

文章编号:1006-9941(2009)05-0549-05

动态真空安定性试验方法研究(I)

张同来¹, 胡晓春^{1,2}, 杨 利¹, 李坤远¹, 张建国¹, 王文杰¹, 王丽琼¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 防化指挥工程学院三系, 北京 102205)

摘要:为了研究含能材料的安定性、相容性和长储寿命,在真空和加热条件下测试含能材料的热分解过程,在真空安定性(VST)原理基础上,建立了压力和温度传感器全内置式的动态真空安定性试验(dynamic vacuum stability test, DVST)测试装置及方法,实现了对含能材料真空安定性的实时、在线、连续、直接跟踪测试,为精确研究含能材料的安定性、预估储存寿命提供了一种新方法。

关键词:物理化学; 动态真空安定性试验(DVST); 相容性; 长储寿命; 动力学

中图分类号:TJ55; O643.12

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.013

1 引 言

目前,在研究含能材料的安定性和相容性方面,评价安定性的常用方法是“真空安定性(VST)试验法”。该法以“起始点参数”和“终止点参数”的“两点法”测定试样在真空和加热双因素条件作用下、含能材料在测试过程的总放气量来评价含能材料的安定性^[1-5],在具体操作上,测试热分解气体压力的方法有汞压力计法和压力传感器法。1974年,美国研究人员系统比较了研究含能材料与聚合物相容性的各种热分析技术^[6],并参照美军标的VST测试方法^[7],用玻璃仪器中加热试样40h后产生气体的体积来评价材料的热安定性和相容性。捷克Pardubice大学Martina等采用VST与DTA方法来研究炸药的引发反应性^[8-10],其VST试验方法参照俄罗斯标准。VST方法可以准确定量试验首尾两点的放气量,同时也存在一些局限性:显示了分解反应的结果、但不能显示反应的过程和反应的趋势;若试验过程中样品发生剧烈燃烧、爆炸反应,则得不到任何有效数据。布氏压力计法可记录试验中间过程的压力变化曲线,其测压原理是用压力补偿的方式记录薄膜探测反应器内的压力值,俄罗斯制造的“拉瓦”测试装置也是以该原理为基础^[11],布氏压力计法是一种间接测量压力的方法,并且从压力补偿法原理上来说也是一种非连续的记录方式。

综上所述,若要获得含能材料试样在真空、加热双

因素作用下试验过程中各种物理量变化信息,有必要采用一种实时在线、连续、直接的测试方法,即“动态真空安定性试验法(DVST)”。本文以此设计思想,描述了将压力、温度传感器全都内置于玻璃测试管中,连续跟踪体系内部压力和温度随时间变化的测试方法、设计了相应的测试装置、建立了DVST测试方法和数据处理方法,为研究含能材料的安定性、相容性、长储寿命提供了一种新的技术途径。

2 DVST 测试的原理

基于实时、在线、连续、直接跟踪测试含能材料在真空和加热双因素条件下分解放气反应的使用要求,以高精度、高灵敏度的微型压力传感器和温度传感器组成核心测量单元,辅以数据采集单元、微机处理单元组成DVST测试系统。在程序控制升温条件下,实时在线直接测量试样在测试体系中的压力(p_{ap})和温度(T)数据,建立分解气体产物生成速率随时间(或温度)变化的曲线(t, T, p_{ap})。

在实验过程中,试样在定容反应空间内始终保持密闭,该热分解计算过程为定容反应过程。设:初始气相物质的量为 n_0 ,初始压力为 p_0 ,由于处于高温低压状态,可视气相为理想气体。气体的分压随温度变化曲线 p_0-t 如图1所示。当试样受热分解放出气态产物时,体系的总压力变化曲线表示为 $\Delta p_{ap}-t$ 。分解放出的气体形成的分压观测值为 $\Delta p_{ap} = p_{ap} - p_0$,随时间变化曲线如图1中阴影部分表示的数值。

利用获得的压力和温度数据,对试样受热时分解放出气体的过程进行定性与定量分析:(1)以放气量曲线的形状定性表示出含能材料放气量随温度、时间

收稿日期:2009-02-24;修回日期:2009-04-06

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室基金项目(No. ZDKT08-01)

作者简介:张同来(1960-),教授,博导,主要研究含能配合物的结构性能和应用。e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

变化的趋势；(2) 对曲线进行定量处理,可获得单位质量的试样在任何时刻的放气量,以此作为评价含能材料安定性的定量数据；(3) 通过测量不同温度条件下试样的热分解放气量,可以计算出其反应速率的温度系数,进而预测材料的储存寿命；(4) 对获得的DVST曲线按动力学方法进行处理,可获得试样DVST过程中分解反应的动力学参数、反应机理函数、反应速率方程等重要的动力学数据,为深入研究该材料的安定性提供基础数据。

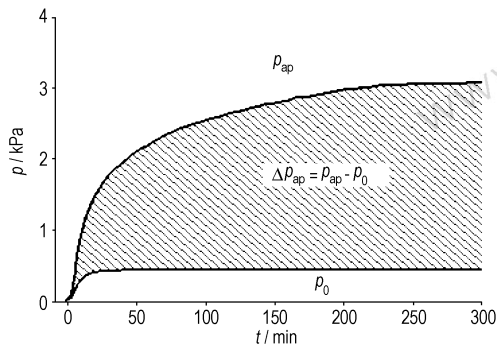


图1 真空加热分解反应产生的压力增量 Δp_{ap} 曲线

Fig. 1 Curve of the pressure increment Δp_{ap} induced by vacuum thermal decomposition

3 仪器原理与条件

3.1 DVST 装置的组成

DVST 测试系统的关系如图 2 所示。

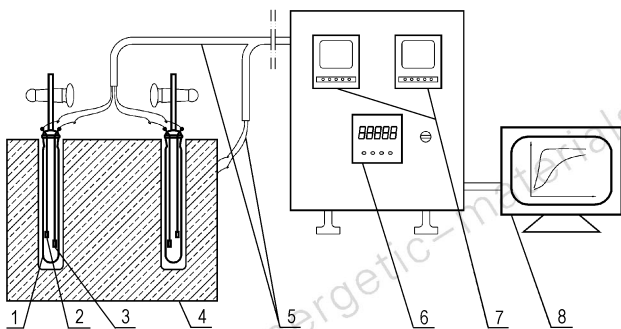


图2 测试装置关系图

- 1—玻璃定容测试管, 2—微型压力传感器,
3—微型温度传感器, 4—程序控温加热炉,
5—远传数据线缆, 6—PID 调节器,
7—数据采集单元, 8—控制计算机

Fig. 2 The diagram of DVST instrument

- 1—isovolumetric glass test tube, 2—micro-pressure sensor,
3—micro-temperature sensor, 4—temperature-control furnace,
5—data cable, 6—PID regulator,
7—data acquisition unit, 8—control computer

在上述测试装置的各组成部分中,为了确保测量结果不受测试管材质的干扰,仍然采用传统的玻璃试管,按 GJB772A-97 方法 501.1-2^[1] 的标准制作玻璃定容测试管,内置高精度、高灵敏度的微型压力传感器和温度传感器。每支测试管的容积是一定的,可以在空白条件下进行标定,并根据实测温度曲线,扣除测试管体积随温度变化的量。压力传感器的线性耐温可达 200 ℃,温度传感器的工作温度可达 300 ℃。程序控制加热炉由温度控制单元按照设定的试验程序进行升温、恒温、或降温控制。玻璃测试管之间相互独立、具有防殉爆设计,一次可以测试 12 支玻璃测试管,以提高测试效率。

在数据采集单元中,设置有前置放大器、抗干扰隔离元件、芯片记录仪。在测试过程中,当试样受热分解时,产生的气体将引起体系压力的变化,该过程压力和温度的变化由微型压力传感器及温度传感器分别测量,通过数据采集系统对测量信号进行数/模转换,并经初级处理,传送至微机系统显示与记录,实现实时、连续地跟踪显示、采集与记录测试数据,数据随时存储于微机系统中,记录下来的测试数据可以处理成多种数据形式输出,并得到最终的全过程曲线、试样分解反应的热力学和动力学等参数。同时,也可按照 GJB772A-97 方法 501.1-2 方法计算分解起始和终止时的放气量。

3.2 DVST 装置主要参数

玻璃反应测量管: 标称容积 25 mL; 微型压力传感器及相应的压力变送器: 测量范围 0 ~ 70 kPa, 灵敏度 0.01 kPa; 温度传感器及相应的压力变送器: 测量范围 0 ~ 300 ℃, 灵敏度 0.01 ℃; 加热炉及温度控仪表: 控温精度 0.1 ℃; 数据采集单元采集数据间隔: 0.1 s ~ 1 h 可任意设定; 加热单元测试容量: 12 只玻璃测试管, 可根据试验量选用。

3.3 玻璃测试管容积标定

玻璃测试管的容积是 DVST 的关键参数,需要准确地测定出试验所用的每一支玻璃测试管的容积,精确地标定一般采用液体标定法^[1]。在本方法中,由于压力和温度传感器、信号传输线等形状不规则的元器件都内置于玻璃测试管中,不宜用液体标定法进行标定,故只能采用充气法。利用理想气体状态方程间接地进行标定,并以多次标定结果的平均值作为容积的标定结果。

3.4 压力值标准化处理

由于测量系统的压力变化除了与体系中气相物质

的量有关外,还与体系的温度变化有关。所以,需要消去由测试管物理状态变化引起的压力改变量,将测量数据转换为温度 273.15 K 时的压力。按理想气体状态方程处理温度对压力变化的净影响。热分解反应到 t 时刻对应的压力净增量:

$$\Delta p_s = 273.15 \left(\frac{p_{ap}}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) \quad (1)$$

式中, Δp_s 为温度 273.15K 时的压力, kPa; p_{ap} 为反应到 t 时刻时压力测量值, kPa; T 为反应到 t 时刻时温度测量值, K; p_0 为初始压力, kPa; T_0 为初始温度, K。

固定试验条件为: 玻璃测试管的标称容积为 25 mL, 装样量为 0.2 g。则对试样用量、反应容积、装药密度归一化处理后, 转化为标准压力增加值为 Δp_{ss} (为了表达方便, 以下均用 p 表示), 由式(2) 计算可得:

$$p = \Delta p_{ss} = \Delta p_s \frac{V_{\text{tub}} - m/\rho}{25} \cdot \frac{0.2}{m} = 0.008 \Delta p_s \left(\frac{V_{\text{tub}}}{m} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (2)$$

式中, p (即 Δp_{ss}) 为分解气体标准压力, kPa; V_{tub} 为测量管容积, mL; m 为试样质量, g; ρ 为试样的真密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3.5 终点 VST 结果的计算

最终的 VST 结果可采用测试系统记录的终点数据计算出来。以 DVST 加热至终点时刻为计算终点, 以试样在所选定温度下反应到终点时的即时数据, 经过压力值标准化处理后转换为标准状态下的体积, 由式(3) 求得分解反应产生的气体量:

$$V_s = \frac{25p}{0.2p^0} = 1.234p \quad (3)$$

式中, V_s 为标准状态体积, mL; p 为标准化压力增量, kPa; p^0 为标准大气压力, 101.325 kPa。

将测试体系降至室温后, 读取的数据也可按 GJB772A-97 方法 501.1 计算方法求得现行标准的 VST 结果。

4 测试过程

试样的 DVST 测试过程包括对试样的预烘干处理、仪器的标定、试样在一定真空度的密封下加热恒温、试验结束后对试样的处理和对数据的存盘、关闭仪器运行等操作过程。

试验前试样按 GJB772A-97 方法 501.1“真空安定性和相容性试验方法”中的规定, 对试样进行选取、

粉碎、干燥处理^[1]。

检验反应测量管的密封性: 反应测量管接口及活塞磨口涂抹真空脂进行密封后, 通过活塞连到真空泵, 抽真空至压力值 0.10 kPa 以下, 再抽 5~10 min, 关闭活塞。观察压力变化情况, 当压力值保持 5 min 以上不变化时, 可确认测量系统密封合格。然后, 打开玻璃测试管的真空开关泄压, 将准确称取预备好的试样装入到反应测量管底部, 在反应测量管磨口结合处均匀涂覆高真空密封脂、并旋转研磨, 确保密封严密。

开启计算机和数据采集单元, 准备测量和记录数据。

将信号线与测量仪上的信号线一一对应地连接起来, 并确保连接可靠。将反应测量管接到真空泵管路开始抽真空, 当系统压力小于 0.10 kPa 后, 再抽 5~10 min, 将测量管关闭密封, 断开与真空泵的连接, 室温下静置稳定, 5 min 以上压力不变化时, 可将抽真空后的反应测量管轻轻地放置于加热炉的加热孔中。

按照既定的试验方案设定加热程序, 为了避免热冲击导致试验和试样意外爆炸、炸毁压力和温度传感器, 一般是从室温开始加热、达到试验目标温度时保持至所需要的测量时间长度。同时, 由于加热炉体的热容量比较大, 即使使用较快的加热速度也难以实现。因此, 加热速度以 2~5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜, 此阶段将获得大量的重要数据, 对于后续处理试样的热分解反应机理极为重要。

启动测量软件实时测控和记录采集到的压力和温度数据, 直至测试完毕。当测试达到规定时间后, 体系自然断电、降温冷却至室温。

在进行安定性测量时, 加热温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 、维持 48 h; 当测量相容性时, 加热温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 、维持 40 h。当研究材料的长储寿命时, 可以根据试验方案选择不同的试验温度和测量时间长度, 以按试验计划获得所需要的数据。

5 测量结果的动力学分析

由测控软件采集到的原始数据量极其庞大, 后续处理起来较繁琐。通过编制计算程序进行处理可大大简化操作, 提高准确性, 使试验测量过程和数据处理过程更趋标准化。

数据处理程序模块主要有: 空白数据处理, 采用抛物线插值法对试样试验数据进行空白差减, 通过最小二乘法线性拟合动力学方程, 采用普适积分法和微分方程法计算求取试样热分解过程的动力学参数。

对 DVST 测试数据进行定量分析处理的主要流程

步骤为:测试原始曲线(t, T, p_{ap})→空白值校正→压力曲线标准化处理→化学反应动力学分析处理。

为了利用测量得到的实验数据来获得试样在真空、加热条件下分解反应的动力学参数,需要对其进行非等温反应动力学方法处理。在本研究中,采用普适积分法对 DVST 实验数据进行动力学方程的线性拟合。

5.1 非等温过程的反应动力学处理

在一定温度条件下,可利用系统压力变化数据计算反应过程动力学参数。在本文建立的测试方法中,试样的受热过程可分为两个阶段:初始阶段的升温加热过程、一定温度下的等温反应过程。故可对这两个阶段采用不同的方法进行动力学处理。

温度对化学反应速率的影响用 Arrhenius 公式(4)表示:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

式中, k 为速率常数, $1/s$; T 为反应温度, K ; E_a 为活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$; A 为指前因子, $1/s$; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

升温速率为 β 时,非等温动力学方程:

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (5)$$

式中, β 为升温速率, $K \cdot min^{-1}$; α 为分解反应深度。

采用压力数据来表示反应深度:

$$\alpha = p/p_L \quad (6)$$

式中, p_L 为反应终了时刻的体系的压力, kPa 。

则动力学方程式可表示为:

$$dp/dt = (p_L A/\beta) \exp(-E_a/RT) f(p/p_L) \quad (7)$$

或

$$dp/dT = (p_L A/\beta) \exp(-E_a/RT) f'(p) \quad (8)$$

本文采用普适积分法及微分方程法对 DVST 数据进行动力学分析处理。由一条压力曲线可得到原始数据: T_i, p_i ; ($i = 1, 2, \dots, j$) 和 T_0 , 并进一步求得 $(dp/dT)_i$, 利用这些数据点,采用最小二乘法线性拟合处理积分方程及微分方程,由斜率求 E_a ,截距求 A 。其中: $G(p)$ 及 $f(p)$ 分别为各种不同机理函数的积分形式和微分形式,普适积分方程及微分方程求解如文献[12]所述。

5.2 等温过程的处理

采用非均相体系在等温条件下的动力学方程式:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (9)$$

式中, t 为时间, s 。

利用压力对时间的变化曲线求得反应进程对时间的变化曲线,然后可对试样的反应动力学参数进行计算求解。

6 数据采集与处理程序

本方法研究的 DVST 数据处理系统软件分为两部分:数据采集与实时监视程序、数据的后处理及分析程序。数据采集与实时监视采用工控软件环境,编制项目程序包;在 Windows 操作系统平台上,运行状态下主界面如图 3 所示。



图 3 数据采集与实时监视程序主界面

Fig. 3 The screen mode of the data acquisition system and the monitoring system

测试数据的后处理及分析程序用 Visual Basic 语言编写,独立运行于 Windows 操作系统平台上。主要内容包括空白的消减处理、压力标准化处理、结果数据的非等温和等温反应动力学处理,输入数据可由采集的数据文件直接读入,按指定参数进行处理后,保存到相应的输出文件中。输入输出文件均采用纯文本文件格式,并以此作为数据接口方式,方便与各种其它软件良好地共享与交换数据,程序主界面如图 4 所示。

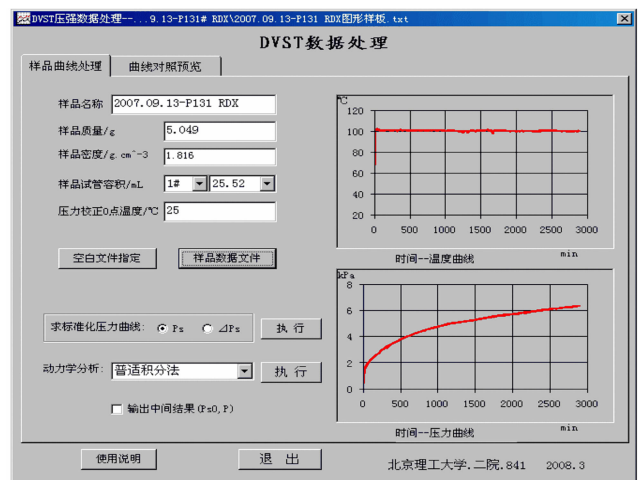


图 4 数据后处理及分析程序主界面

Fig. 4 The main screen of the datum treatment and analysis program

7 结束语

本文研究建立了内置微型压力传感器和温度传感器为特征的 DVST 方法和测量数据的处理方法, 为研究含能材料的安定性、相容性、长储寿命提供了一种新的技术途径。DVST 记录了热分解反应过程中的时间、温度、压力数据, 为后续的非等温过程及等温过程相关动力学处理提供了重要依据。应用此方法研究典型含能材料的 DVST 过程、反应动力学处理方法的研究见后续报道。

参考文献:

- [1] GJB 772A - 97 炸药试验方法 方法 501.1 真空安定性试验 汞压力计法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1997.
- [2] Q/AY 108 - 90 火药和炸药安定性试验 布鲁登玻璃压力计法[S]. 1990.
- [3] 胡荣祖. 布鲁顿压力计及其实验数据的加工提要[J]. 爆破材料, 1966(4): 54 - 60.
HU Rong-zu. Note on bourdon manometer and its experimental data processing[J]. *Explosive Materials*, 1966(4): 54 - 60.
- [4] 国外火工品[M]. 西安: 第五机械工业部第 213 研究所, 1982.
- [5] GJB 770A - 97 炸药试验方法 方法 501.2 真空安定性试验 压力传感器法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1997.
- [6] Compatibility of propellants, explosives and pyrotechnics with plastics and additives[Z]. American Defense Preparedness Association, 1974.
- [7] MIL - STD - 650 炸药的抽样、检查和试验 403.1.3 真空安定性实验(90 ℃和 100 ℃)[S]. 1967.
- [8] Chovancova Martina, Zeman Svatopluk. Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis[J]. *Thermochim Acta*, 2007, 460(1 - 2): 67 - 76.
- [9] Kucera V, Vetlicky B. Investigation of the decomposition processes in single-base propellants under vacuum using minicomputer-controlled automated apparatus[J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 1985, 10: 65.
- [10] Krupka M. Devices and equipment for testing of energetic materials [C] // Vagenknecht Jiri. in *New Trends in Research of Energetic Materials*. University of Pardubice, 2001.
- [11] 何少蓉, 张林军, 衡淑云, 等. 量气法研究 CL-20 热分解动力学[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 515 - 518.
HE Shao-rong, ZHANG Lin-jun, HENG Shu-yun, et al. Study on thermal decomposition kinetics of hexanitrohe xaazaisowurtzitane by gasometric method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 515 - 518.
- [12] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 218.

Study on Dynamic Vacuum Stability Test Method (I)

ZHANG Tong-lai¹, HU Xiao-chun^{1,2}, YANG Li¹, LI Kun-yuan¹,
ZHANG Jian-guo¹, WANG Wen-jie¹, WANG Li-qiong¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. The 3rd Department, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: In order to study the stability, compatibility, storage life and the decomposition mechanism of the energetic materials, a new test method named dynamic vacuum stability test (DVST) was established based on the principle of vacuum stability test method. The related instrument was set up with all internal-planted pressure sensor and temperature sensor in the test tube. The changes of the pressure and temperature of the tested samples can be detected real-time directly with the instrument. So the materials can be investigated continuously online. It provides a more accurate result of the stability for the tested materials after proper analysis of the acquired data from the instrument.

Key words: physical chemistry; dynamic vacuum stability test (DVST); compatibility; storage life; kinetics