

# 国外火炸藥参考資料

(内部資料 注意保存)

## 火炸藥物理化学安定性 分析和测试译文选集

6

1980

第五机械工业部第二〇四研究所编印

# 火炸药物理化学安定性分析和测试

## 译文选集

### 前言

火炸药物理化学安定性分析和测试译文选集共收集国外会议上有关火炸药贮存寿命及其分析测试方法方面的论文共七篇，这些论文较详细地叙述了影响火炸药贮存寿命的物理、化学因素，並介绍了测定这些因素的方法，进而对火炸药的贮存寿命进行理论予测。它部分反映了国外七十年代这方面的技术状况。

本译文选集不仅对从事火、炸药理、化安定性分析和测试的研究人员有一定指导意义，而且对研究火、炸药，设计发动机装药以及火、炸药库的保管和检验人员亦有参考价值。

限于时间和水平，本译文尚有不足之处，望读者指正，本译文选由谢玉立译 刘忠良校。

## 目 录

1. 热化学方法测定动力学常数的比较。  
R. N. Rogers.
2. 关于美军导弹系统的火箭发动机使用期可靠性(试验)大纲。  
L. DeAngelis, R. Bell.
3. 固体推进剂火箭发动机贮存寿命的控制因素。  
E. Stenson.
4. 固体火箭推进剂适用期的分析和预报。  
N. Vanderhyde, W. E. Baumgartner.
6. 醋酸纤维和乙基纤维包复层与双基推进剂的相互作用。  
R. Stenson.
5. 热带贮存条件对高能炸药特别是对淤浆的安定性的影响。  
E. G. Mahadevan.
7. 环境对枪炮发射药加速老化的影响。

# 热化学方法测定动力学常数的比较

R. N. Rogers

本文利用对几个小量剂的测定动力学常数的方法，来测定胶化过并经安定处理的同一硝化纤维素进行了比较。应用其结果讨论了样品寿命的评价问题。

## 1. 绪言

关于热安定性，所有特殊的系统包括炸药和推进剂都必须考虑两种情况，第一，必须知道表征可靠作用范围的贮存期限和条件，第二，必须知道安全制造和贮存的极限条件。虽然大量剂的监视往往可以做为最终的试验，但还必须根据炸药的临界温度和临界时间或物理性质的恶化来予告，化学反应速度必须用定量的小量剂的动力学方法进行研究。

所有可以用来测定动力学常数的方法都有缺点，即当使用放气法时往往必须考虑扩散。但是，我们相信，由测量包含在议题中的反应的能量可以得到最准确和最逼真的结果。当用差动扫描热量计(DSC)(1)(2)测量时，可以改变压力和气氛，而不改变测量的灵敏性和准确性。用DSC测定动力学常数的四个不同的方法是本文的主要内容。

## 2. 方法

依照最简单的方法<sup>(3)</sup>，假定在每一个温度下速度常数与用DSC观测的能量迁移的速度成正比，样品的温度以线性关系通过它的分解区。由基线的偏移(b)是在一系列的反应进行的初始温度下测定的，并作这些数据的Arrhenius图。如果图是直线，反应的活化能(E)可以由直

线斜率计算。具有未知反应热的未知重量的样品可以用这个方法处理。

当样品不爆炸时，用它可以测量相应于最大速度的温度  $T_m$ 。

Arrhenius 式中的指前因子可以由测定活化能用的同一曲线，按照下式(4)得到：

$$Z = \frac{BE e^{-E/RT_m}}{RT_m} \quad (1)$$

此处  $B$  是线性加速度， $R$  是气体常数，因此，它可以非常迅速和简单的算出予告安全和稳定的参数。

适于分析 DSC 数据比较精确的方法是在几个不同的温度下测量在曲线下总面积和曲线的斜率，而且不需要测量样品的重量，除非它要求确定反应热。在任何温度下的活化能可以按照下式计算：

$$E = \frac{RT^2 (b + nb^2 / (1-X)a)}{bB} \quad (2)$$

此处  $b$  是斜率 (毫米/秒)， $n$  是反应级数， $X$  是分解分数， $a$  是曲线下面的面积 (毫米·秒)；活化能和反应级数可任选其一按照下式，用最小二乘法数值处理得到。

$$\frac{(1-X)b^2}{b^2} = \frac{(1-X)}{bT^2} \cdot \frac{BE}{R} - \frac{n}{a} \quad (3)$$

此处  $BE/R$  是直线的斜率，和  $n/a$  是截距。

Kissinger 发明的一个普通的方法经常应用于炸药，它包括在不同加热速率下多次作温度行程的程序表，按照下面的方程式算出这些数据。

$$\ln \frac{B}{T_m^2} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + C \quad (4)$$

式中 C 是常数。Kissinger 发明的方法使用差热分析仪 (DTA); 但用 DSC 会更准确。Kissinger 告诫说, 复杂反应不能用这个方法, 当处理炸药和推进剂时, 这个因素往往被忽略。

当温度不变时, 能量放出的速度也可以用 DSC 观测到, 其数据可由已知等温方法处理。

### 3. 结果

图 1 表示 1/1 硝化棉/磷酸三(2-氯化乙基)酯 (CEF) 用二苯胺稳定的系统典型的 DSC 曲线。与基线的偏移如图 2 中所示。这个图通过分解的初期部分是一直线, 用它能计算活化能, 所得的结果彼此间正好一致。指前因子按照方程式(1)计算。

为了应用更精确的方法, 在所考虑的每个温度下, 测量其局部面积和斜率。被测量的面积是由偏转测量按辛弯森法积分来校验。在任何温度下分解分数 X 由局部面积与这个温度下总面积的比得到。由这些曲线得到的数据按照方程式(3)分析, 并由实验曲线(图 1)的结果, 在图 3 中画出。活化能和反应级数由图中得到, 并且指前因子由方程式(1)得到。可以看出, 在 CEF 中被安定的硝化棉的大多数分解反应表现为一级反应。

在图 4 中给出了典型的等温分解曲线。因为在基线之上的偏转与反应速度成正比, 作数据的动力学图是非常简单的, 不需要测量斜率。在图 5 中给出这些实例曲线一级图, 全部等温数据的 Arrhenius 图示于

图6. 点散布表明等温数据的特性。偏转的对数对该时刻残渣份数的对数作图, 任何时候都很容易确定反应级数。对所有等温过程, 得到的反应级数都是1, 这与用更精确温度表的方法测得的一致。

Kissinger 方法也应用于这个系统, 数据是按照方程式(4)分析, 在图7中给出按照这个方法的数据图。

由所有的方法得到的结果列在表1进行比较。

表 1.

用四种不同的 DSC 方法确定 1. 5% 二苯胺稳定的关于  $1/1-NC/$  CEF 的动力学常数。

次序	数据分析	E (仟卡/克分子)	Z (秒 <sup>-1</sup> )
1	简易的	38.5	$8.8 \times 10^{15}$
	精确的	39.3	$2.0 \times 10^{16}$
2	简易的	39.1	$1.6 \times 10^{16}$
	精确的	41.5	$2.2 \times 10^{17}$
3	简易的	41.6	$2.3 \times 10^{17}$
	精确的	40.9	$1.1 \times 10^{17}$
	等温的	37.5	$3.4 \times 10^{15}$
	Kissinger	28.5	$1.7 \times 10^{11}$

用简单方法测定活化能平均值为 39.7 (仟卡/克分子), 散布为 3.1 仟卡/克分子。用更精确的方法测得活化能平均值为 40.6 仟卡/克分子。散布为 2.2 仟卡/克分子。Kissinger 方法得到的结果表明包括炸药在内的在大多数反应的一般特征是其值偏低。等温法的“开口端”的特性。使它难以得到肯定, 但是, 其结果不超过予期值的范围。

R. D. Smith 报导了, 关于溶液中被稳定的硝化棉的分解动力学。他们测得的活化能为 43 仟卡/克分子, 指前因子是  $10^{18}$  秒<sup>-1</sup>。由固体硝化棉得到的结果较高, 并且它的反应大概不是一般反应<sup>(6)</sup>。硝氧基键的断裂能为 36.4~39.5 仟卡/克分子。因此, 我们的结果非常准确。

关于由小剂量实验得到有用的结果, 我们用最高和最低结果来计算速度常数以便与 Smith<sup>(7)</sup> 和在 209°C 时由放气速度直接测量确定的平均速度常数 a) 进行比较。结果在表 II 中给出。

表 II

由不同的动力学常数计算的速度常数与用直接测量确定的速度常数的比较。

E (仟卡/克分子)	Z (秒 <sup>-1</sup> )	在 209°C 时的 K (秒 <sup>-1</sup> )
38.5	$2.8 \times 10^{15}$	0.031
41.6	$2.3 \times 10^{17}$	0.032
43	$10^{18}$	0.032
等温热解		0.031

可以看出在测量的温度范围之内, 它的准确性是非常好的。当研究的温度范围宽时, 予期误差增加, 但是, 当得到准确的动力学常数时, 可以得到有用的予告。例如利用平均的 E (40.6 仟卡/克分子) 和 Z ( $1.77 \times 10^{17}$  秒<sup>-1</sup>), 我们将予示 1/1-NC/CEF (被安定的) 的分解, 在 120°C 下, 24 小时内为 33%。用这个系统作为粘结剂的增塑结



合的炸药 (PBX) 表明, 在相同的条件下, 系统的损失为 35%。

还可以用于不同炸药系统之间热力学数据的定量比较, 如表 III 所示。

表 III

两种 PBX 粘结相的定量比较

粘结相 I 是 1/1 硝化棉/磷酸三(乙氧代乙基)酯用 1.5% 二苯胺安定, 粘结相 II 是 1/1 Estcine 弹性体/2, 2-二硝基丙烷克式量的-2, 2, 二硝基丙烷聚甲醛。

	I	II
E (仟卡/克分子)	40.6	40.2
Z (秒 <sup>-1</sup> )	$1.77 \times 10^{17}$	$6.9 \times 10^{14}$
T <sub>m</sub> (°C)	208	260
在 120°C 下 24 小时内分解的 %	33	0.3

简单的真空安定性试验或差热试验可以说明哪种粘结相更稳定, 但是, 要有定量数据来表明差别的大小。

应该提醒应用 DSC 方法的人, 影响被测反应的物化因素是不容忽视的。伴随反应发生相变和结构变化时, 分析数据不能使用这种方法。但是, 两个方法能检测复杂反应。依照方程式(3)作的非线性图或由等温数据作的非一次反应图(速度的对数 Log 对剩余量的对数 Log) 表示一复杂的反应。

在高于和低于一可疑点的温度下使用这个方法时, 也可以区别自动催化或固相分解和带有分解的溶化。

## 参 考 文 献

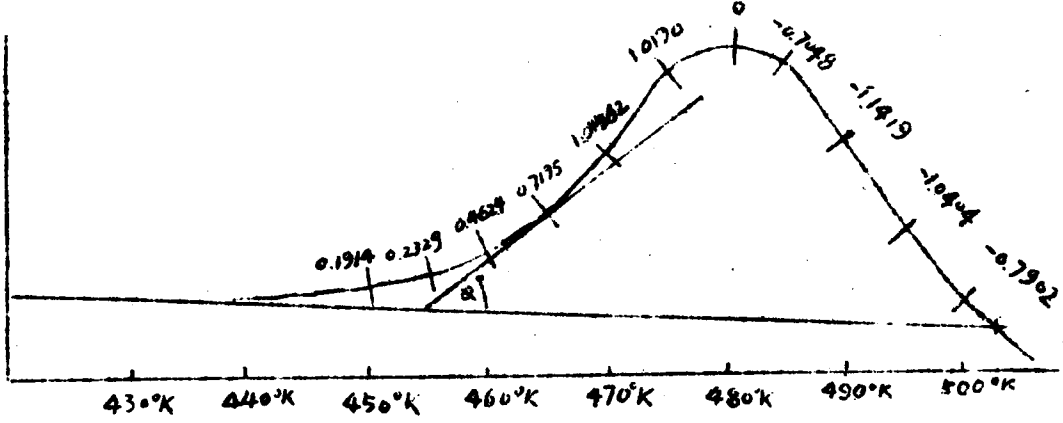
- (1) M. J. Óneill, Anal. Chem 36(1964) 1238
- (2) E. S. Watson, M. J. Óneill和 N. Brenner  
Anal. Chem 36(1964) 1233
- (3) R. N. Rogers和 E. D. Morris Anal. Chem  
38(1966) 142
- (4) R. N. Rogers和 L. C. Schmith,  
Anal. Chem 39(1967) 1024
- (5) R. N. Rogers和 L. C. Smith Thermochemical  
Acta 1(1970) 1
- (6) H. E. Kissinger Anal. Chem. 29(1957) 1702
- (7) R. D. Smith, Nature 170 (1952) 844
- (8) L. Dauerman和 Y. A. Tajima,  
AIAA Journal 6 (1968) 1468
- (9) R. N. Rogers, S. K. Yasuda和 J. Zinn,  
Anal. Chem 32 (1960) 672
- (10) J. F. Baytons, University of California  
Los Alamos Scientific Laboratory,  
Los Alamos, New Mexico 87544,  
Unpublished results (1968).

上接第8页

---

42	3.1
36	2.5
30	1.9
24	1.7
18	1.1
12	0.9
6	0.7
0	0

图1. 2.117毫克  $1/1-NC/CF_4+DPA$  在  $20^\circ$  /分下分解的程序温度曲线, 曲线外边的数值是斜率(毫米/秒),



$t$ (秒)	$b$ (nan)	$\frac{(1-x)}{b\pi^2} \times 10^9$	$\frac{(1-x)b}{b^2} \times 10^5$
204	0		
198	4.5	5.33	-23.4
192	9.8		
186	16.2		
180	22.8	13.08	-11.76
174	29.7		
168	37.3	14.74	-10.90
162	44.5		
156	51.5		
150	56	22.36	-6.86
144	59		
138	58.5	31.50	0
132	57		
126	54.3		
120	48.5	55.32	24.46
114	40.8		
108	34.8	149.7	77.74
102	28.3		
96	23.8	239.4	143.1
90	19.4		
84	15		
78	12		
72	9.8	366.7	299.0
66	8		
60	6.5	762.6	602.7
54	5.3		
48	4.1	1183	1118

下接第7页

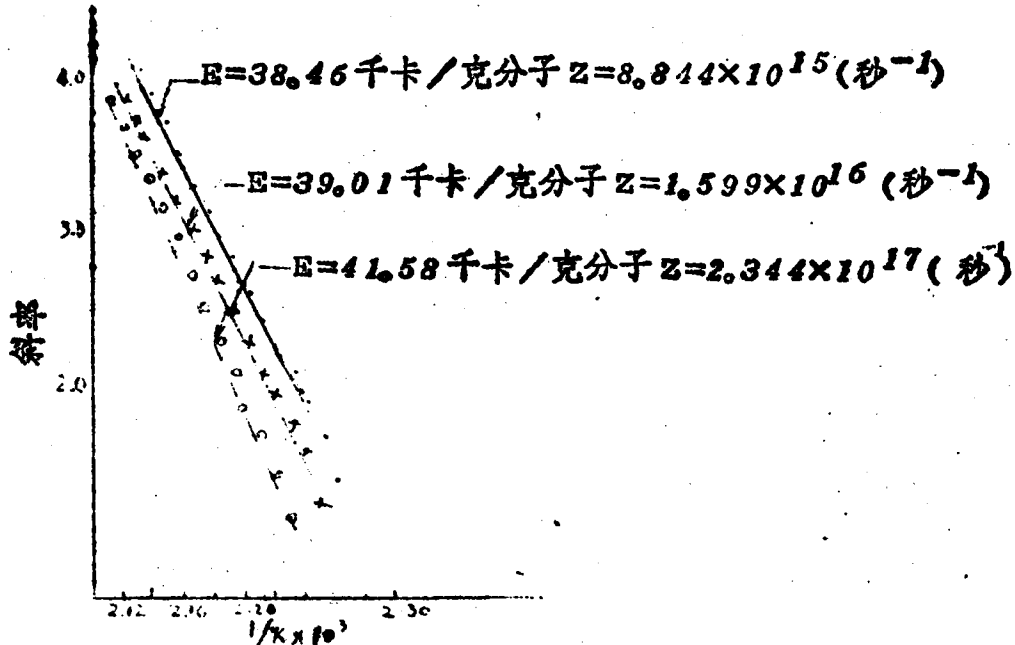


图2 程序温度数据图

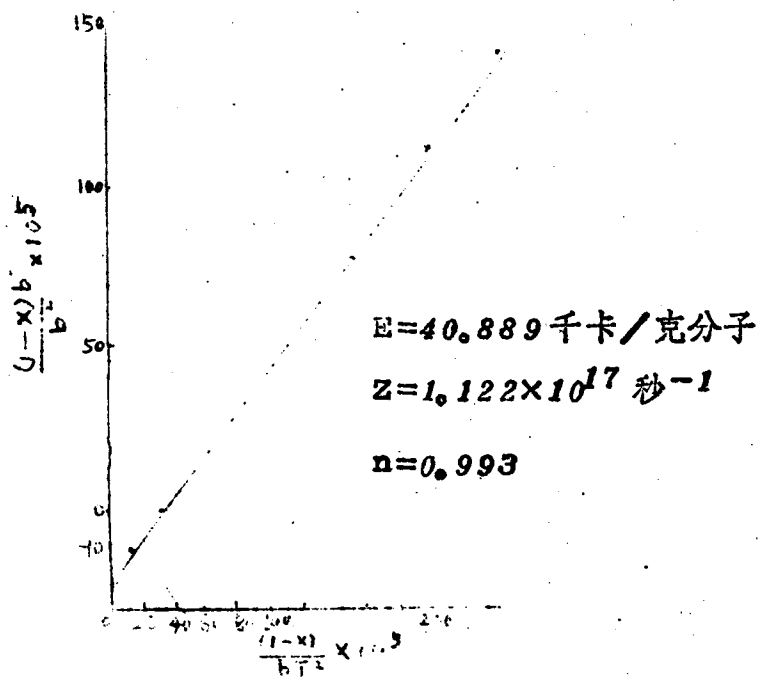


图3 程序温度数据图 5) 直线斜率是  $BE/R$ , 截距是  $-n/d$ .

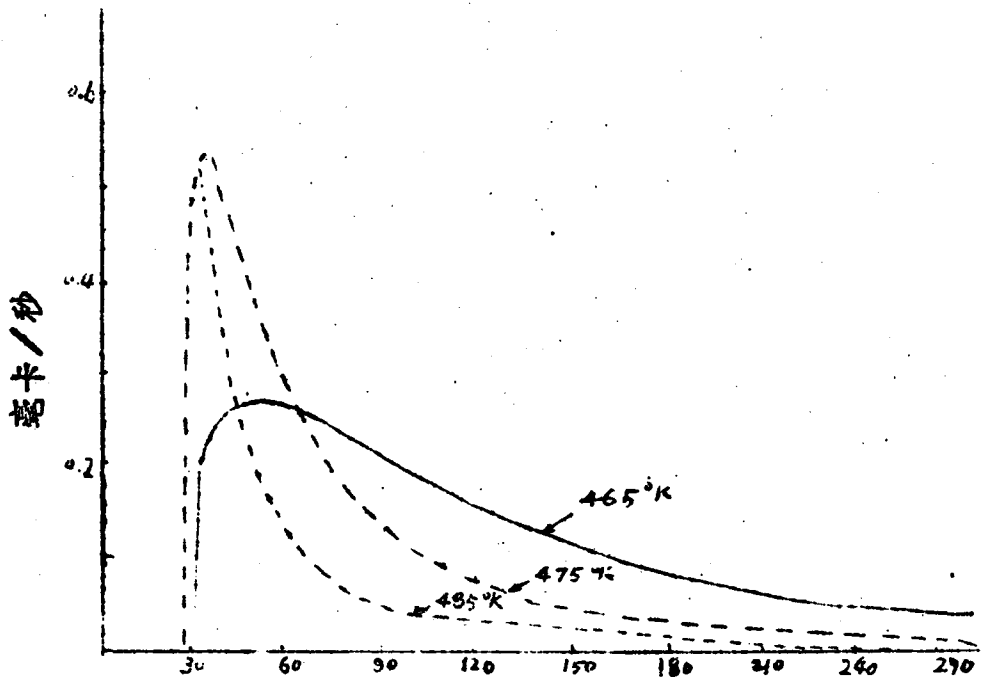


图4 1/1-NC/OPF+DPA 典型等温 DSC 曲线。

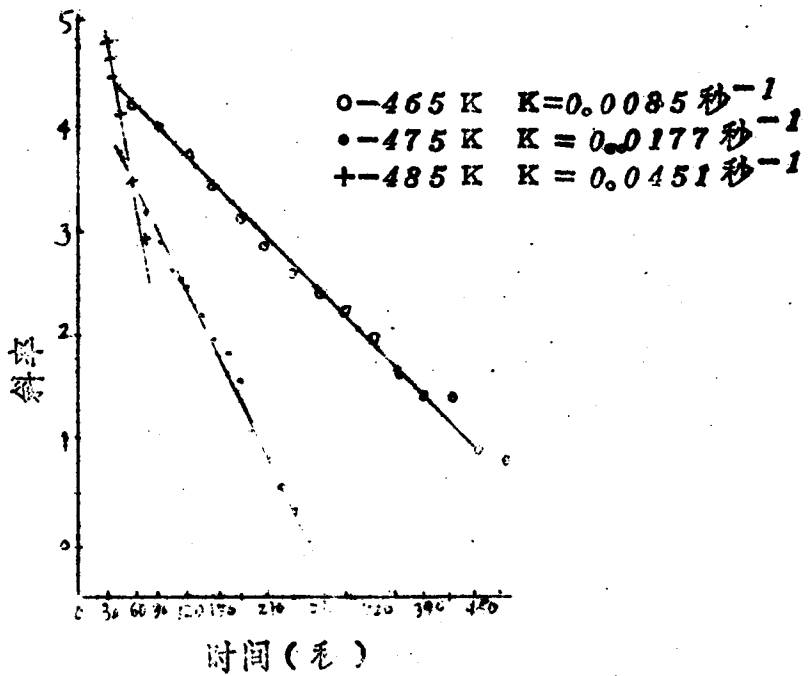


图5 等温 DSC 数据的典型一级反应图

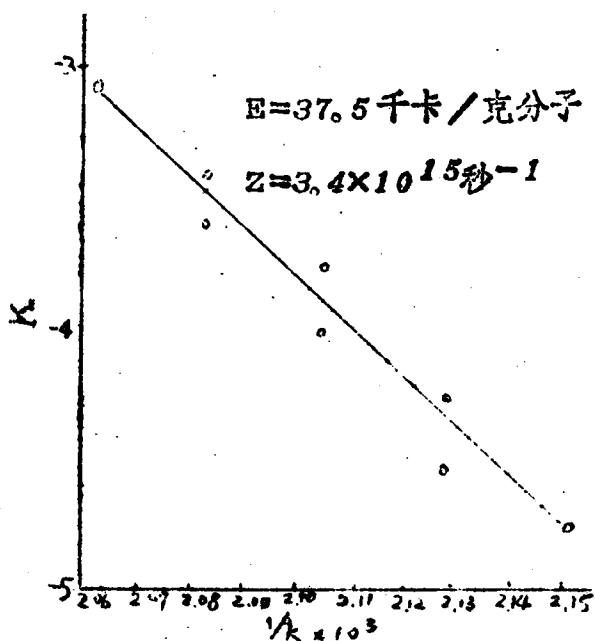


图 6 1/1-NC/CEP+DPA全部等温 DSC 数据的 Arrhenius 图

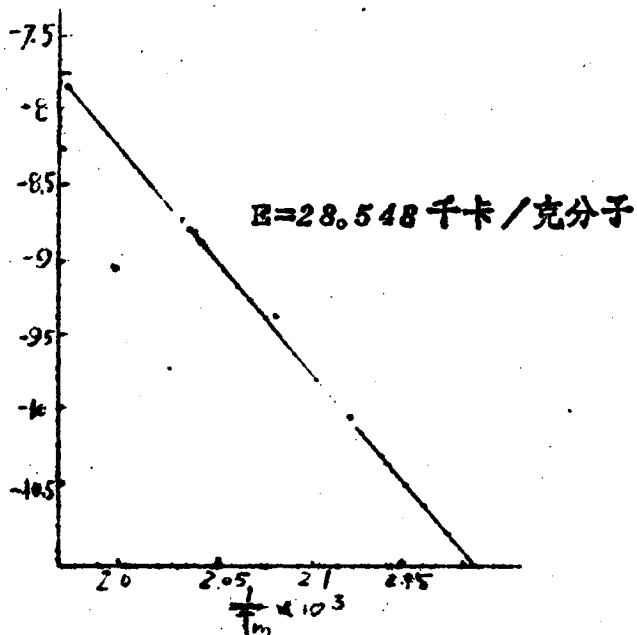


图 7 按照 Kissinger 方法 (6) 在不同的程序速度时的程序温度图。

# 关于美军导弹系统的火箭发动机 使用期可靠性试验大纲

L. DeAngelis, R. Bell

关于美军导弹系统的火箭发动机使用期可靠性试验大纲的叙述是以火箭推进剂样品的实验室分析，火箭推进剂的静止试验和战场发射的统计计算为基础的。对于战场发动机与寿命有关问题的研究和得到使用期可靠性的数据，则是数据的有效来源。应用这些数据的修正系数补偿战场上火箭推力损失，并以实验室的分析试验结果和压力与推力时间曲线来评价火箭发动机的使用寿命。引用战场发动机推进剂配方的寿命周期可靠性的数据是为了用其他技术估算或评价它们的使用寿命以减少对静止试验的依赖。作为研究予告发动机使用寿命的破坏标准的程序的一部分，已得到有关发动机推进剂配方的实验室的试验数据。虽然由发动机老化结果显示的趋势和变化已经得到，而数据还是不确定的。但是，为了研究有关火箭发动机结构完整性的破坏标准，作为它们的使用期可靠性(试验)大纲的一部分来说，继续进行实验室试验仍是需要的。

## 1. 引言

执行关于美军战地导弹系统的火箭发动机使用期可靠性大纲是为了评价(发射)准备的状态提供有关这些发动机的弹道性能和可靠性降低的最新资料，以便能适时地采取行动，校正它们的作用或进行替换以保持要求的水平。这些任务的完成象予告发动机的使用期或它的使用寿命

一样。是以几个数据的来源做基础的：

(1) 由代表在战场中的推进剂样品的化学、机械和物理试验组成的实验室试验。

(2) 全尺寸发动机的推进剂的静止试验和分析。

(3) 战场射击数据的统计计算。

业已证明这些试验和计算技术对于研究有关老化问题和在必要时通过适当的修正方法评价使用期是非常有效的。已做大量的努力，通过实验室的试验与这些（大纲）方法，共同研究了在战场中发动机的推进剂得到使用期可靠性数据的试验方法。这篇论文将详细叙述“诚实约翰”发动机的推进剂使用期可靠性（试验）大纲，并给出利用实验室数据和试验技术来解决有关老化问题的几个实例。加之，它将表明如何利用实验室试验与静止试验得到的全尺寸发动机推进剂可靠数据。这个报告包括奈克一级和二级发动机的推进剂的使用期可靠性试验大纲和为了评价它的使用寿命而发展的技术。虽然只通过两种导弹系统发动机推进剂的研究，但这些数据适合于美军所有类似的导弹系统的推进剂的配方。

## 2. 火箭发动机使用期可靠性（试验）大纲

改进的诚实约翰系统的使用期可靠性试验大纲，有意义点在于它检查出了严重的推进剂的老化问题，并发现这种情况是受了贮存范围的气候条件的影响。改进的“诚实约翰”M5C火箭是762毫米地对地的地面砲兵武器。火箭弹是无控的，沿着发射架赋予的仰角和方位给定的弹道轨道前进。这个系统对不同的弹头可以给出5到43公里的射程。固体



推进剂的装药是单根浇铸（硝化棉和硝化甘油）ARP配方，有四个尖的星形图样的内孔燃烧，并且用一种具有惰性醋酸纤维包复层的浇铸药。推进剂样品的化学和物理实验计划间隔一年进行一次，给出有关硝化甘油渗透，推进剂安定性（安定剂分析）和燃烧性能（爆热和比冲）的数据。但是，除硝化甘油渗透的分析以外，在这些实验和分析中，没有发现重大的变化。在硝化甘油分析中，由推进剂装药的三种不同部位得到样品：(1)内厚的中央，(2)支柱中央和(3)药柱壁上（图1）。分析的结果（图2）指出，硝化甘油的损失随着推进剂样品年限而增加。但是，它指出，显著的损失仅发现从药柱壁上得到的推进剂样品。另外在进行研究硝化甘油迁移问题中发现，硝化甘油的迁移是由推进剂药柱内部二分之一的位置向药柱壁的物理迁移，并且迁移的量随着时间而增加。结果使推进剂所含的总能量减小，因此比冲损失增加。因为所有其他化学和物理试验的参数均在技术要求的范围之内，可以认为，任何性能方面的偏差，主要是由于迁移，减小硝化甘油含量损失所致。

当用经过13½年的奈克一级发动机进行静止试验时，出现了影响发动机可靠性的第二个问题。这些发动机类似于“诚实约翰”发动机，推进剂也是双基（OI O）配方，但是这种配方的硝化甘油含量低。在发动机恒温-10°F（-32°C）的静止试验方面，其压力和推力时间曲线在最后一0.05秒燃烧中出现不规则的拖尾（图3）。这种拖尾表明推进剂装药的结构完整性存在严重的问题。1970年的一份报告<sup>(2)</sup>指出结构完整性的问题往往在长期连续工作之后出现。因此化学分析的结果仍然在技