

底排药剂热分析试验研究

陈明华 崔洪营¹ 王卫民²

(军械工程学院军械技术研究所, 石家庄 050000; 北京军区 66447 部队¹, 阳泉 045233; 海军 92207 部队², 井陉 050301)

摘要 为了研究底排药剂的分解放热规律, 利用差动热分析仪(DSC)在不同的升温速率条件下对药剂热分解性能进行了测试, 并利用 Kissinger 法对试验结果进行了分析处理, 得到了药剂热分解的活化能和频率因子等参数。底排药剂在 $2.5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率条件下, 其热分解的峰顶温度分别为 633.7°C 、 640.1°C 、 643.3°C 和 650.5°C , 活化能和频率因子分别为 $7.51 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $5.58 \times 10^{42} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词 底排 差动热分析仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC) 焓变 Kissinger 法

中图法分类号 TQ562 TQ567; **文献标志码** B

炮弹弹丸在飞行过程中底部阻力在总阻力中占有较大比例, 约占全部阻力 50% 以上^[1], 因此提高弹丸射程很关键的一个问题就是降低底部阻力, 采用底部排气装置是目前常用的方法之一。目前国内外底排弹所采用的底排药剂大致有两种类型^[2]: 复合底排药剂和烟火底排药剂。近年来, 由于烟火底排药剂具有燃烧温度高、减阻性能好、加工工艺简单、原材料来源丰富等优点, 被广泛应用于各类底排弹药中。

底排药剂燃烧后产生高温气体, 并以一定的流量持续地从弹丸底盖上的喷口喷向弹底后部的低压区, 从而提高底部压力、降低底部阻力, 达到增加炮弹射程的目的^[3,4]。因此底排药剂的热分解规律决定着其功能的完成。研究中利用差动热分析仪测定了不同升温速率下药剂热分解的峰顶温度和焓变等参数, 最后利用 Kissinger 方法对测定结果进行了处理, 得到了底排药剂热分解反应的活化能和频率因子等化学动力学参数。

1 试验部分

1.1 试验仪器

CDR—4P 型差动热分析仪, 上海精密科学仪器有限公司生产。

1.2 试剂

被测样品: 底排药剂, 重量为 1 mg; 参比物: In, 重量为 1 mg。

1.3 升温速率

升温速率分别为 $2.5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 试验结果

每个升温速率条件下进行三次试验, 结果取平均值。试验结果见表 1, 图 1 为不同升温速率条件下的热分析试验结果。

表 1 底排药剂 DSC 热分析试验结果

升温速率 $/(\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	开始温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰面积/mW	焓变 $/(J \cdot g^{-1})$
2.5	597.8	633.7	150.3	7 275.9
5.0	608.1	640.1	156.3	7 364.0
10.0	607.4	643.3	165.1	7 781.3
15.0	612.6	650.5	161.1	7 698.8

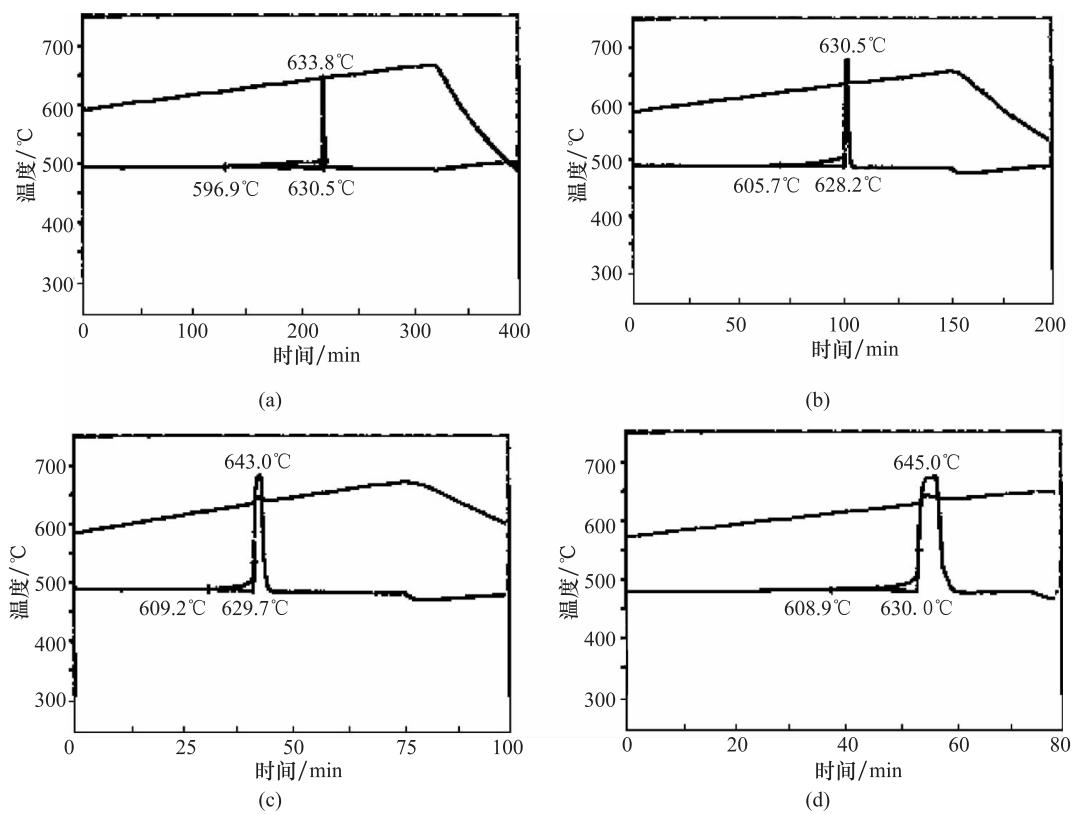


图1 不同升温速率下底排药剂 DSC 试验结果

图中所代表的升温速率:(a) $-2.5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;(b) $-5.0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;(c) $-10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;(d) $-15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

R —热力学常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; n —反应常数。

将方程组(1)结合起来, 得到:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n \quad (2)$$

式(2)两边微分, 当 $T = T_p$ (峰顶温度) 时, $\frac{d}{dt} \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = 0$, 得到:

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = A n \exp((1-\alpha)^{n-1}) \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad (3)$$

由于: $T = T_0 + \beta t$, β 为升温速率; 因此: $dT/dt = \beta$ 。

Kissinger 认为^[5], $n \exp((1-\alpha)^{n-1})$ 与 β 无关, 其值近似等于 1, 所以得到:

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (4)$$

方程(4)两边取对数, 得到 Kissinger 方程:

2 分析讨论

2.1 化学动力学参数

含能材料在贮存过程中, 能够发生热分解反应, 同时伴随着热量的释放。为了得到含能材料的分解反应规律, 采用在不同条件下等速升温的热分析方法对药剂热分解过程进行研究。根据热分解化学动力学方程、Arrhenius 方程以及升温速率可得到下面的方程组:

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \\ k = A \exp(-E/RT) \\ f(\alpha) = (1-\alpha)^n \end{cases} \quad (1)$$

方程组(1)中: α —分解深度; t —时间, s; $F(\alpha)$ —动力学机理函数的微分形式; k —反应速度; A —频率因子, s^{-1} ; T —反应温度, K; E —活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{Pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{Pi}} \quad (i=1,2,3,4) \quad (5)$$

根据表1中的测试结果,对 $\ln(\beta_i/T_{Pi}^2)$ 和 $1/T_{Pi}$ 进行线性回归,便可得到活化能 E 和频率因子 A 。

$$E = 7.51 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, A = 5.58 \times 10^{42} \cdot \text{s}^{-1}$$

2.2 焓变与峰顶温度

反应的热效应与DSC峰面积、反应物质量以及校正因子和热导率的关系可以表示为:

$$\Delta H = \frac{kA}{Gm}.$$

式中: ΔH —反应的热效应(焓变); m —反应物质量; k —热导率; G —校正因子。

底排主要的热分解反应可以表示为:



当反应物,即底排药剂的组成固定后,单位质量药剂化学反应放出的热量 Q 应为恒定,不随升温速率的变化而改变。但由于样品池并非处于绝热状态,因此不可避免地有一部分热量损失,反应时间越长,热量损失也就越多。因而与低的升温速率相比较,在高的升温速率条件下,DSC曲线中的峰面积,或者反应焓变有所增加,如表1所示。表1中,升温速率15°C时的反应焓变比升温速率10°C时小的原因,是因为二者的升温速率都很高,热量损失的很小,在仪器的测量误差范围内。

从图1和表1中可以看出,随着升温速率的提高,反应的开始温度和峰顶温度增高,这是由于在快速升温过程中,反应尚未进行,便进入了更高的

温度,造成反应滞后。

3 结论

1) 在不同升温速率条件下,利用差动热分析仪测定底排药剂的热分解参数,根据Kissinger方法得到了药剂的化学动力学参数,热分解的活化能和频率因子分别为 $7.51 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $5.58 \times 10^{42} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2) 由于底排药剂热分解的活化能比较高,因而燃烧反应在高温条件下才能快速进行,需要较高的点火能量。

3) 由于反应的滞后性,升温速率越快,药剂热分解反应的峰顶温度越高;由于反应时间的增长和热量损失的增加,升温速率越慢,热分解反应的焓变越小。

参 考 文 献

- Mathur T, Dutton J C. Base bleed experiments with a cylindrical afterbody in supersonic flow. AIAA 95-0062, 1995
- 崔艳丽, 张炎清, 马宏伟. 烟火底排药剂燃烧性能试验研究. 弹道学报, 2001, 13(2): 84-87
- Danberg J E, Nietubicz C J. Predicted flight performance of base bleed projectiles. J of Spacecraft and Rocket, 1992; 29 (3): 366-372
- 陆春义, 周彦煌, 余永刚, 等. 底排装置在压力跃变条件下的燃烧控制. 弹道学报, 2007; 19(1): 37-40
- 刘子如. 含能材料热分析. 北京: 国防工业出版社, 2008

Research on Thermal Analysis of Base Bleed Composition

CHEN Ming-hua, CUI Hong-ying¹, WANG Wei-min²

(Ordnance Institute of Technology, Ordnance Engineer College, Shijiazhuang 050000, P. R. China;

Beijing Military Area, Unit 66447, Yangquan, 045233, P. R. China; Navy Unit 92201², Jingxing 050301, P. R. China)

[Abstract] The performance of thermal decomposition for the base bleed was tested with Differential Scanning Calorimeter(DSC) at the different rate of temperature rising, the test results were disposed and the active energy and frequency factor were obtained based on Kissinger method. The peak temperatures of thermal decomposition for base bleed are 633.7°C, 640.1°C, 643.3°C and 650.5°C at the temperature rising rates of 2.5°C·min⁻¹, 5.0°C·min⁻¹, 10°C·min⁻¹ and 15°C·min⁻¹, and the active energy and frequency factor are 7.51×10⁵J·mol⁻¹ and 5.58×10⁴²·s⁻¹ respectively.

[Key words] base bleed DSC enthalpy change Kissinger method