

文章编号: 1006-9941(2008)05-0490-04

## 三基发射药 M32 和 SD 的热安全性

赵风起, 胡荣祖, 高红旭

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 借助不同升温速率( $\beta$ )下,三基发射药 M32 和 SD 的非等温 DSC 曲线的 onset 温度( $T_e$ )和最大峰温( $T_p$ ),利用 Kissinger 法和 Ozawa 法求得的热分解反应活化能( $E_k$  和  $E_o$ )和指前因子( $A_k$ ),标准方法 GJB 772A-97-406.1, 401.2 和 409.1 确定的比热容( $C_p$ )、密度( $\rho$ )和热导率( $\lambda$ ),以及分解热( $Q_d$ ,取爆热之半)数据,由 Zhang-Hu-Xie-Li 公式、Smith 方程和 Wang-Du 公式求得了三基发射药 M32 和 SD 在  $\beta \rightarrow 0$  时的  $T_e$  和  $T_p$  值( $T_{e0}$  和  $T_{p0}$ )、热点火温度( $T_{TIT}$ )、绝热至爆时间( $t_{Tlad}$ )、半径为 0.05 m 的圆柱和球状三基发射药 M32 和 SD 装药被 373 K 环境包围的热感度概率密度函数  $S(T)$  与温度( $T$ )的关系曲线、 $S(T) \sim T$  曲线峰值温度( $T_{S(T)max}$ )及热安全度( $S_d$ )和热爆炸临界环境温度( $T_{acr}$ )。结果表明,三基发射药 SD 的热安全性优于 M32,绝热分解至爆炸的加速趋势为:后者小于前者。

**关键词:** 物理化学;三基发射药;热安全性;自加速分解温度;热点火温度;绝热至爆时间;安全度;热爆炸临界环境温度;热爆炸概率

中图分类号: TJ55; O642

文献标识码: A

### 1 引言

自加速分解温度(self-accelerating decomposition temperature,  $T_{SADT}$ )、热点火温度(thermal ignition temperature,  $T_{TIT}$ )、绝热至爆时间(adiabatic time-to-explosion,  $t_{Tlad}$ )、安全度(safety degree,  $S_d$ )、热爆炸临界环境温度(critical thermal explosion ambient temperature,  $T_{acr}$ )和热爆炸概率(thermal explosion probability,  $P_{TE}$ )是评价含能材料热安全性的 6 个重要指标,深入了解并得到  $T_{SADT}$ 、 $T_{TIT}$ 、 $t_{Tlad}$ 、 $S_d$ 、 $T_{acr}$  和  $P_{TE}$  值,对考察含能材料热分解过渡到热自燃(热爆炸)的现象、机制和过程有重要意义。在表达、估算这 6 个参数方面,胡荣祖<sup>[1]</sup>、张同来<sup>[2]</sup>、谢怡<sup>[3]</sup>等人导出了  $T_{TIT}$  值的估算式,提出并完善了估算  $T_{SADT}$  和  $T_{TIT}$  的数值方法<sup>[4]</sup>。Smith<sup>[5]</sup>提出了估算  $t_{Tlad}$  的近似解。王鹏和杜志明<sup>[6-7]</sup>依据 Frank-Kamenetskii 公式提出了估算  $T_{acr}$  的数值方法,导出了  $S_d$  和  $P_{TE}$  的估算式。高红旭等人<sup>[8]</sup>评估了 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑的热安全性。本工作作为我们系列研究工作的一部分,报道三基发射药 M32 和 SD 的这 6 个参数,并分析比较了它们的安全性。

### 2 方法

以差示扫描量热仪(DSC)和微热量计在等速升温

速率( $\beta$ )条件下试样放热分解热流曲线前缘上斜率最大点的切线与外延基线的交点对应的温度(onset 温度,  $T_e$ ),定为试样的分解温度,以  $\beta \rightarrow 0$  的  $T_e$  值 [ $T_{e0}$ , 由方程(1)算得],视为试样的自加速分解温度( $T_{SADT}$ )。将 Ozawa 公式求得的表观活化能( $E_{e0}$ )和  $T_{e0}$ ,代入 Zhang-Hu-Xie-Li 热点火温度计算式[方程(2)],得试样的热点火温度( $T_{TIT}$ )。以爆热之半定为试样的分解热  $Q_d$ 。将 Kissinger 法处理热流曲线确定的动力学参数 [ $E_k$  和  $A_k$ ],GJB772A-97 方法 406.1、405.1、409.2 确定的试样比热容  $C_p$  和导热率  $\lambda$ ,代入绝热至爆时间计算式[方程(3)和(4)],得试样的绝热至爆时间( $t_{Tlad}$ ),代入热爆炸临界环境温度式[方程(5)],王鹏-杜志明热安全度式[方程(6)~(10)]和热爆炸概率式[方程(11)],得试样的热爆炸临界环境温度( $T_{acr}$ )、安全度( $S_d$ )和热爆炸概率( $P_{TE}$ )。

计算  $T_{SADT}$ 、 $T_{TIT}$ 、 $t_{Tlad}$ 、 $T_{acr}$ 、 $S_d$  和  $P_{TE}$  值的流程及所用方程(1)~(11),如图 1 所示。

### 3 实验细则

#### 3.1 材料

实验用三基发射药 M32[硝化棉 45%、硝化甘油 23%、1-1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑一水合物 30%、助剂 5%(其中 3% 为外加金属粉)],由 204 所制备。三基发射药 SD(硝化棉 32%、硝化甘油 23%、硝基胍 40%、添加剂 5%),由 475 厂提供。

收稿日期: 2008-07-14; 修回日期: 2008-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(20573098)

作者简介: 赵风起(1963-),男,研究员,从事含能材料的热化学、热分析及燃烧性能研究。e-mail: npecc@163.com

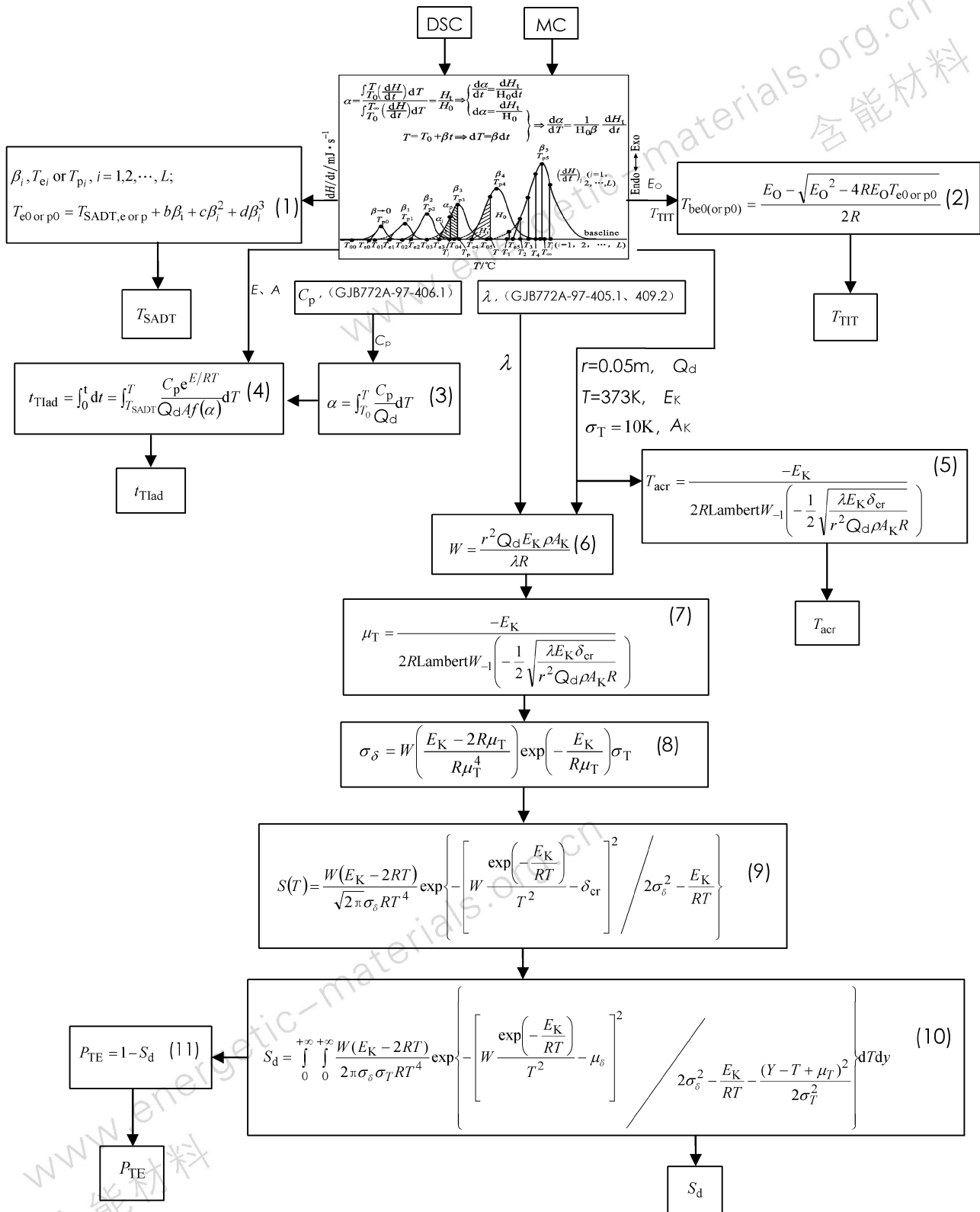


图 1 计算  $T_{\text{SADT}}, T_{\text{TTT}}, T_{\text{Tlad}}, T_{\text{acr}}, S_d$  和  $P_{\text{TE}}$  值的流程框图

Fig. 1 Block diagram of the process of computing the values of  $T_{\text{SADT}}, T_{\text{TTT}}, T_{\text{Tlad}}, T_{\text{acr}}, S_d$  and  $P_{\text{TE}}$

3.2 实验条件

DSC 实验在上海天平仪器厂制造的 CDR-1 型差动扫描量热计上完成。用镍铬-镍硅热电偶,在静态空气和升温速率 0.5,1,2,5,10,20 K · min<sup>-1</sup> 条件下操作。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比物,试样量在(2 ± 0.1) mg 范围内变化,灵敏度和走纸速率分别为 41.84 mJ · s<sup>-1</sup>, 20 mm · min<sup>-1</sup>。升温速率 β 按照 50 °C 到反应终止温度范围内实际的升温速率计算。同一实验条件下所得 DSC 曲线有较好的重复性。比热容按照 GJB 772A - 97 方法 406.1《比热容、热导率和热扩散率 微热量法》进行测定<sup>[9]</sup>。热导率按照 GJB 772A - 97 方法 409.1《热导率 护热板法》进行测定<sup>[10]</sup>。密度按照 GJB 772A 方法 401.2《药柱(块)密度 液体静力称量法》进行测定<sup>[11]</sup>。

4 结果与讨论

表 1 列出了实测原始数据: β<sub>i</sub>, T<sub>ei</sub>, T<sub>pi</sub> (i = 1, 2,

..., 6), Q<sub>d</sub>, C<sub>p</sub>, λ 和 ρ。表 2 和表 3 列出了按图 1 所示流程计算得到的 T<sub>SADT</sub>、T<sub>TIT</sub>、t<sub>Tlad</sub>、T<sub>S(T)max</sub>、S<sub>d</sub>、T<sub>acr</sub> 和 P<sub>TE</sub> 值。构筑的无限长圆柱和球状三基发射药 M32 和 SD 的 S(T) ~ T 关系曲线示于图 2 和图 3 中。

表 1 三基发射药 M32 和 SD 的实验数据

Table 1 The experimental data for tri-base gun propellants M32 and SD

EMs ID	initial data							
	β <sup>1)</sup> /K · min <sup>-1</sup>	T <sub>e</sub> /K	T <sub>e</sub> <sup>1)</sup> /K	Q <sub>d</sub> /J · g <sup>-1</sup>	Q <sub>d</sub> /J · kg <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> /J · g <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	λ /W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	ρ /kg · m <sup>-3</sup>
M32	0.5260	431	448	1757	1.757 × 10 <sup>6</sup>	1.453	0.358	1.61 × 10 <sup>3</sup>
	1.100	435	452					
	2.000	443	460					
	5.333	451	468					
	10.63	456	473					
	19.86	467	484					
SD	1.111	438	458	1600	1.60 × 10 <sup>6</sup>	1.445	0.365	1.66 × 10 <sup>3</sup>
	2.000	441	461					
	5.455	452	472					
	11.00	456	476					
	22.31	463	483					

Note: 1) Cited from Reference [12].

表 2 三基发射药 M32 和 SD 的 T<sub>e0</sub>、T<sub>p0</sub>、E<sub>Oe</sub>、E<sub>Op</sub>、E<sub>K</sub>、lgA、T<sub>TIT</sub> 和 t<sub>Tlad</sub> 计算值

Table 2 The calculated values of T<sub>e0</sub>, T<sub>p0</sub>, E<sub>Oe</sub>, E<sub>Op</sub>, E<sub>K</sub>, lgA, T<sub>TIT</sub> and t<sub>Tlad</sub> for tri-base gun propellants M32 and SD

EMs ID	calculated values <sup>1)</sup>									
	T <sub>e0</sub> = T <sub>SADT</sub> /K	T <sub>p0</sub> /K	E <sub>Oe</sub> /kJ · mol <sup>-1</sup>	E <sub>Op</sub> /kJ · mol <sup>-1</sup>	E <sub>K</sub> /kJ · mol <sup>-1</sup>	lg(A/s <sup>-1</sup> )	T <sub>TIT</sub> /K	t <sub>Tlad,j(α) = (1-α)n/s</sub>		
								n=0	n=1	n=2
M32	424.2	441.42	174.46	174.6	175.8	17.5	451.11	97.3	99.5	101.7
SD	431.6	451.83	186.64	203.7	206.4	20.9	460.48	82.0	84.2	86.4

Note: 1) E: apparent activation energy; A: pre-exponential constant; subscript K, data obtained by Kissinger's method<sup>[13]</sup>; subscript O: data obtained by Qzawa's method<sup>[14]</sup>.

表 3 三基发射药 M32 和 SD 的 T<sub>S(T)max</sub>、S<sub>d</sub>、T<sub>acr</sub> 和 P<sub>TE</sub> 计算值

Table 3 The calculated values of T<sub>S(T)max</sub>, S<sub>d</sub>, T<sub>acr</sub> and P<sub>TE</sub> for tri-base gun propellants M32 and SD

EMs ID	infinite cylinder				sphere			
	T <sub>S(T)max</sub> /K	S <sub>d</sub> /%	T <sub>acr</sub> /K	P <sub>TE</sub> /%	T <sub>S(T)max</sub> /K	S <sub>d</sub> /%	T <sub>acr</sub> /K	P <sub>TE</sub> /%
M32	393.3	69.90	388.4	30.1	397.1	73.08	392.2	26.9
SD	403.4	73.22	398.5	26.8	406.8	74.12	401.9	25.9

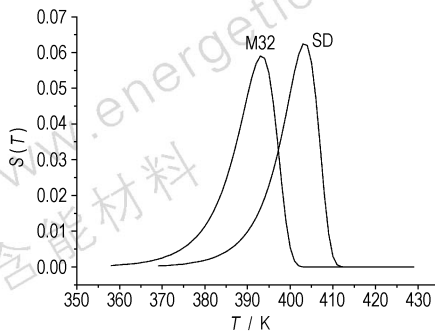


图 2 无限长圆柱状三基药 M32 和 SD 的 S(T) ~ T 关系曲线  
Fig. 2 The S(T) vs T relation curves for infinite cylindrical tri-base gun propellants M32 and SD

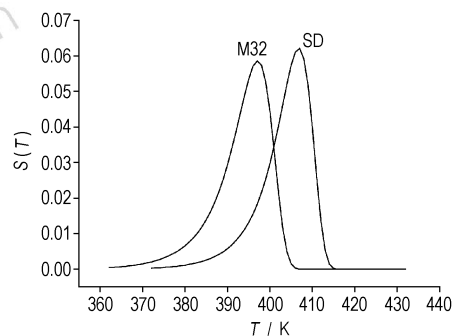


图 3 球状三基药 M32 和 SD 的 S(T) ~ T 关系曲线  
Fig. 3 The S(T) vs T relation curves for spheroidic tri-base gun propellants M32 and SD

由此可见:

(1) 相同实验条件下, T<sub>SADT,SD</sub> > T<sub>SADT,M32</sub> 与 T<sub>TIT,SD</sub> > T<sub>TIT,M32</sub> 的事实表明,对热抵抗能力: 三基发射药 SD 优于 M32。

(2) 相同实验条件下, T<sub>S(T)max,SD</sub> > T<sub>S(T)max,M32</sub>,

$T_{\text{acr,SD}} > T_{\text{acr,M32}}, P_{\text{TE,SD}} < P_{\text{TE,M32}}$  的事实表明,三基发射药 SD 的热感度小于 M32。

(3) 相同实验条件下,  $t_{\text{Tlad,SD}} < t_{\text{Tlad,M32}}$  的事实表明,三基发射药 SD 比 M32 更易从热分解转向热爆炸。

(4) 相同实验条件下,  $T_{S(T)\text{max,sphere}} > T_{S(T)\text{max,infinite cylinder}}, S_{\text{d,sphere}} > S_{\text{d,infinite cylinder}}, T_{\text{acr,sphere}} > T_{\text{acr,infinite cylinder}}, P_{\text{TE,sphere}} < P_{\text{TE,infinite cylinder}}$  的事实佐证:相同直径条件下,球状装药确实比圆柱装药安全。

(5) 三基发射药 SD 和 M32 的  $S(T) \sim T$  关系在很大程度上呈似正态分布。

#### 参考文献:

- [1] 胡荣祖,杨正权,梁燕军,等. 线性升温条件下炸药热爆炸临界温度的数值解[J]. 爆炸与冲击,1987,7(4): 348-351.  
HU Rong-zu, YANG Zheng-quan, LIANG Yan-jun, et al. Numerical solution of the critical temperature of thermal explosion of explosive under linearly increasing temperature conditions[J]. *Explosion and Shock Waves*, 1987, 7(4): 348-351.
- [2] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, XIE Yi, et al. The estimation of critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Thermochim Acta*, 1994, 244: 171-176.
- [3] XIE Yi, HU Rong-zu, YANG Chao-qing, et al. Studies on the critical temperature of thermal explosion for 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) and its salts[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 298-302.
- [4] 胡荣祖,孙莉霞,吴善祥,等. GJB 772A-97 方法 505.1, 自发热温度差热分析和差示扫描量热法[S]. 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [5] Smith L C. An approximate solution of the adiabatic explosion problem[J]. *Thermochim Acta*, 1975, 13: 1-6.
- [6] 王鹏. 化学放热系统热安全性和点火可靠性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2008.  
WANG Peng. Study on thermal safety and ignition reliability of exothermic system[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [7] 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. Study on probability distribution of thermal sensitivity of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 633-636.
- [8] 高红旭,赵风起,胡荣祖,等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的比热容、热力学性质、绝热至爆时间及热感度概率密度分布[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(5): 981-986.  
GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, et al. Specific heat capacity, thermodynamic properties, adiabatic time-to-explosion and sensitivity probability density distribution of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF)[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2008, 29(5): 981-986.
- [9] 胡荣祖,谢怡. GJB 772A-97 方法 406.1, 比热容、热导率和热扩散率微热量热法[S]. 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [10] 郑樟鸿,梁莲芳,黄延明. GJB 772A-97 方法 409.1, 热导率护热板法[S]. 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [11] 范勤锡,王效斌. GJB 772A-97 方法 401.2, 药柱(块)密度液体静力称量法[S]. 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [12] 董海山,胡荣祖,姚朴,等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [14] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(1): 1881-1886.

## Thermal Safety of Tri-base Gun Propellants M32 and SD

ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, GAO Hong-xu

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** With the help of the onset temperature ( $T_c$ ) and maximum peak temperature ( $T_p$ ) from the non-isothermal DSC curves of tri-base gun propellants M32 and SD at different heating rates ( $\beta$ ), the thermal decomposition activation energy ( $E_k$  and  $E_o$ ) and pre-exponential constant ( $A_k$ ) obtained by Kissinger's method and Ozawa's method, the values of specific heat capacity ( $C_p$ ), density ( $\rho$ ) and thermal conductivity ( $\lambda$ ) obtained by the specifications of standardization method GJB 772A-97-406.1, 401.2 and 409.1, the decomposition heat ( $Q_d$ , taking half-explosion heat), Zhang-Hu-Xie-Li's formula, Smith's equation and Wang-Du's formulas, the values ( $T_{c0}$  and  $T_{p0}$ ) of  $T_c$  and  $T_p$  corresponding to  $\beta \rightarrow 0$ , thermal ignition temperature ( $T_{\text{TIT}}$ ), adiabatic time-to-explosion ( $t_{\text{Tlad}}$ ), thermal sensitivity probability density function [ $S(T)$ ] versus temperature ( $T$ ) relation curves for infinite cylindrical and spheroidal tri-base gun propellants M32 and SD with radius of 0.05m surrounded with surrounding of 373 K, peak temperature corresponding to the maximum value of  $S(T)$  versus  $T$  relation curve ( $T_{S(T)\text{max}}$ ), safety degree ( $S_d$ ) and critical thermal explosion ambient temperature ( $T_{\text{acr}}$ ) of tri-base gun propellants M32 and SD are obtained. The results show that the thermal safety of tri-base gun propellant SD is greater than that of tri-base gun propellant M32, and the accelerating tendency from adiabatic decomposition to explosion of the latter is poorer than that of the former.

**Key words:** physical chemistry; tri-base gun propellant; thermal safety; self-accelerating decomposition temperature; thermal ignition temperature; adiabatic time-to-explosion; safety degree; critical thermal explosion ambient temperature; thermal explosion probability