

# 温度和湿度对发射药自燃的影响

战志波, 江劲勇, 陈明华

(军械工程学院军械技术研究所, 河北 石家庄 050000)

**摘 要:** 为了解环境温度和湿度对发射药热自燃规律的影响, 以某单基发射药为例, 在实验室中进行小型实验。采用均热块模拟加热、加湿法, 选用不同直径的反应器, 改变反应器中发射药所处环境温度和湿度, 得到温度—湿度—自燃时间数据。结果表明, 均热块温度越高, 单基发射药的自燃时间就越短; 当均热块温度一定, 绝对湿度从相对较小值逐渐增大时, 单基发射药的自燃时间先是变短, 当达到最小值后又逐渐变长, 直到发射药不自燃。表明湿度对单基发射药自燃规律的影响显著。

**关键词:** 物理化学; 单基发射药; 环境温度; 环境湿度; 自燃

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)05-0074-03

## Effect of Temperature and Humidity on Thermal Self-ignition of Propellant

ZHAN Zhi-bo, JIANG Jin-yong, CHEN Ming-hua

(Ordnance Technology Research Institute, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** In order to investigate the influence of the environment, including the temperature and the humidity, on the self-ignition hazard in ammunition, taking the certain single base propellant as an example, a small-scale test is carried out in the laboratory. The single base propellant is placed in the conditions of changing the temperature value and the humidity value of the environment. The relation among environment temperature, humidity and self-ignition time is obtained. The results show that the higher the hot piece temperature, the shorter the self-ignition time of the single base propellant. Under the condition of the constant temperature of the hot piece when the absolute humidity enlarges from a relatively minor value, the self-ignition time of the single base propellant became short first, then became long after the minimal value appeared, at last, the self-ignition would not happen, indicating that the influence of humidity is obvious.

**Key words:** physical chemistry; single base propellant; ambient temperature; ambient humidity; self-ignition

## 引 言

通常发射药存贮在一定温度和湿度的弹药库中时, 通过各种空隙、包装裂缝与外界环境接触, 经过一定的时间后, 会吸收空气中的水分。较高的环境湿度会使发射药加速分解并放出热量。同时, 由于发射药含有水分, 在热分解反应中水对药的分解产生催化作用(水解作用), 使发射药加速分解。在温度和湿度双重因素的作用下, 如果发射药热分解产生的热量不能扩散到环境中, 而是积累于发射药内部, 将导致发射药发生自燃<sup>[1]</sup>。

早在 20 世纪 60~70 年代, 北约各成员国对库存弹药中发射药自燃问题已进行过研究, 但着重于大

型发射药柱, 荷兰国防研究院对发射药的自燃进行了较深入的研究; 我国于 20 世纪 60 年代相继对火炸药的热爆炸理论和实验进行了研究, 并研究了发射药的自燃问题<sup>[2]</sup>。由于人们对发射药分解的动力学研究进展缓慢, 加上自燃试验时间长, 耗资大, 使此类研究的应用受到一定程度的限制, 发表的文献很少。

目前, 热爆炸实验的发展落后于热爆炸理论, 这主要是由于热爆炸实验研究所需的实验装置和实验条件的设计难以达到理论模型的要求<sup>[3]</sup>, 尤其是含能材料的热爆炸实验危险性较大以及研究方法的限制所致。基于上述情况, 本研究选用单基 9/7 发射药, 在实验室中进行小型实验, 通过均热块模拟加热及加湿法, 选用不同直径的反应器, 在改变均热块温

度和湿度的条件下,得到温度—湿度—自燃时间数据,对实验数据进行处理,确定了发射药自燃时间与环境温湿度的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 测试原理

实验装置简图如图1所示。根据Arrhenius方程和Newton冷却定律可得生热速率和热损失速率:

$$q_G = VQC_p^n e^{-E/RT};$$

$$q_L = \lambda S(T - T_a)$$

式中: $S$ 为与反应器或周围环境相接的反应物的表面积, $\lambda$ 为传热系数。

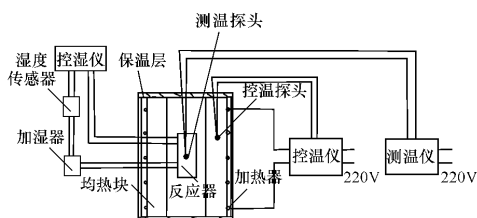


图1 实验装置简图

Fig.1 Sketch of experimental setup

发射药自燃的特点是临界条件的存在,包括有关参数的临界值,如温度、样品的体积、热传递系数等。在其他条件固定的情况下,某参数的小变化可引起体系的激烈变化。根据热产生和热散失方程,当环境温度大于 $T_a$ 时,热量积累大于热量散失,将发生热自燃<sup>[4]</sup>。

### 1.2 测试过程

通过加热器对均热块加热,利用控温仪控制均热块温度,使其恒温。在均热块腔体中部放入装好发射药的反应器,利用空气浴对其加热;同时用加湿器对反应器中的发射药加湿,并通过湿度传感器控制启动与关闭,使反应器中湿度保持为设定值。把测温探头插入发射药中,用测温仪测量温度及时间,并记录。均热块的上下及周围用石棉布保温隔热。

表1 单基发射药的自燃时间与环境湿度

Table 1 The self-ignition time of the single base propellant and the environment humidity

序号	$\alpha/(g \cdot m^{-3})$		$t_{\text{自燃}}/\text{min}$	
	120 C	122 C	120 C	122 C
1	32.48	22.02	766	546
2	34.80	29.29	665	456
3	37.12	32.48	662	491
4	39.05	38.50	584	499
5	41.76	39.05	不自燃	524
6		43.93		不自燃

### 1.3 实验结果

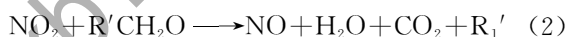
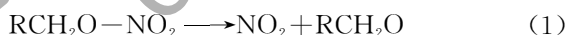
表1列出均热块温度为120 C和122 C时单基发射药自燃时间与环境湿度关系的实验结果,其中 $\alpha$ 为环境的绝对湿度。

## 2 分析与讨论

### 2.1 温度和湿度对单基发射药自燃的影响

单基发射药的主要成分为硝化棉,在贮存过程中受环境温度和湿度影响分解放热而发生的自燃自爆是一个极其复杂的物理化学过程,其反应机理主要表现在以下4个方面。

(1) 热分解。发射药在通常贮存条件下,就能发生缓慢的热分解。单基发射药的热分解分为两个阶段:一是各成分的初始分解阶段,硝酸酯键的断裂反应,该反应为单分子吸热反应,释放出气体产物 $NO_2$ ;二是分解产物之间的放热反应并促使火药各成分的放热分解反应<sup>[5-6]</sup>。其反应式为:



$NO_2$ 加速硝酸酯的分解反应叫 $NO_2$ 自动催化反应。总的分解反应为放热反应。

(2) 热积累的加速作用。由于 $NO_2$ 的自动催化放热反应,若热量不能及时导出,则热量不断积累使发射药升温。若温度升高10 C,发射药的反应速度将增加3倍左右。

(3)  $H^+$ 的催化作用。发射药分解放出的 $NO_2$ 和 $NO$ 遇水生成 $HNO_3$ 和 $HNO_2$ ,此时介质呈微酸性,这时 $H^+$ 对药的分解起催化作用。其反应为:



这就是说,在微量水和酸性条件下,火药的水解比较严重。

(4) 温度对发射药化学反应速率的影响。在讨论温度对反应速率的影响时,常用反应速率常数 $k$ 表示反应速率,反应速率常数与温度的关系可用阿累尼乌斯公式表示: $k = A \exp(-E/RT)$ 。在一定的温度区间内,发射药的活化能可近似认为不变,由阿累尼乌斯公式可知,温度越高,反应速率越快。

### 2.2 湿度对自燃时间的影响

对表1中数据进行处理,得到单基发射药在均热块温度分别为120 C和122 C时绝对湿度与自燃时间的关系曲线,如图2所示。

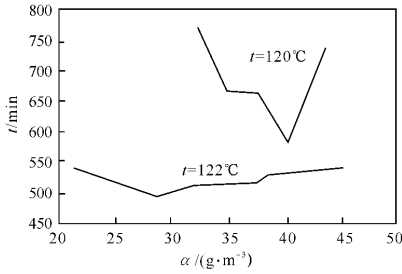


图 2 均热块温度为 120℃ 和 122℃ 时发射药  
自燃时间与绝对湿度的关系

Fig. 2 Relations between self-ignition time and absolute humidity at hot piece temperature of 120℃ and 122℃

由图 2 可以看出,两条曲线形状相似,当绝对湿度逐渐增大时,单基发射药的自燃时间先变短,达到最小值后自燃时间又逐渐变长,直到发射药不自燃。由此可见,湿度对发射药自燃规律的影响显著。

### 2.3 均热块温度对自燃时间的影响

图 3 是单基发射药在绝对湿度分别为 32.48 和 39.05 g/m<sup>3</sup> 时,均热块温度与自燃时间的关系曲线。

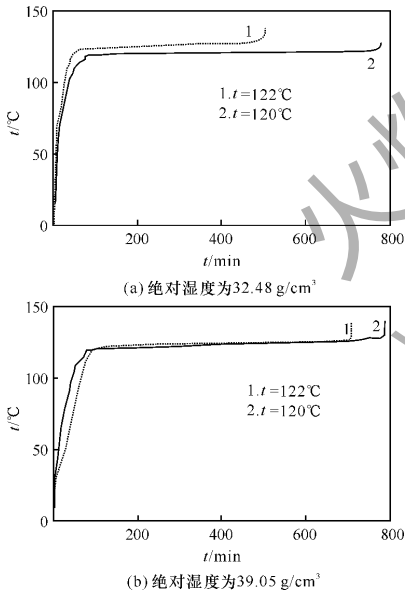


图 3 绝对湿度为 32.48 和 39.05 g/m<sup>3</sup> 时  
发射药温度与时间关系

Fig. 3 Relations between propellant temperature and time (absolute humidity  $\alpha=32.48$  and  $39.05 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

由图 3 可看出,当绝对湿度为 32.48 g/m<sup>3</sup> 时,均热块温度为 120℃,对应的自燃时间为 766 min;当均热块温度为 122℃ 时,对应的自燃时间为 491 min;当

绝对湿度为 39.05 g/m<sup>3</sup> 时,均热块温度为 120℃ 对应的自燃时间为 584 min;均热块温度为 122℃ 对应的自燃时间为 524 min。由此可知,均热块的温度越高,单基发射药的自燃时间就越短。

## 3 结 论

(1) 在药柱直径和绝对湿度相同的条件下,环境温度越高,单基发射药的自燃时间就越短。

(2) 绝对湿度逐渐增大时,单基发射药的自燃时间先是变短,当均热块温度为 120℃,绝对湿度约为 39.05 g/m<sup>3</sup> 时,自燃时间最短;当均热块温度 122℃,绝对湿度大约为 29.29 g/m<sup>3</sup> 时,自燃时间最短。之后,随着绝对湿度的继续增大,自燃时间又变长,直到发射药不自燃。

### 参考文献:

- [1] Mark W, George P. Prediction of propellant and explosive cook-off for the 30-MM HEI-T and raufoss Mpld-T rounds chambered in a hot Mk44 barrel (Advanced amphibious assault vehicle-AAAV), ADA388280[R]. Springfield:NTIS,2001.
- [2] 刘礼斌,路桂娥,江劲勇,等.湿度对发射药热自燃的影响[J].火炸药学报,2000,23(3):45-47.  
LIU Li-bin, LU Gui-e, JIANG Jin-yong, et al. Influence of humidity on the thermal self-ignition of propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 28(3): 45-47.
- [3] Colakovic M. Probability estimation for the selfignition of the gun powder[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992(17):110-115.
- [4] 陈明华.箱装发射药的温度变化规律及其安全性分析[J].化工学报,2001,52(1):61-63.  
CHEN Ming-hua. Analysis of temperature variation and safety of propellant in box [5]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2001, 52(1): 61-63.
- [5] 贡雪东,肖鹤鸣.一元硝酸酯热解反应的理论研究[J].物理化学学报,1997,13(1):36-41.  
GONG Xue-dong, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis of mononitrate esters[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(1): 36-41.
- [6] 贡雪东,肖鹤鸣.多元硝酸酯热解反应的理论研究[J].物理化学学报,1998,14(1):33-38.  
GONG Xue-dong, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis of polynitric esters [J]. Acta-Physico-Chimica Sinica, 1998, 14(1): 33-38.