

文章编号: 1003-1480 (2004) 02-0008-04

RDX-AP 体系热分解研究及 相容性初探

刘建辉, 冯朝阳, 刘佳儒, 师宏心, 马士洲

(防化研究院第五研究所, 北京, 102205)

摘要: 采用差热分析 (DTA) 法研究了 RDX 中加入 AP 后形成 RDX-AP 混合体系的热分解特性, 求算出该体系的热分解动力学参数, 并对其相容性进行了初步探讨。结果表明: 在 RDX 中加入 AP 后体系的分解活化能增大, 体系的安定性提高。当 AP 含量在 8% 以上, 可以使体系的分解峰顶温度较 RDX 降低约 30°C; 通过比较 RDX-AP 体系在不同温度下的分解速率常数可知, 在高温时 AP 使 RDX 分解速率常数增大, 而常温下分解速率常数减小。提出分解速率常数可以作为此类以分解为特征的烟火药剂相容性快速评估的依据。

关键词: 差热分析; 动力学参数; 相容性; RDX; AP

中图分类号: TQ564 **文献标识码:** A

Preliminary Studies on the Thermal Decomposition and the Compatibility of RDX-AP Mixtures

LIU Jian-hui, FENG Zhao-yang, LIU Ji-ru, SHI Hong-xin, MA Shi-zhou

(Research Institute of Chemical Defense, Beijing, 102205)

Abstract: The thermal decomposition characteristics of RDX-AP mixtures were studied by differential thermal analysis (DTA). The kinetic parameters of thermal decomposition were calculated with Kissinger method, and the compatibility of the mixtures was discussed. The experimental results showed that the activation energy of the decomposition reaction of RDX-AP mixture increased as AP was added into RDX. This means an increase in the thermal stability of the mixtures. The summit temperature of decomposition peak of RDX was lowered about 30°C when the content of AP was equal to or greater than 8%. Compared with the decomposition rate constants of RDX at different temperature, it showed that AP made the decomposition rate of RDX-AP mixture increase obviously at high temperature, and lower the value at normal temperature. The decomposition rate constants of pyrotechnic agents with characteristics of decomposition can be taken as criteria for evaluating the compatibility rapidly.

Key words: DTA; Kinetic parameter; Compatibility; RDX; AP

含能材料的热分解性质是燃烧研究的重要前提, 通过其热分解特性可以推测它们的燃烧性能, 因此, 有关含能材料热分解性质的研究长期以来都是一个热点^[1-3]。

RDX 作为一种性能优良的高能氧化剂, 是应用比较广泛且被研究较多的一种含能材料。在降低 RDX 的热分解温度、提高燃烧热等方面, 我国学者已取得了一些有意义的实验结果^[4, 5]。研究发现,

收稿日期: 2004-02-23

作者简介: 刘建辉 (1976-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事烟火药剂的应用研究。

掺入 AP 的硝胺炸药 (如 RDX) 可以减少燃烧过程中烟雾的生成, 故常采用 RDX 和 AP 作为混合氧化物制备硝胺推进剂^[6], 但有关 RDX 和 AP 混合物热分解特性的报道较少。本文主要通过差热分析的方法, 较系统地考查了 RDX-AP 体系的热分解特性, 获得了该体系的热分解动力学参数, 目的在于进一步开展有关其燃烧机理、提高其燃烧性能以及此类燃烧剂的相容性评价等方面的研究工作。

1 实验部分

1.1 实验样品、仪器及实验条件

样品: AP (AR), RDX (工业品), 实验采用质量分数。

仪器: WCR-1B 型微机差热仪 (北京光学仪器厂), 用 RSZ 热分析软件控制。

AP 研磨后与 RDX 按不同比例混合均匀作为混合物试样, 参比物为 α - Al_2O_3 , 两者均置于开口瓷坩埚中, 测试时采用静态空气气氛, 仪器量程选为 $100\mu\text{V}$ 。

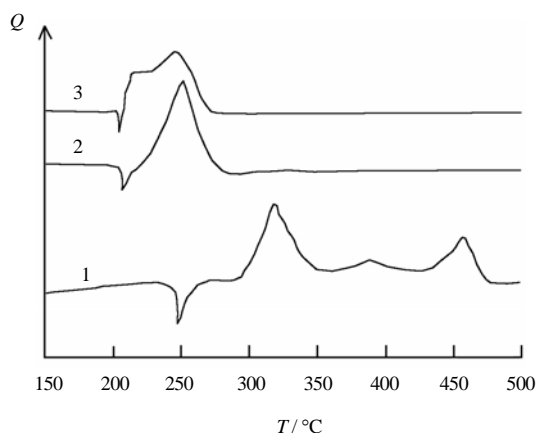
1.2 样品 DTA 曲线及混合试样热分解动力学的测定

分别称取 RDX, AP 及不同配比的混合试样各 3.0mg , 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, 作出各自的 DTA 曲线。再按同样的操作步骤, 分别作出升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时试样的 DTA 曲线。采用差热数据分析软件 (RSZ) 获得不同升温速率时 DTA 曲线极大峰位置对应的峰顶温度 T_m , 利用 Kissinger 法求算热分解动力学参数。

2 结果与讨论

2.1 试样的热分解特性

图 1 显示了 RDX、AP 及掺入 AP 后 RDX 的分解反应情况。从图 1 可以看出: RDX、AP 以及 RDX-AP 混合体系都是在熔化状态下发生分解的。较之于 AP, RDX 的分解温度较低。由图 1 曲线 3 可以看出, RDX-AP 体系的 DTA 曲线出现明显的两重放热峰, 根据峰的形状并参照 RDX 和 AP 各自的热分解曲线, 可以判定, 第一重峰由 RDX 分解产生, 第二重峰由 AP 分解产生, RDX-AP 体系的分解过程基本可以认为是 RDX 和 AP 各自分解的加和, 但相应地分解峰顶温度明显提前。

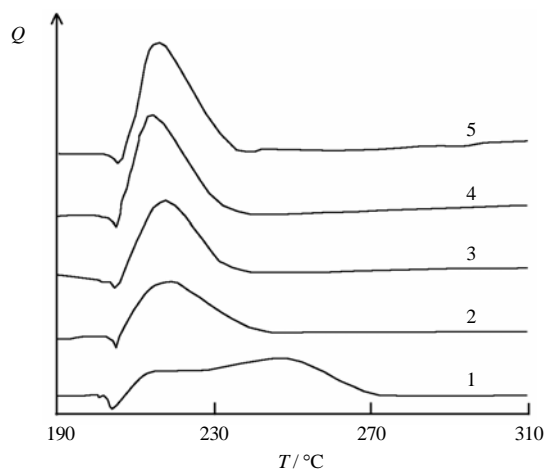


注: 1 为 AP; 2 为 RDX; 3 为 RDX-AP 混合体系 (w_{AP} 为 4.0%), 升温速率为 $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图 1 AP、RDX、RDX-AP 体系的 DTA 曲线

2.2 不同含量 AP 对 RDX 热分解的影响

不同配比的 RDX 和 AP 混合试样的 DTA 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着 AP 含量的增加, RDX-AP 混合体系分解峰的峰形越来越尖锐, 说明其分解速率加快。这主要是出于 RDX 快速分解放出大量的热, 提高了体系的温度, 加速了 AP 的分解, 由于 AP 的分解又是一个自催化反应过程^[7], 所以使得 AP 的分解峰显著提前; 而 AP 分解放出的 NH_3 对 RDX 的热分解又产生催化作用^[8]。这两方面的相互促进提高了混合体系的分解速率, 并且随着 AP 含量的增加, 分解放热峰逐渐合并为一个尖峰。对比图 2 中的曲线形状发现,



注: w_{AP} : 1 为 4.0%; 2 为 8.0%; 3 为 12.0%; 4 为 16.0%; 5 为 20.0%, 升温速率为 $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图 2 不同 w_{AP} 的 RDX-AP 混合体系的 DTA 曲线

当 AP 含量大于 4% 时, RDX-AP 混合体系的分解放热峰对应的峰顶温度明显改变, 实验结果见表 1。

表 1 不同 w_{AP} 的 RDX-AP 混合体系的 DTA 参数

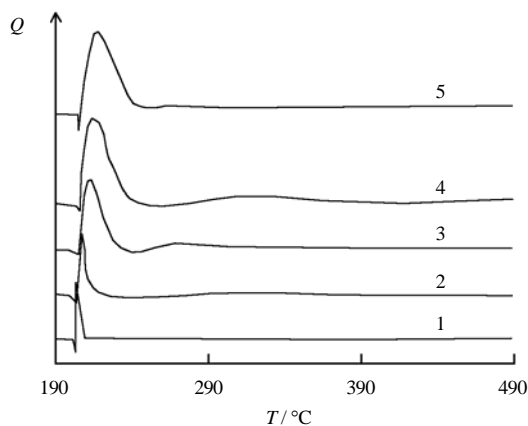
w_{AP}	吸热峰 峰顶温度 / $^{\circ}\text{C}$	放热峰 峰顶温度 / $^{\circ}\text{C}$	ΔT^* / $^{\circ}\text{C}$	热效应 ΔH / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
/ %	$T_{m,1}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{m,2}$ / $^{\circ}\text{C}$		
0	204	248	-	1 400
4.0	204	247	-1	1 375
8.0	204	218	-30	1 352
12.0	204	217	-31	1 497
16.0	204	215	-33	1 613
20.0	205	216	-32	1 825

注: $\Delta T^* = T_{m,2} - T_{m,1}$, RDX

已知差热曲线的峰面积 S 和反应的热效应 ΔH 成正比^[9]。由此可以根据峰面积的大小估算不同配比 RDX 和 AP 混合体系的热效应。由表 1 可见, 随着 AP 含量的增加, 混合体系分解放出的热量逐渐增大, 并且当 AP 含量在 8% 以上时, 可以使 RDX 分解的峰顶温度降低约 30 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

2.3 分解动力学参数的测定结果

以 AP 含量为 8.0% 的 RDX-AP 体系为例进行了热分解动力学方面的研究。图 3 是该体系在不同升温速率下的 DTA 曲线。由图 3 可知, 随着升温速率的增加, 放热峰对应的峰顶温度逐渐提高, 结果见表 2。



注: 升温速率 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$): 1 为 2.5; 2 为 5.0; 3 为 10.0;

4 为 15.0; 5 为 20.0。

图 3 RDX-AP 混合体系在不同升温速率下的 DTA 曲线

RDX 的分解反应近似为一级反应^[8], 根据 Kissinger 法^[10]可以计算分解活化能、表观指前因子等动力学参数。根据 Arrhenis 公式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 可以计算不同温度下的分解速率常数。RDX-AP 与 RDX 的分解动力学参数比较的结果见表 3。由表 3 可以看出, RDX 的分解活化能较小, RDX-AP 混合体系的分解活化能较大, 也就是说相同条件下 RDX 较 RDX-AP 混合体系更易分解, 可以认为 RDX-AP 混合体系比 RDX 更稳定。从分解速率常数看, 在高温时 ($T=200$ $^{\circ}\text{C}$), RDX-AP 混合体系分解速率常数明显增加, 求解的结果与 2.1、2.2 差热分析实验结果一致。

表 2 不同升温速率时 RDX-AP 混合体系的 DTA 参数

升温速率 / $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0
吸热峰峰顶 温度 / $^{\circ}\text{C}$	202	203	204	204	204
放热峰峰顶 温度 / $^{\circ}\text{C}$	205	207	212	215	218

表 3 RDX、RDX-AP 的分解动力学参数

	活化能 E / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	指前因子 A / s^{-1}	$T=200^{\circ}\text{C}$ 分 解速率 k / s^{-1}	$T=50^{\circ}\text{C}$ 分 解速率 k / s^{-1}
RDX	158.13	7.7×10^{15}	2.68×10^{-2}	2.11×10^{-10}
RDX-AP	291.23	2.69×10^{31}	1.89×10^{-1}	2.25×10^{-16}

2.4 RDX-AP 混合体系的相容性问题

相容性是指两种或两种以上的物质相互接触组成混合体系后, 体系的反应能力与单一物质相比变化的程度, 是用来评价药剂长期贮存安全性与使用可靠性的一项重要指标^[11]。过去对烟火药剂相容性的判定主要依据美国 Honeywell 公司的 F. D. Swanson 所提出的以 DTA 峰顶温度 T_m 的漂移值 ΔT , 作为评定烟火药剂相容性的指标。根据峰温向低温方向漂移值的大小, 将相容性分为 4 个等级, 既:

A	$\Delta T < 2^{\circ}\text{C}$	相容
B	$\Delta T = 3 \sim 5^{\circ}\text{C}$	中等相容
C	$\Delta T = 6 \sim 15^{\circ}\text{C}$	不相容
D	$\Delta T > 15^{\circ}\text{C}$	严重不相容

但该相容性等级的标准实验条件和划分等级的理论依据未见报道^[12]。

按照峰顶温度的漂移值 ΔT 判断, RDX-AP 混合体系在稍高的条件下应该不相容。但分析该体系组成可知, 影响其贮存安全性和使用可靠性的因素主要是 RDX 和 AP 的分解反应。由表 3 给出的动力学数据可知, 在烟火药剂的使用温度范围内 ($T < 50$), 该体系的分解反应速率常数与 RDX 纯品相比变小了, 这就意味着通常温度下, 该混合体系更加稳定, 既 AP 的加入不会提高体系的反应能力, 所以可以初步判断, 常温下 RDX-AP 混合体系是相容的。防化研究院相容性评价实验室的测试结果也证实了这个结论。因此, 笔者认为对于以分解为特征的烟火药剂, 在评价它们之间的相容性时, 可以以差热分析结果求得的分解速率常数作为一种方法评估的依据, 这种方法较为迅速、有效。

3 结论

(1) 在 RDX 中加入 AP 后, 由于 AP 与 RDX 热分解过程的相互作用, 使得两者混合的分解温度显著降低。当 AP 含量在 8% 以上时, 可以使 RDX 分解的峰顶温度降低约 30°C 。

(2) 测定了 RDX-AP 混合体系的热分解动力学参数, 表明 RDX-AP 混合体系分解活化能高于 RDX 的分解活化能, 既 RDX 中加入 AP 之后安定性提高。通过分析分解速率常数可知, 低温下该体系比 RDX 纯品更稳定, 高温下却更容易分解。在贮存温度范围内, 完全可以满足相容性要求。

(3) 对于以分解为特征的烟火药剂, 分解速率常数可以作为其相容性的一种快速评估依据。

参考文献:

- [1] Fony H T, et al. Thermal analysis of brached GAP [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, (311): 105.
- [2] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials T L [J]. *Combustion and Flame*, 1998, (112): 533.
- [3] Chakraborty D., Muller R. P., Dasgupta S., et al. A detailed model for the decomposition of nitramines: RDX and HMX [J]. *Journal of Computer-Aided Material Design*, 2002, 8 (2): 203~212.
- [4] 洪伟良, 刘剑洪, 赵凤起. 纳米 CUO-PbO 的制备及对 RDX 热分解的催化作用 [J]. *含能材料*, 2003, 11 (2): 76~79.
- [5] 刘建辉, 冯朝阳, 刘信儒. 金属氧化物对 RDX 热分解影响的研究 [J]. *火工品*, 2003, (2): 34~36.
- [6] 陈力, 龚华, 刘训恩. 两种新型含铜催化剂对 RDX/AP 催化分解的研究 [J]. *推进技术*, 1995, (5): 82~85.
- [7] 张仁. 固体推进剂的燃烧与催化 [M]. 湖南: 国防科学技术大学出版社, 1992: 15~30.
- [8] D. F. Debenham, A. T. Owen. The themal decomposition of RDX in 1,3,5-trinitrobenaeene [J]. *Symp. Chem. Problem Stab. Explos*, 1976, (4): 201~220.
- [9] 李余增. 热分析 [M]. 北京: 清华大学山版社, 1987: 132~136.
- [10] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 65.
- [11] 李静, 姚朴, 侯毓悌. 火工品药剂相容性问题的探讨 [J]. *火工品*, 2001, (1): 45~48.
- [12] 周遵宁, 潘功配, 张建国. 赤磷与几种烟火材料的相容性 [J]. *火工品*, 2002, (2): 36~38.