity condition, the temperature of initial accelerating thermal decomposition of single-base propellant under the sealed condition, T_0 , is larger than that under the open condition. The temperature corresponding to maximum decomposition rate of single-base propellant under the sealed condition, T_{p2} , reduces obviously with humidity increasing, but that under the open condition does not. The process and reaction accelerating extent of the decomposition reaction of single-base propellant under the sealed condition are greater than those under the open condition.

Key words: physical chemistry; single-base propellant; thermal decomposition; relative humidity

(上接 11 页)

Acknowledgments

We greatly acknowledge the Nature Science Foundations of China (NSFC 20471008) and our university basic research foundations (BIT-UBF-200302B01) for their financial supports on this work.

References:

- [1] Sun C N, Qiao X J, Zhang T L. Determination of specific heat capacity of energetic compounds by DSC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 181 - 183.
- [2] Wang S X, Tan Z C, Di Y Y. Heat capacity and thermodynamic properties of 2, 4-dichlorobenzaldehyde ($C_7H_4Cl_2O$) [J]. *J Chem Thermodyn*, 2004, 36: 393 - 399.
- [3] Zhang J B, Tan Z C, Meng S H. Heat capacity and thermal decomposition of dicyandiamide [J]. *Thermochim Acta*, 1997, 307: 11 - 15.
- [4] Tetsushi M, Shinsuke Y, Ken K. Heat capacity measurement of $BaUO_3$ [J]. *J Alloys Compd*, 2001, 322: 77 - 81.
- [5] M J O'Neill. Measurement of specific heat functions by differential scanning calorimetry [J]. *Anal Chem*, 1966, 38: 1331 - 1336.
- [6] Yin C M, Liu Z R, Wang C Y. Determination of heat capacity of explosives and related materials by DSC [C] // 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives, Beijing. 1991. 515 - 521.
- [7] Chen H Y, Zhang T L, Zhang J G. Preparation and molecular structure of (SCN)(TNPG) · 2H₂O [J]. *Chin J Struct Chem*, 2005, 24: 973 - 979.
- [8] Wolff J J, Nelsen S F, Powell D R. Structure of tri(donor)-tri(acceptor)-substituted benzenes. 2. Potassium salts of trinitrophenol [J]. *Chem Ber*, 1991, 124: 1727 - 1731.
- [9] Chen H Y, Zhang T L, Zhang J G. Crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties of $[Na(H_2TNPG)(H_2O)_2]_n$ [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 129: 31 - 36.
- [10] Hu S Q, Zhang S M. Determination of the continuous heat capacity of polypropylene heat isolating material [J]. *Chem Propell & Polymer Mater*, 2005, 3: 35 - 37.
- [11] J A DEAN Ed. Lange's Handbook of Chemistry [M]. New York, 1991.

三硝基均苯三酚钾盐的热力学研究

李玲慧, 张同来, 张建国, 孙翠娜

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 用差示扫描量热法(DSC)测定了含能材料 2,4,6-三硝基-1,3,5-苯三酚一取代(K_1 TNPG), 二取代(K_2 TNPG)及三取代钾盐(K_3 TNPG)定压下的连续比热容, 计算了在 50 ~ 100 °C 温度范围内每间隔 5 °C 的焓差值和熵变值。用最小二乘法进行数据处理, 得出的比热容(C_p)与温度(T)的关系为: $C_p = a + bT + cT^2$, K_1 TNPG, K_2 TNPG and K_3 TNPG 的线性相关系数分别为 0.987, 0.999 和 0.993。

关键词: 分析化学; 比热容; 三硝基均苯三酚; 钾盐; 差示扫描量热法

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A