

MgH₂对DNTF的热分解特性影响研究

龙茂豪, 黄可奇, 李志敏, 张同来

北京理工大学, 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京

收稿日期: 2022年3月10日; 录用日期: 2022年5月2日; 发布日期: 2022年5月9日

摘要

为探究金属氢化物MgH₂对DNTF的热分解特性的影响, 向DNTF中加入不同含量的MgH₂进行差式扫描量热法(DSC)测试。为防止DNTF加热挥发采用完全密封坩埚。经过研究发现: MgH₂能降低DNTF热分解反应的放热分解峰温, 但不同含量的MgH₂对DNTF的热分解影响不同, 随着MgH₂含量的增加, DNTF的放热分解峰温和分解活化能逐渐降低, MgH₂的含量高于8%时, DNTF热安全性较大降低。

关键词

金属氢化物, 热分解, DSC, 分解峰温, 活化能

Effect of MgH₂ on Thermal Decomposition Characteristics of DNTF

Maohao Long, Keqi Huang, Zhimin Li, Tonglai Zhang

State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing

Received: Mar. 10th, 2022; accepted: May 2nd, 2022; published: May 9th, 2022

Abstract

In order to investigate the effect of metal hydride MgH₂ on the thermal decomposition characteristics of DNTF, the differential scanning calorimetry (DSC) test was carried out by adding different contents of MgH₂ into DNTF. In order to prevent DNTF from heating volatilization, a completely sealed crucible is adopted. The results show that MgH₂ can reduce the exothermic decomposition peak temperature of DNTF thermal decomposition reaction, but different contents of MgH₂ have different effects on the thermal decomposition of DNTF. With the increase of MgH₂ content, the exothermic decomposition peak and decomposition activation energy of DNTF gradually decrease. When the content of MgH₂ is higher than 8%, the thermal safety of DNTF is greatly reduced.

Keywords

Metal Hydride, Thermal Decomposition, DSC, Decomposition Peak Temperature, Activation Energy

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是一种重要的低熔点含能材料,分子中不含有氢元素,流散性好,感度低,高能量密度、低特征信号而被广泛使用于熔铸基炸药载体,可以取代 TNT 作为液相载体。DNTF 的综合性能优于奥克托今(HMX),具有较好的热稳定性,能量大,密度高,安全性好[1] [2] [3],将 DNTF 取代硝铵改性双基推进剂中的 RDX 可以改善推进剂的综合性能[4]。

在过去的十多年中,氢作为清洁,高效的能源载体引起了广大学者的关注。金属氢化物作为储氢材料之一,因其优异的容积效率和安全性使其成为新能源领域的热门研究对象[5] [6]。金属氢化物 MgH_2 是一种相对廉价的储氢材料,储氢量为 7.6% [7],大约在 287°C 发生热分解,具有较高的热稳定性,在含能材料领域内具有较大的应用潜力,将 MgH_2 放进含能材料中其主要作用体现为促进含能材料的热分解过程,提高其能量水平[8]。Hradel 等[9]对含有 MgH_2 的 TNT 的炸药性能进行研究,研究发现 MgH_2 可以提高 TNT 的做功能力。勒丽美等人通过氧弹量热法和 DSC 法测试得到 DNTF 中加入 5% 的氯化镁后体系燃烧热提高了 6.5% [10]。任晓宁等人研究了 DNTF 与不同催化剂体系的热分解,研究认为 PbO 、 $h-Cu$ 、己二酸铜、硬酯酸铅均能催化 DNTF 的分解,催化效果很明显,DNTF 有望成为推进剂中的氧化剂[11]。JIN Limei 通过 ARC 法测试研究了 MgH_2 对硝化棉(NC)的热分解特性的影响,发现 MgH_2 能提高 NC 的分解速度,催化了 NC 的热分解[12]。刘磊力等用 MgH_2 催化高氯酸铵(AP)的热分解,结果表明 MgH_2 可以显著降低 AP 的分解温度,增大 AP 的表观分解热,对 AP 的热分解过程有显著的催化作用[13]。在 AP/Al/HTPB 复合推进剂中, MgH_2 通过催化 AP 的分解起到降低推进剂的热分解温度作用,同时推进剂反应热得到增强[14]。

综上所述, MgH_2 在含能材料领域中具有巨大的应用潜力,但是目前关于 MgH_2 对低熔点含能材料 DNTF 热分解特性影响鲜有报道。DNTF 是一种不含有氢元素的炸药,而 MgH_2 是种富含氢元素的炸药, MgH_2 可有效弥补 DNTF 缺氢的不足,提高体系的能量。为此,本研究拟对不同配比的 DNTF 与 MgH_2 进行研究,配比分别为 98:2、96:4、94:6、92:8,对不同配比的 DNTF/ MgH_2 进行差式扫描量热法进行测定,通过热分解动力学和热力学进行分析,研究 MgH_2 对 DNTF 分解过程的影响,为以后混合含能材料的配方设计提供参考。

2. 实验

2.1. 实验材料

MgH_2 和 DNTF 均由西安近代化学研究所提供。DNTF 为白色颗粒状固体,带有少量结晶水、熔点约为 110°C,分子式为 $C_6N_8O_8$,氧平衡值为 -20.5%,属于负氧平衡炸药,其分子结构式如图 1 所示。 MgH_2 为灰色粉末状固体。

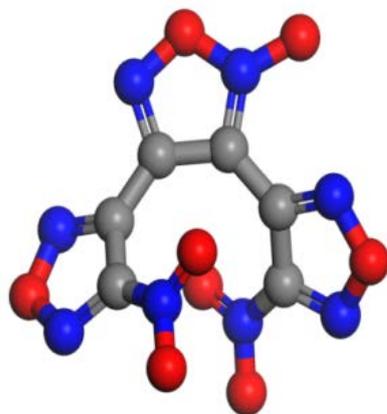


Figure 1. Molecular structure of DNTF
图 1. DNTF 的分子结构图

2.2. 测试条件与仪器

差示扫描量热法(DSC): 所用仪器为上海精密仪器公司生产 DSC-A 型差示扫描量热仪, 在产品测试前, 用高纯的 In、Sn 和 Zn 对仪器的测量温度进行标定。采用密封坩埚法, 试验用试样量约 0.5 mg; 升温速率分别设定为 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min。

2.3. 实验步骤

MgH₂ 使用之前需用石英研磨棒研磨成粉末状, DNTF 使用前先放置在烘箱内 2 h, 烘箱内温度为 50°C, 去除 DNTF 中含有的少量水分, 然后研磨成粉末状。然后将 DNTF 于 MgH₂ 按照不同配比进行实验。使用密封坩埚进行实验, 防止 DNTF 出现挥发导致放热量测试不准。DNTF 与 MgH₂ 之间的质量比分别按照: 98:2 (DM1), 96:4 (DM2), 94:6 (DM3), 92:8 (DM4)、90:10 (DM5) 四种比例测试, 实验所用坩埚为完全密封坩埚, 防止 DNTF 因加热挥发质量损失导致热分解过程无法被准确测定出来。升温速率分别采用 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min。

3. 实验结果及分析

3.1. 实验测试结果

如下图所示为不同比例的 DNTF/MgH₂ 的 DSC 测试结果。当加热温度为 110°C 左右时, DNTF 出现一个熔融吸热峰, 这是 DNTF 的熔融过程, 当温度升高时, 分子热运动的动能加快, 导致结晶被破坏, 分子由固相变成液相。DNTF 是一个易挥发物质, 如果将 DNTF 放置在敞口坩埚上进行加热, 则 DNTF 不会出现第二个分解放热峰。如下图 2 所示为 DNTF:MgH₂ = 98:2 的测试比例图, 升温速率为 10°C/min, 在敞口环境中只出现了第一个熔融峰温, 随后由于 DNTF 的挥发性, 导致 DNTF 来不及发生热分解就已经挥发完毕, 这也说明了使用密封坩埚的必要性。

如下图 3~8 所示, 熔融吸热峰的面积均较小, 吸收的热量也较小; 然后是分解放热峰, 分解放热峰的面积相较于吸热峰较大。当升温速率提高时, 熔融峰温向高温区移动, 但变化较小, 都约为 110.0°C, 但当升温速率为 20°C/min 时, 熔融峰温有较大提高, 约为 116.0°C; 而放热峰面积随着升温速率的提高而增大, 放热峰温大小也随之向高温区移动。当 DNTF 中加入 MgH₂ 后, 分解放热峰发生了降低, 这说明 MgH₂ 促进了 DNTF 的热分解。

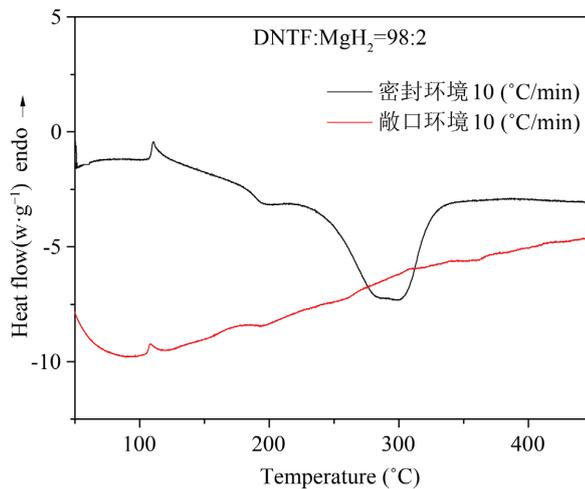


Figure 2. Test results of sealed crucible and open crucible
图 2. 密封坩埚和敞口坩埚环境条件下的测试结果

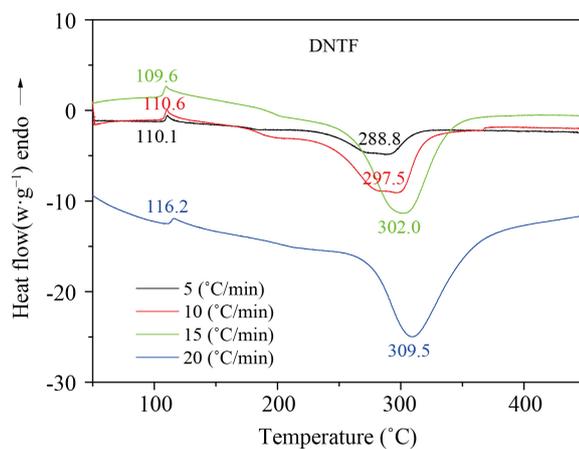


Figure 3. DSC curves of DNTF at different heating rates
图 3. DNTF 不同升温速率下的 DSC 曲线

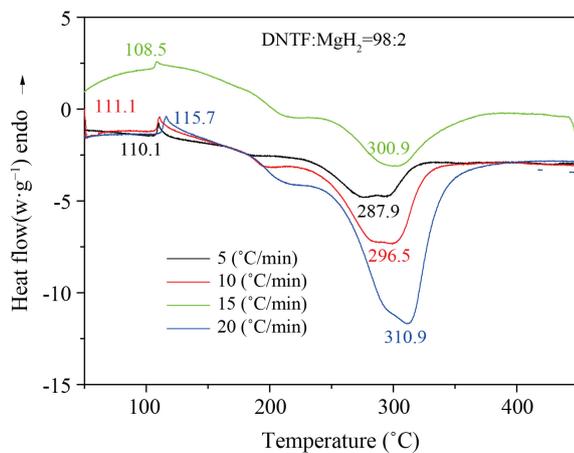


Figure 4. DSC curve of DNTF and MgH₂ with mass ratio of 98:2
图 4. DNTF 与 MgH₂ 的质量比为 98:2 的 DSC 曲线

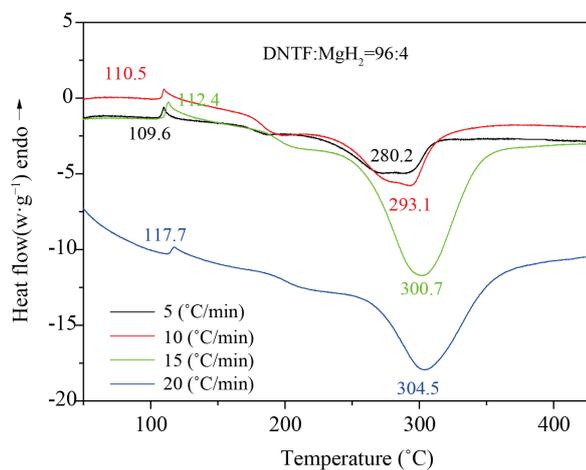


Figure 5. DSC curve of DNTF and MgH₂ mass ratio of 96:4
图 5. DNTF 与 MgH₂ 的质量比为 96:4 的 DSC 曲线

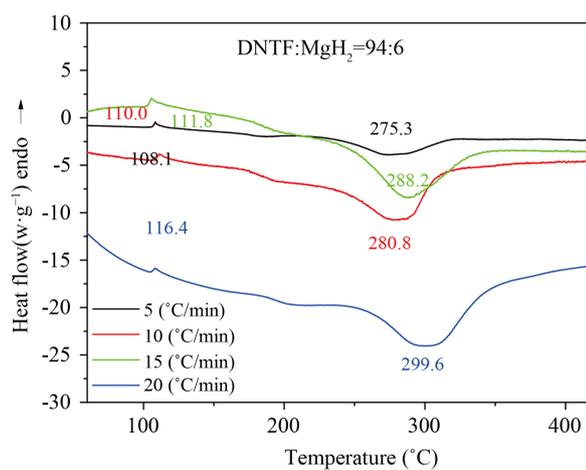


Figure 6. DSC curve with DNTF and MgH₂ mass ratio of 94:6
图 6. DNTF 与 MgH₂ 的质量比为 94:6 的 DSC 曲线

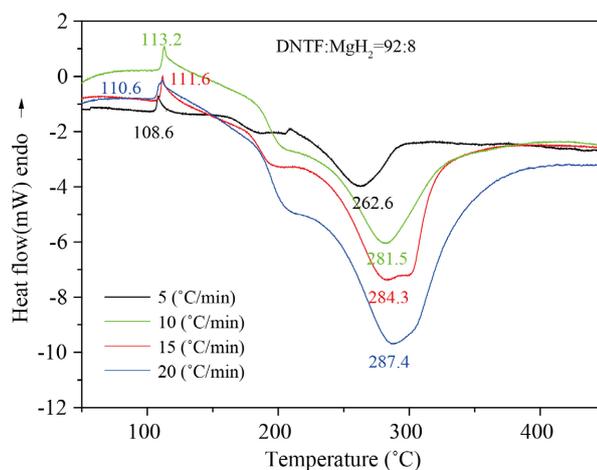


Figure 7. DSC curve with mass ratio of DNTF to MgH₂ at 92:8
图 7. DNTF 与 MgH₂ 的质量比为 92:8 的 DSC 曲线

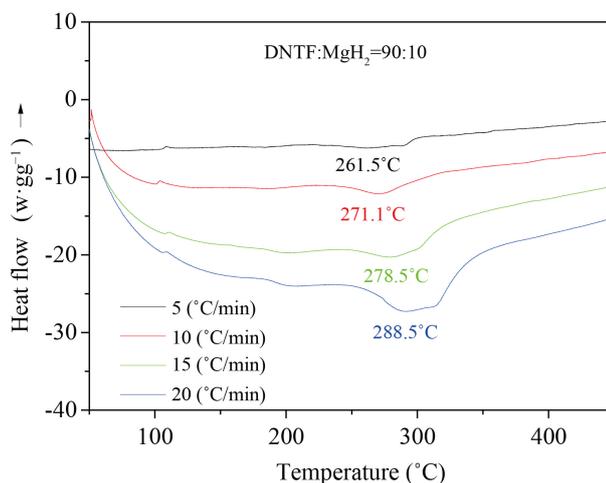


Figure 8. DSC curve with DNTF and MgH₂ mass ratio of 90:10
图 8. DNTF 与 MgH₂ 的质量比为 90:10 的 DSC 曲线

3.2. 热分解动力学研究

如下表 1 所示为四种不同升温速率下的试样对应分解峰温以及采用 Kissinger 法[15]和 Ozawa 法[15]计算得到的表观活化能 E 和指前因子 A ，它们是重要的热分析动力学参数，kissinger 法和 ozawa 法都是基于 DSC 曲线的第一分解放热峰温度进行计算，计算方程如下公式(1) (2)所示：

$$\ln \beta / T_p = \ln AR / E_k + E_k / RT_p \quad (1)$$

$$\log \beta = \log AE_0 / G(\alpha)R - 0.4567 E_0 / RT_p - 2.315 \quad (2)$$

T_p ——DSC 曲线第一分解放热峰的峰顶温度(K)，

R ——气体常数(8.314 J/(K·mol)，

B ——线性升温速率(K/min)，

$G(\alpha)$ ——反应动力学函数，

A ——指前因子(1/s)，

E_k ——Kissinger 法计算的表观活化能(kJ/mol)，

E_0 ——Ozawa 法计算的表观活化能(kJ/mol)。

Table 1. Decomposition peaks and activation energies of DNTF/MgH₂ at different heating rates

表 1. DNTF/MgH₂ 在不同升温速率的分解峰温和活化能

样品	升温速率(°C/min)				E_k (kJ·mol ⁻¹)	lgAK	EO (kJ·mol ⁻¹)
	5	10	15	20			
DNTF	288.8	297.5	302.0	309.5	177.1	14.23	177.4
DM1	287.9	296.5	300.9	310.5	161.4	12.77	162.5
DM2	280.2	294.6	303.7	305.2	139.1	10.78	141.2
DM3	275.3	280.8	288.2	299.6	131.2	10.24	133.7
DM4	262.8	281.5	282.5	287.4	120.8	9.372	123.5
DM5	261.5	271.1	278.5	288.5	120.5	9.435	123.2

表观活化能指活化状态分子与普通分子之间的能量之差。过渡态理论认为反应物经过过渡态而转变为产物，过渡态分子较反应物分子高出的能量叫做活化能。活化能越小，反应越容易发生，热安定性也就越差。随着 MgH_2 的比例逐渐上升时，混合物的分解峰温也逐渐降低，通过 Kissinger 法和 Ozawa 法计算出的活化能也逐渐降低，这说明 MgH_2 促进了 DNTF 的热分解反应，使得更多的反应物分子变成活化分子，这也增大了反应速率。当 DNTF 处于液态时， MgH_2 附着在 DNTF 表面上促进 DNTF 发生热分解，当 MgH_2 含量较少时，DNTF 表面与 MgH_2 能结合的反应活性位点尚未饱和，此时 MgH_2 含量越多，反应活性越大，热分解反应越容易发生，活化能也就越低。当 DNTF 表面的反应活性位点被 MgH_2 饱和后，继续增加 MgH_2 后对 DNTF 分解影响较小，分解反应活化能不再降低。

MgH_2 的比例由 8% 上升到 10% 时，分解峰温略微降低，活化能几乎不变。这表明混合物的热安定性与 MgH_2 并不是简单的线性关系，当 MgH_2 的含量较大时，DNTF/ MgH_2 的热安定性趋于稳定。

3.3. 热分解热力学研究

热爆炸临界温度 T_b 是评价含能材料热安全性的重要指标[16]。可以通过张-胡-谢-李方程计算得到。 T_b 越小，热安全性越差。可以通过公式(3)和(4)计算得到；通过公式(5) (6) (7)可以计算出活化焓 ΔH^\ddagger 、活化吉布斯自由能 ΔG^\ddagger 、活化熵 ΔS^\ddagger 。

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \quad (3)$$

$$T_b = \left(E_k - \sqrt{(E_k^2 - 4E_k RT_{p0})} \right) / (2R) \quad (4)$$

$$A = (K_a T_{p0} / h) \exp(1 + \Delta S^\ddagger / R) \quad (5)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (7)$$

式中： a, b, c ——常数， T_{p0} ——升温速率 β 趋向于 $0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的放热峰温(K)， T_p ——升温速率 $\beta = i \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的第一放热峰温。 T_b ——热爆炸临界温度(K)， K_B ——玻尔兹曼常数 $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， h 是普朗克常数，数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ， R ——理想气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， ΔS^\ddagger ——活化熵， $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， ΔH^\ddagger ——活化焓， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， ΔG^\ddagger ——活化自由能， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Table 2. Thermal decomposition parameters and thermodynamic calculation results of DNTF/ MgH_2

表 2. DNTF/ MgH_2 的热分解参数以及热力学计算结果

样品名称	T_{p0} (K)	T_b (K)	$\Delta S^\ddagger / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
DNTF	541.85	556.38	22.53	172.60	160.38
DM1	538.85	554.70	21.63	156.92	145.27
DM2	535.95	554.30	-43.42	134.64	157.91
DM3	541.95	561.96	-53.85	126.69	155.38
DM4	477.95	494.80	-69.42	116.83	150.01
DM5	518.05	538.02	-68.88	116.19	151.88

热爆炸临界温度 T_b 的大小顺为：DNTF > DM1 > DM2 > DM3 > DM4 > DM5, DNTF/DM1/DM2/DM3 的 T_b 很接近，DM4 的 T_b 值比 DNTF 的 T_b 值降低了 63.9 K。这说明当 MgH_2 的含量增加到 8% 时，DNTF 的热安全性发生了很大的降低。

熵代表了系统的混乱度,熵增则表明系统混乱度增加。 ΔS^\ddagger 表示过渡态的活化络合物的混乱度和反应物之差, ΔS^\ddagger 大于0则表示活化络合物的混乱度比反应物的大,反应位点的活泼性也越高。由表2可知,活化熵的大小比较为DNTF > DM1 > 0 > DM2 > DM3 > DM4 > DM5, DNTF的 ΔS^\ddagger 略微大于DM1,由此可知当MgH₂的比例在2%时,DNTF活化络合物的活泼性改变较小。当MgH₂的含量在4%以上时,活化熵小于0,此时过渡态的活化络合物的混乱度较低,反应位点的活泼性较低。活化焓表示反应物到活化络合物过程中标准焓的增量。过渡态理论认为,活化焓数值大于零活化过程是吸热的,活化吉布斯自由能数值大于零则表示正向的活化反应为非自发反应。DNTF以及和MgH₂的混合物的 ΔH^\ddagger 和 ΔG^\ddagger 皆大于零,这说明混合物正向活化反应皆是吸热且非自发反应。

4. 结论

1) MgH₂对DNTF的熔融吸热过程没有影响;MgH₂可以显著促进DNTF的热分解过程,降低DNTF的分解活化峰温,通过放热峰温计算出的分解活化能和指前因子也得到降低。

2) 随着MgH₂含量增加,MgH₂对DNTF的热分解促进作用也逐渐增强。当MgH₂的含量大于8%时,DNTF的热安全性发生很大降低,在实际应用中应该控制MgH₂的用量。

参考文献

- [1] 郑伟,王江宁. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 463-466.
- [2] 胡焕性,张志忠,赵风起,等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.
- [3] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京:国防工业出版社, 2005.
- [4] 赵风起,陈沛,罗阳,等. 含 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的改性双基推进剂[J]. 推进技术, 2004, 25(6): 570-572+576.
- [5] Tarasov, B.P., Fursikov, P.V., Volodin, A.A., et al. (2021) Metal Hydride Hydrogen Storage and Compression Systems for Energy Storage Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 13647-13657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>
- [6] 姚淼. 金属氢化物对典型单质炸药安全性影响的研究[D]: [博士学位论文]. 南京:南京理工大学, 2015.
- [7] 程扬帆,马宏昊,沈兆武. 氢化镁储氢型乳化炸药的爆炸特性研究[J]. 高压物理学报, 2013, 27(1): 45-50.
- [8] 张洋,徐司雨,赵风起,等. MgH₂对含能材料点火燃烧性能影响的实验研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(4): 504-513.
- [9] Hradel, J.R. (1961) Enhanced Organic Explosives. US Patent No. 3012868.
- [10] 靳丽美,堵平,王泽山. MgH₂对硝化棉燃烧性能的影响[C]//中国兵工学会,南京理工大学,中国兵器工业集团公司科技部,云南省国防科技工业局. 第十六届中国科协年会第九分会场含能材料及绿色民爆产业发展论坛论文集. 南京:爆破器材出版社, 2014: 200-206.
- [11] 任晓宁,王江宁,阴翠梅,蔚红建,衡淑云,岳璞. 新型高能量密度材料 DNTF 的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 33-36+40.
- [12] Jin, L.M., Du, P. and Yao, M. (2014) The Influence of Magnesium Hydride on the Thermal Decomposition Properties of Nitrocellulose. *Journal of Energetic Materials*, **32**, S13-S21. <https://doi.org/10.1080/07370652.2013.812694>
- [13] 刘磊力,李凤生,支春雷,等. MgH₂的制备及对高氯酸铵热分解过程的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(7): 1289-1292.
- [14] 刘磊力,李凤生,支春雷,等. 镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 501-504.
- [15] 胡荣祖,高胜利,赵风起,等. 热分析动力学[M]. 第二版. 北京:科学出版社, 2008: 79, 241.
- [16] 郑朝民,王琼,丁黎,等. 用热爆炸临界温度评价火药装药热安全性的试验方法[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 548-552.