

【兵器与装备】

环境湿度对双基发射药热分解的影响*

张 军¹, 路桂娥¹, 庄 钰²

(1. 军械技术研究所, 石家庄 050000; 2. 河北理工大学, 河北 唐山 063020)

摘要:为了探求环境湿度对双基发射药热分解的影响规律, 实验中人工模拟不同环境湿度条件, 并用微热量仪对该发射药进行等速升温实验, 获得了不同湿度条件下的热流曲线. 对实验结果进行处理与分析后, 分别得出了反应热、开始加速分解的温度、峰形与湿度间的变化规律.

关键词:物理化学; 相对湿度; 双基发射药; 热分解

中图分类号: TJ450

文献标识码: B

文章编号: 1006-0707(2008)06-0053-03

由于发射药的本身结构特点, 使其在长期贮存过程中能缓慢自行分解, 生成气体, 并产生热量, 如果气体产物和热量没有即时排出, 它们反过来会加速发射药的分解, 降低其贮存寿命^[1-2]. 而影响发射药热分解的环境因素主要是温度和湿度, 温度对发射药热分解的影响已进行一定研究, 并获得一些经验公式, 如 Arrhenius 方程^[3]: $K = Ae^{(-E/RT)}$, 但目前人们对湿度影响发射药热分解的物理机理尚不清楚, 国内外文献中也找不到湿度对发射药热分解影响的理论计算公式.

双基发射药是部队已列装的一种重要发射药, 目前对库存条件下其热分解规律还没有人深入研究. 如果摸清了环境湿度对其热分解的影响规律, 既可减少不必要的库房温、湿度控制的巨大开支, 对掌握其贮存寿命也有重要意义.

1 实验

1.1 实验条件的选择

如果样品量过大, 实验危险性将增加, 而且有可能超过热量计的量程, 而样品量过小, 则样品的代表性受到限制. 经过安全性实验和摸底实验, 初步把样品量定在 10 mg 左右, 为尽可能接近实际情况, 在基本保持原药形的基础上切下约 10 mg 药粒.

1.2 仪器

RD496-III型微热量仪: 灵敏度为 50~70 $\mu\text{V}/\text{mW}$, 控温精度优于 ± 0.001 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 量热准确度优于 1%, 检输出功率范围为 2 μW ~1 W. 其构造和原理详见文献[4]; 玻璃试管: 口径 0.5 cm, 体积为 1.5 mL; 酒精喷灯; DU65 型电热油浴恒温箱; BT2245 型电子天平.

1.3 样品及湿度控制

选择双基发射药中最具代表性的样品之一: 双芳

-316/1, 粒状, 新品. 为了获得不同的环境湿度条件, 将药粒放在温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中干燥 2 小时, 此时测得推进剂的相对湿度 (RH) 为 2%. 取部分湿度为 2% 的药粒分别放在装有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHSO_4 , NaNO_2 , NH_4Cl , KBr , NaBrO_3 饱和盐溶液的密闭容器空间内, 利用不同饱和溶液在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时可保持相对稳定的相对湿度. 见表 1.

表 1 20 $^{\circ}\text{C}$ 时不同饱和盐溶液对应的湿度大小

饱和盐溶液	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaHSO_4	NaNO_2	NH_4Cl	KBr	NaBrO_3
RH/%	32.3	52	66	79.5	84	92

放置 30 多天后测得药粒具有不同的相对湿度.

1.4 方法

1) 将约 10 mg 且 RH = 2% 的药粒装入体积为 1.5 mL 玻璃试管中, 用酒精喷灯将玻璃试管密封.

2) 将微热量仪的起始温度设为 80 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 β 为 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 将装有样品的密封玻璃管放入量热池, 恒温预热 1 h 后, 启动仪器进行热解过程测量并记录热流曲线.

3) 对湿度 RH 为 32.3%, 52%, 66%, 79.5%, 84%, 92% 的样品用酒精喷灯做相同密封处理, 重复上述实验步骤.

2 结果与讨论

2.1 反应热 H_0 与湿度的关系

升温速率 $\beta = 5$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下, 不同湿度的双芳 -316/1 热分解的热流曲线见图 1, 相关特征数据见表 2.

密封条件下, 双基发射药从 80 $^{\circ}\text{C}$ 开始受热分解, 到实验结束能量已经释放完毕, 总放热量基本等于总能量. 从表 2 中可以看出, 对于湿度而言, 反应热 H_0 的变化规律不

* 收稿日期: 2008-06-06

作者简介: 张军(1982—), 男, 江西德兴人, 硕士研究生, 主要从事军用化学品安全技术研究.

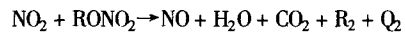
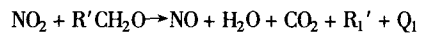
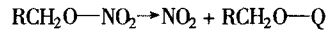
明显,在平均值 24.89 附近上下波动.主要原因包括:① 贮存环境的影响.由于在 20 ℃,不同湿度的气氛环境下贮存了 30 多天,G 发生缓慢分解,失去了不同热量;② 实验操作引起误差.尽管实验中把湿度作为唯一变量,其他因子如升温程序的设定、预热时间、样品形状、密封玻璃管的体积等作为定值来实施,但人为操作带来的误差不可避免;③ 仪器本身的误差以及记录系统引起的误差.加上样品量只有 10 mg 左右,湿度对 H_0 的影响效果极易受上述原因干扰.

2.2 开始加速分解的温度 T_0 与湿度的关系

双基发射药开始加速分解意味着其含有的中定剂已消耗完毕. T_0 越高,中定剂消耗完所用的时间越长,则安定性越好.由表 2 可看出:随着湿度的增加,双基发射药开始加速分解的温度 T_0 总体呈下降趋势.

由于双基发射药中的硝化棉和硝化甘油的 O—NO₂ 键

最不牢固,受热容易断裂.故初始分解阶段主要是硝酸酯键的断裂^[5].其反应为:



NO_2 加速硝酸酯的分解反应为 NO_2 自动催化反应,使分解速度逐渐变快.由于 T_0 前反应生成的 NO_2 大部分被中定剂吸收,还有一部分被 H_2O 吸收生成 HNO_3 和 HNO_2 ,所以 NO_2 自催化作用微弱,而 H^+ 对整个反应起催化作用.因此当湿度从 2% 增加到 92% 的过程中,随着水分的增多, H^+ 催化作用越加强烈,加上反应释放的热量使密封玻璃管内的温度和压力增加,大大加速了药粒的分解进程,故 T_0 随着湿度的增加反而减小.

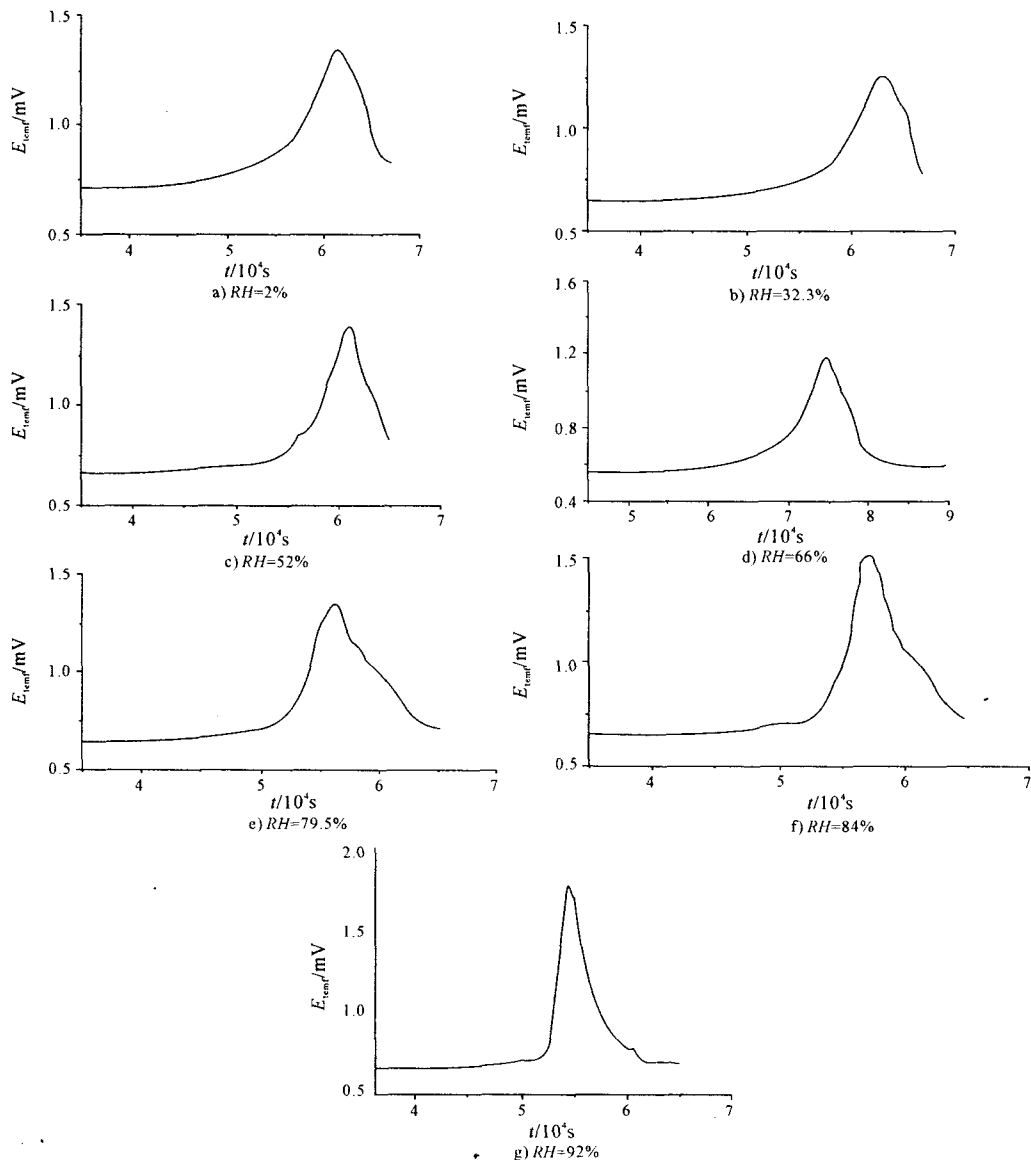


图 1 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 升温速率条件下经 20 ℃ 和不同湿度处理的双基发射药热流曲线

表2 5 °C·h⁻¹升温速率经 20 °C 和不同湿度处理的双基发射药的热流曲线的特征数据

RH/%	m/mg	t ₀ /(h:m:s)	T ₀ /°C	t _p /(h:m:s)	T _p /°C	H ₀ /(J/g)
2.0	10.4	14:03:20	136.1	18:50:40	155.5	21.85
32.3	10.5	13:53:20	135.6	18:47:40	155.0	27.38
52.0	10.4	13:20:00	133.3	18:43:20	154.9	26.85
66.0	10.8	13:08:20	132.5	18:40:10	154.7	29.51
79.5	10.1	12:30:40	130.0	18:36:40	154.6	23.29
84.0	10.6	12:13:20	128.9	18:21:00	153.3	24.05
92.0	10.2	12:40:20	130.7	18:14:30	152.9	21.36

注: m 是样品质量, t_0 和 T_0 是开始加速分解的时间及温度, t_p 和 T_p 是分解速率最大时的时间及温度, H_0 是反应热。
 $\Delta t = t_p - t_0$, $T_0 = 80 + 5t_0$, $T_p = 80 + 5t_p$.

2.3 湿度对峰形的影响

从图 1 可以看出,在同一升温速率条件下,不同湿度处理后,双基发射药的热流曲线有个特点,即从开始加速分解点开始,出现一段缓坡,然后上升到达峰顶。随着湿度的增加,抑制 NO₂ 自催化作用和 H⁺ 催化作用加强,故缓坡越来越陡,峰宽越来越窄。

3 结论

- 1) 湿度对双基发射药的反应热大小影响不大,没有明显变化规律。
 - 2) 随着湿度的增加,双基发射药开始加速分解温度 T_0 逐渐下降。因此湿度越大,其安定性越差。
 - 3) 随着湿度的增大,分解峰越来越陡,峰宽越来越窄。
- 定性研究了环境湿度对双基发射药热分解的影响,证

明了库存条件下湿度确实严重影响发射药的贮存寿命,应该严格控制库房温湿度,但对具体湿度的控制范围还未得出定量结论,这是以后研究中需要进一步解决的问题。

参考文献:

- [1] 路桂娥,江劲勇,陈明华.发射药的热自然实验研究[J].火炸药学报,2000(3):48.
- [2] 陈明华,江劲勇,路桂娥.湿度对发射药热自然的影响[J].火炸药学报,2000(3):45.
- [3] 吴越.催化化学[M].北京:科学出版社,1990.
- [4] Ji M, Liu M Y, Gao S L, et al. A new microcalorimeter for measuring thermal effects [J]. Instrumentation Science & Technology, 2001(1):53.
- [5] 刘继华.火药物理化学性能[M].北京:北京理工大学出版社,1997.

(上接第 48 页)

4 改善驻退机温升过快的对策

- 1) 在火炮进行炮口制退器设计时,应在保证安全和满足相关标准要求的基础前提下,尽可能地提高炮口制退器的效率,降低火炮发射时的自由后坐能量。
- 2) 在火炮进行反后坐装置设计时,对反后坐装置内的有关液流通道的设计应尽量采用光滑过渡,以减小液流阻力;在结构允许的条件下,尽可能提高驻退机的容积,增加驻退液的液量。
- 3) 在火炮进行整体方案设计时,应考虑反后坐装置的散热条件。在反后坐装置有外防护的条件下,应在周围开设窗口,以提高散热性能。

4) 在火炮制造生产过程中,应控制反后坐装置内装配的各零部件的光洁度,减小运动时的摩擦阻力,特别是节制杆、节制环等直接控制液流速度的零部件应特别控制。

5) 在火炮使用过程中,为使火炮在战斗中能连续地发射,应根据气温情况和作战使用情况,合理调整射速或采取降温措施,来保证驻退液温升不超过限度、反后坐装置正常工作,保障作战任务的顺利完成。

参考文献:

- [1] 谈乐斌.火炮概论[M].北京:北京理工大学出版社,2005.
- [2] 张相炎.火炮设计理论[M].北京:北京理工大学出版社,2005.