

黑索金基含铝炸药的热重分解 及几种热分解动力学参数的关联关系

郑亚峰 孙培培 常 海 南 海 陈春燕*

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 通过热重分析法(TG)测定了 12 种不同比例 Al-黑索金(RDX)含铝炸药的热分解过程,分别获得不同升温速率下的热分解峰温。采用 Kissinger 方程计算了该系列 RDX 基含铝炸药的热分解表观活化能和指前因子,研究了 RDX 组分含量对其混合炸药热分解表观活化能 E_d 的影响。结果表明:随着该系列炸药中 RDX 含量的逐渐升高,热分解活化能 E_d 逐渐增大。同时,将该系列 RDX 基含铝炸药的 TG 热分解动力学参数与其 5s 热爆发、差示量热(DSC)热分解动力学参数相关联,发现这 3 种热分解的动力学参数符合同一补偿规律,获得的动力学补偿效应方程为: $\ln A_{a,b,d} = 0.26E_{a,b,d} + 3.2911$,相关系数 $r = 0.9988$ 。

关键词 物理化学,黑索金,含铝炸药,热重分析法,热分解

TG Thermal decomposition of Al-RDX explosive and the correlation of several thermal decomposition kinetic parameters

Zheng Yafeng Sun Peipei Chang Hai Nan Hai Chen Chunyan

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

Abstract The thermal decomposition process for Al-RDX hybrid explosives with different ratio were determined by thermogravimetry(TG),and the peak temperatures of thermal decomposition at different heating rates were obtained. And the thermal decomposition apparent activation energy and pre-exponential factors of the series explosives were calculated by Kissinger equation. The results showed that with the increasing content of RDX in this series of explosives, the thermal decomposition activation energy E_d increased gradually. Additionally, the TG thermal decomposition kinetic parameters of the series explosives were correlated with their 5s heat explosion and DSC thermal decomposition kinetic parameters. It was found that the kinetic parameters of the three kinds of thermal decomposition were conform to the same compensation law. The obtained kinetic compensation effect equation was: $\ln A_{a,b,d} = 0.26E_{a,b,d} + 3.2911$, and the correlation coefficient $r = 0.9988$.

Key words physical chemistry, RDX, aluminized explosive, TG, thermal decomposition

黑索金(RDX)作为二代高能单质炸药的典型代表,已在多个武器型号中得到应用,其含铝炸药是将主炸药 RDX 与铝粉及其它添加剂按一定比例混合制成的一类炸药。由于铝粉在爆轰波阵面后的二次反应中放出大量热能,故这类炸药在爆轰时可产生高爆热,具有较高的毁伤效应,且因 RDX、添加剂和铝粉等原材料制备工艺成熟、价格低廉、来源广泛,使 RDX 基含铝炸药成为各类武器装备选装的重要炸药类型^[1-2]。

炸药受热后,在局部范围内会形成热点,发生一

定程度的放热分解反应,当热点的温度和数量达到一定程度便会引发炸药燃烧甚至剧烈反应;即便没有外界的热作用,自然存放的炸药也会发生缓慢的热分解反应^[3]。了解和掌握炸药的热分解特性是研究炸药安全性、相容性、环境适应性和贮存寿命等性能的基础。因此,研究炸药的热分解特性对新的炸药配方设计和性能估算等显得尤为重要。

近年来,随着热分析技术的迅猛发展,国内外学者也对单质炸药 RDX 及其含金属炸药做了大量热分解研究:刘子如等对 RDX 单质炸药的热分解进

基金项目:国家重大基础专项(00401030401)

作者简介:郑亚峰(1985-),男,硕士,工程师,主要从事高能炸药配方及工艺研究。

联系人:陈春燕(1979-),女,博士,副研究员,主要从事高能炸药固化动力学及力学性能研究。

行了深入研究^[4-6];Zhu 等采用分子动力学模拟手段研究了 RDX 基炸药的热分解特性^[7-10];Zhu 等研究了金属粉对 RDX 基混合炸药热分解性能的影响^[11-14];Yan 等开展了 RDX 基 PBX 炸药的热分解特性及安全性研究^[15-17]。

本课题组在前期已采用热爆发和差示量热分析方法对不同比例 Al-RDX 含铝炸药的热分解作了深入研究^[18-20],发现该系列炸药的快速热分解(5s 热爆发)和慢速热分解(差示扫描量热 DSC、热重分析方法 TG)之间存在一定的关联关系。为了进一步验证该系列炸药快速热分解(5s 热爆发)和慢速热分解之间关联关系的客观性和普适性,本研究在前期研究工作的基础上,通过 TG 分析了 RDX 组分含量对该系列混合炸药热分解活化能的影响,并将 TG 热分解动力学参数与热爆发、DSC 动力学参数进行关联,发现这 3 种热分解的动力学参数符合同一补偿规律,为 RDX 基含铝炸药动力学参数的计算和验证提供了一种新的方法,也为后续二代、三代高能炸药的配方设计和性能预估提供理论支撑和新的路径。

1 实验部分

1.1 原料

黑索金(RDX, 2 类),国营第八〇五厂;铝粉(d_{50} 为 $13\mu\text{m}$),中国铝业股份有限公司西北铝加工分公司;黏结剂,西安近代化学研究所。

1.2 样品制备

实验样品采用直接法制备,即先将乙酸乙酯溶剂加热到 50°C ,再加入黏结剂搅拌至其完全溶解,然后将 RDX 和铝粉加入乙酸乙酯和黏结剂的混合溶液中,边搅拌边加热将乙酸乙酯挥发掉后即制成实验样品,炸药样品配方组成见表 1。

表 1 不同 Al-RDX 配比混合炸药的配方组成

编号	$\omega_{\text{Al}}/\%$	$\omega_{\text{RDX}}/\%$	$\omega_{\text{黏}}/\%$	编号	$\omega_{\text{Al}}/\%$	$\omega_{\text{RDX}}/\%$	$\omega_{\text{黏}}/\%$
AR-1	40	55	5	AR-7	10	85	5
AR-2	35	60	5	AR-8	8	87	5
AR-3	30	65	5	AR-9	6	89	5
AR-4	25	70	5	AR-10	4	91	5
AR-5	20	75	5	AR-11	2	93	5
AR-6	15	80	5	AR-12	0	95	5

注: ω_{Al} 为铝粉的质量分数; ω_{RDX} 为黑索金的质量分数; $\omega_{\text{黏}}$ 为黏结剂的质量分数。

1.3 热性能测试

采用热重分析仪(TG, TGAQ50 型,美国 TA

公司),取药量约 2mg,升温速率 β 分别为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,在动态惰性气体 N_2 气氛保护下进行,流量为 $50\text{mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 动力学参数计算

不同比例 Al-RDX 混合炸药在升温速率分别为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 下进行 TG 测试,结果见表 2。

表 2 不同比例 Al-RDX 混合炸药的 TG 热分解动力学参数

编号	$T_p/^\circ\text{C}$ $\beta/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$				动力学参数	
	5	10	15	20	E_d	$\ln A_d$
AR-1	242.76	257.83	272.40	277.78	80.951	20.015
AR-2	243.25	256.63	264.95	274.78	96.401	23.780
AR-3	248.04	261.59	272.19	277.67	100.749	24.575
AR-4	246.18	256.84	265.92	272.77	113.494	27.771
AR-5	245.53	255.50	260.74	266.81	145.864	35.531
AR-6	244.00	254.54	261.15	265.43	140.240	34.272
AR-7	248.21	255.93	261.99	267.19	162.688	39.370
AR-8	246.35	254.69	259.81	264.70	168.874	40.954
AR-9	242.01	251.50	258.35	260.68	154.677	37.871
AR-10	244.06	254.08	258.84	262.96	161.159	39.256
AR-11	246.84	256.59	260.55	264.21	177.008	42.895
AR-12	247.00	255.39	259.27	263.49	189.444	45.748

采用 Kissinger 方程(式 1)计算热分解动力学参数。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为 TG 热分解升温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$; T_p 为热分解峰温, $^\circ\text{C}$; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; E 为热分解活化能, J/mol 。

采用表 2 中 β 和 T_p 数据,作 $\ln(\beta/T_p^2) \sim T_p$ 线性回归分析,获得该系列含铝炸药的 TG 热分解动力学参数 E_d 和 $\ln A_d$,也见表 2。由表 2 可见,对于任何一组样品,随着 β 的逐渐增大,热分解温度逐渐升高,这是由于样品热分解反应在微观尺度下是一个热量积累至一定程度后再发生反应的缓慢过程,随着升温速率的升高,这一缓慢过程所表现出来的温度差就越大,即热分解的峰温向高温方向移动。

2.2 RDX 组分含量对 E_d 的影响

为了研究该系列炸药中 RDX 组分含量(质量分数)对 E_d 的影响,将表 2 中的 E_d 与 RDX 的组分含量进行线性拟合,所得关系曲线见图 1,获得的关

式见式(2)。

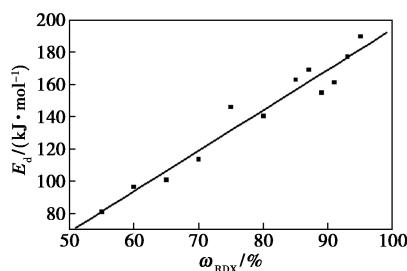


图1 RDX 组分含量对 E_d 的影响

$$E_d = 2.512\omega_{\text{RDX}} - 56.87 \quad (r = 0.9746) \quad (2)$$

由图1可看出,随着RDX组分含量的增加,该系列炸药的 E_d 逐渐增大。该热分解活化能 E_d 只与RDX药量有关,没有受到铝粉和黏结剂含量的影响。这是因为TG时实验样品池未封闭,属于相对开放的环境,虽然炸药配方中金属铝粉有较高的热导率,但在开放环境中铝粉所吸收的热量有一部分很快被 N_2 吹走,不利于样品的热积累,热点在样品被加热过程难以形成,因此只有温度接近或达到RDX的分解温度,样品才会发生热分解反应,并引发样品中的铝发生燃烧反应。

2.3 3种热分解动力学参数的关联关系

从本课题组前期研究结果中发现该系列含铝炸药的快速热分解和慢速热分解动力学参数之间均存在动力学补偿效应的经验。根据这一经验,将5s热爆发和DSC热分解的数据^[18-20]与本次TG热分解的动力学参数进行关联,表3为该系列炸药3种热分解的动力学参数,共36组。

表3 不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解动力学参数

编号	动力学参数					
	5s 热爆发		DSC		TG	
	E_b	$\ln A_b$	E_a	$\ln A_a$	E_d	$\ln A_d$
AR-1	84.3	16.4	306.9	75.4	81.0	20.0
AR-2	73.4	14.1	262.1	64.6	96.4	23.8
AR-3	66.5	12.9	221.4	54.9	100.7	24.6
AR-4	62.1	12.1	198.7	49.5	113.5	27.8
AR-5	58.3	11.4	188.4	47.1	145.9	35.5
AR-6	57.6	11.2	207.8	51.6	140.2	34.3
AR-7	60.8	11.9	234.4	58.2	162.7	39.4
AR-8	61.0	12.0	255.8	63.2	168.9	41.0
AR-9	64.6	12.7	263.1	65.0	154.7	37.9
AR-10	66.9	13.2	280.5	69.1	161.2	39.3
AR-11	69.1	13.7	310.3	76.5	177.0	42.9
AR-12	71.3	14.1	349.2	85.7	189.4	45.7

将这36组数据中活化能 $E_{a,b,d}$ 与指前因子 $\ln A_{a,b,d}$ 进行线性回归分析,拟合的曲线见图2。获得的动力学补偿效应方程见式(3)。

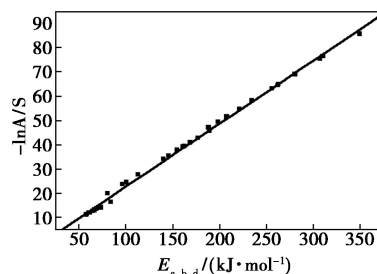


图2 不同比例 Al-RDX 混合炸药动力学补偿效应图

$$\ln A_{a,b,d} = 0.26E_{a,b,d} + 3.2911 \quad (r = 0.9988) \quad (3)$$

图2和式(3)的补偿方程表明,这3组数据都服从同一动力学补偿方程,除了个别数据点距回归线稍远外,近99%的数据点都落在回归线上或在其附近。根据Brill等^[21]的理论,认为这种动力学补偿效应关系的存在是由于绝对速度理论(或称过渡态理论)所确定的活化自由能 ΔG^* 为恒定值,并存在线性关系 $\Delta G^* = E - T\Delta S^*$,当活化能 E 增大时,与指前因子 $\ln A$ 密切相关的活化熵 ΔS^* 也增加给以补偿,补偿效应意味着所研究的3种热分解过程有同一反应或速度决定步骤。

虽然,5s热爆发实验的个别数据点离回归曲线稍远一些,这可能与5s延滞期爆发温度的特定实验条件有关,首先,实验要取延滞期2~10s内的数据,这就限定实验温度范围不能很宽;其次,实验装样管——雷管壳的容积和样品量都是一定的,分解产生气体把反应管(雷管壳)塞子冲开就认为是发生了热爆发。

该动力学补偿效应表明采用5s热爆发、DSC和TG这3种不同热分解方法获得的大量 Arrhenius 参数都可以用方程式(3)拟合在一条直线上,动力学补偿效应的存在提供了一个在大量矛盾的 Arrhenius 参数中选择合理描述热分解宏观速率的方法。该系列不同比例 Al-RDX 含铝炸药的热分解动力学参数存在补偿效应,说明在含铝炸药配方中,RDX 虽然受到铝粉、黏结剂等因素的影响,但其热分解反应都属于同一过程,或者有同一速率决定步骤。

3 结语

(1)随着RDX含量的增加,该系列炸药的TG热分解活化能 E_d 逐渐增大。

(2)该系列 RDX 基含铝炸药的 TG 热分解、5s 热爆发和 DSC 热分解动力学参数符合同一补偿规律,拟合的动力学补偿效应方程为: $\ln A_{a,b,d} = 0.26E_{a,b,d} + 3.2911$, 相关系数 $r = 0.9988$ 。

(3)在该系列含铝炸药配方的热分解过程中, RDX 虽然受到铝粉、黏结剂等因素的影响,但其热分解反应都属于同一过程,或者有同一速率决定步骤。

参考文献

- [1] 孙业斌,惠召明,曹欣茂.军用混合炸药[M].北京:兵器工业出版社,1995.
- [2] 惠君明,陈天云.炸药爆炸理论[M].南京:江苏科学技术出版社,1994.
- [3] 刘子如.含能材料热分析[M].北京:国防工业出版社,2008.
- [4] 刘子如,阴翠梅,刘艳,等.RDX 和 HMX 的热分解 II.动力学参数和动力学补偿效应[J].火炸药学报,2004,27(4):72-75.
- [5] 韩苗苗,曹雄,韩明明,等.RDX 热分解研究[J].广东化工,2014,41(8):7-8.
- [6] 李艳春,闫石,成一.RDX 热分解的 TG-DSC-QMS-FTIR 同步动力学[J].火炸药学报,2009,32(1):32-35.
- [7] Zhu W, Xiao J. Molecular dynamics simulations of RDX and RDX-based plastic-bonded explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 1082-1088.
- [8] Xu J C, Zhao J J, Sun L Z. Thermal decomposition behaviour of RDX by first-principles molecular dynamics simulation[J]. Molecular Simulation, 2008, 34(10/15): 961-965.
- [9] 陈芳,张红,段美玲,等.高温下黑索金(RDX)热分解动力学模拟[J].原子与分子物理学报,2013,30(6):1025-1032.
- [10] 彭莉娟,姚倩,王静波,等.RDX 及其衍生物高温热解的反应分子动力学模拟[J].物理化学学报,2017,33(4):745-754.
- [11] Zhu Y L, Huang H, Ren H. Influence of aluminum particle size on thermal decomposition of RDX[J]. Journal of Energetic Materials, 2013, 31(3): 178-191.
- [12] 黄浩,焦清介,李俊龙,等.铝粉粒度对 RDX 热分解动力学的影响[J].火炸药学报,2011,34(6):48-52,73.
- [13] 薛爱莲,黄寅生,康聪成,等.纳米 LaCoO_3 对 RDX 基混合炸药的热分解特性和感度的影响[J].火炸药学报,2005,28(2):75-77.
- [14] 刘建辉,冯朝阳,刘吉儒,等.金属氧化物对 RDX 热分解影响的研究[J].火工品,2003,25(2):34-36.
- [15] Yan Q L, Zeman S, Jimenez P E S. The effect of polymer matrices on the thermal hazard properties of RDX-based PBXs by using model-free and combined kinetic analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271: 185-195.
- [16] 乔羽,刘杰,肖磊,等.纳米 RDX 基 PBX 混合炸药的热分解特性和感度研究[J].爆破器材,2016,45(3):17-21.
- [17] 王晨晨,王伯良,黄菊,等.混合炸药中 RDX 对其热安全性的影响研究[J].爆破器材,2012,41(2):8-10,15.
- [18] 郑亚峰,常海,刘子如,等.RDX 和铝含量对 RDX 基含铝炸药热爆发温度的影响[J].火炸药学报,2011,34(4):49-51.
- [19] 常海,郑亚峰,刘子如,等.RDX 基含铝炸药的热爆发活化能及动力学补偿效应[J].火炸药学报,2011,34(6):38-40,47.
- [20] 郑亚峰,南海,席鹏,等.不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能研究[J].爆破器材,2015,44(5):13-17.
- [21] Brill T B, Gongwer P E, Williams G K. Thermal decomposition of energetic materials 66. kinetic compensation effects in HMX, RDX, and NTO [J]. Phys Chem, 1994, 98: 12242-12247.

收稿日期:2019-03-29

(上接第 141 页)

3 结论

选取混合物相变温度和潜热的理论预测公式,对癸酸、硬脂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸,按不同质量配合比配制的脂肪酸二元混合物的相变温度及相变潜热进行了理论计算,同时进行了实验测试,通过理论值与实验值的对比分析,结论如下:(1)相变温度,所选取的脂肪酸二元混合物的实验值与理论值偏差较小,总体偏差均小于 4.64°C ,实验值与理论值吻合良好;(2)相变潜热,除了硬脂酸/棕榈酸混合物个别条件下的实验值与理论值的偏差稍大,偏差为 39.28J/g ,其他混合物基本偏差不超过 11.54J/g ,有些条件下实验值与理论值基本重合;(3)理论计算公式用于脂肪酸二元混合物的相变温度和相变潜热的理论预测是可行的;(4)由于脂肪酸物质种类的多

样性,相对于繁琐的实验测试,使用理论公式计算则更加方便和快捷,为研究脂肪酸类有机相变材料储热性能结果的确定提供了参考和依据。

参考文献

- [1] 张寅平,苏跃红,葛新石.(准)共晶系相变材料熔点及融解热的理论预测[J].中国科学技术大学学报,1995,25(4):474-478.
- [2] 车德勇,沈辉,蒋文强.二元混合无机盐相变温度和潜热的理论预测[J].无机盐工业,2015,47(8):30-33.
- [3] 刘炜.四元混合熔融盐热物性的理论预测与研究[J].东北电力大学学报,2016,36(2):45-50.
- [4] 袁艳平,白力,牛犇.脂肪酸二元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J].材料导报(研究篇),2010,24(1):111-113.
- [5] 刘程,袁艳平,张楠,等.脂肪酸三元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J].材料导报 B(研究篇),2014,28(1):165-168.

收稿日期:2018-03-19

修稿日期:2019-06-23