

# 甲基紫试验中改性双基推进剂的热分解机制研究

李佳佳<sup>1</sup>, 周静<sup>2</sup>, 张兴斌<sup>1</sup>, 廉建彪<sup>1</sup>, 丁黎<sup>2\*</sup>

(1. 山西北方兴安化学工业有限公司, 太原 030008; 2. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘要:** 目的 研究甲基紫试验中含 Al 改性双基推进剂以及含 RDX 改性双基推进剂 2 种典型改性双基推进剂的热分解机理。方法 将这 2 种典型改性双基推进剂与普通双基推进剂进行对比试验, 采用 TG-DSC-FTIR-MS 联用技术, 通过对分解温度、放热量、分解产物等特征参数进行分析, 明确 3 种推进剂的非等温热分解行为。采用微热量热法, 在与甲基紫试验相同温度下对 3 种推进剂进行等温热分解行为研究。结果 含 Al 改性双基推进剂在程序升温条件下的热质量损失和热分解行为与普通双基推进剂的基本一致。含 RDX 改性双基推进剂中的 NG 较其他 2 种推进剂更易挥发, 相应分解反应初期 NG 分解释放的 NO<sub>2</sub> 较少, 且在整个热分解反应历程中分 2 个阶段, 含硝酸酯基团的 NC/NG 体系先分解, 再引起硝铵炸药 RDX 的热分解。在等温条件下, 3 种推进剂在 40 min 对应的反应深度均不超过 0.4%, 5 h 对应的反应深度均不超过 3%。但在分解反应初期, 含 Al 改性双基推进剂分解反应的速率更快。结论 对比不同推进剂甲基紫安定性试验结果, 并不是甲基紫试纸完全变色时间越长的热安定越好, 说明甲基紫安定性试验方法存在一定的局限性。采用分解反应深度作为量气和量热方法转换的纽带, 有望采用微热量热作为甲基紫试验的替代技术实现安定性的定量评价。

**关键词:** 甲基紫试验; 改性双基推进剂; 安定性; 热分解; 微热量热; 反应深度

中图分类号: TJ450

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)02-0037-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.02.005

## Therm Decomposition Mechanism of Modified Double-base Propellant in Methyl-violet Test

LI Jiajia<sup>1</sup>, ZHOU Jing<sup>2</sup>, ZHANG Xingbin<sup>1</sup>, LIAN Jianbiao<sup>1</sup>, DING Li<sup>2\*</sup>

(1. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co., Ltd., Taiyuan 030008, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the thermal decomposition mechanism of two typical modified double-base propellants, respectively containing Al and RDX in the methyl-violet test. A comparative experiment was conducted to double-base propellants with TG-DSC-FTIR-MS combined technology. By analyzing characteristic parameters such as decomposition temperature, heat release, and decomposition products, the non isothermal decomposition behavior of the three propellants was identified. The isothermal decomposition behavior of three propellants was studied by microcalo-

收稿日期: 2023-11-18; 修订日期: 2024-01-06

Received: 2023-11-18; Revised: 2024-01-06

引文格式: 李佳佳, 周静, 张兴斌, 等. 甲基紫试验中改性双基推进剂的热分解机制研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(2): 37-44.

LI Jiajia, ZHOU Jing, ZHANG Xingbin, et al. Therm Decomposition Mechanism of Modified Double-base Propellant in Methyl-violet Test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(2): 37-44.

\*通信作者 (Corresponding author)

rimetry at the same temperature as the methyl-violet test. The thermal weight loss and thermal decomposition behavior of Al modified double-base propellants under programmed heating conditions were basically consistent with those of double-base propellants. NG in RDX modified double-base propellants was more volatile than that in the other two propellants, and the corresponding decomposition reaction released less  $\text{NO}_2$  during the initial stage of NG decomposition. The entire thermal decomposition reaction process was divided into two stages, where the NC/NG system containing nitrate groups firstly decomposed and then caused the thermal decomposition of ammonium nitrate explosive RDX. Under isothermal conditions, the reaction depth of the three propellants at 40 min did not exceed 0.4%, and the reaction depth at 5 h did not exceed 3% of the reaction depth, but the decomposition reaction rate of Al modified double-base propellants was faster in the early stage of the decomposition reaction. Through comparison between the stability test results of different propellants, it is found that the longer complete color change time of the methyl violet test paper does not mean the better thermal stability, indicating that the methyl-violet stability test method has certain limitations. The use of decomposition reaction depth as the link between measuring gas and calorimetry methods is expected to achieve quantitative evaluation of stability with microcalorimetry as an alternative technique for methyl-violet test.

**KEY WORDS:** methyl-violet test; modified double-base propellant; stability; therm decomposition; microcalorimetry; reaction depth

甲基紫试验是一种常用的火药安定性试验方法,其测试原理是在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下测定双基火药热分解释放的气体使甲基紫试纸由紫色转变成橙色的时间或火药连续加热至 5 h 是否爆燃,以其表示火药的化学安定性<sup>[1]</sup>,是一种半定量方法。

近年来,具有高比冲、高能量、高密度以及低特征信号的固体火箭发动机装药受到国内外的广泛关注<sup>[2-4]</sup>。随着新配方的研制,引入新的高能炸药且组分比例不断增加、新的安定剂或者组合安定剂的应用等,传统安定性试验方法对新型固体推进剂安定性检测的适用性是值得关注的问题。目前,我国双基推进剂热安定性大多采用维也里试验,而改性双基推进剂等新产品的热安定性检测方法主要采用甲基紫试验,这 2 种方法都是从 NC、NG 单质热安定性研究过程演化而来<sup>[5-6]</sup>。沈兆波等<sup>[7]</sup>认为不能将甲基紫完全变色时间和至爆时间作为评价改性双基推进剂安全贮存寿命的判据。张力等<sup>[8]</sup>对甲基紫试验用于长贮火药的安定性检测进行了探索性研究,发现甲基紫试验也并不适用于双基推进剂、三基发射药等长贮火药的安定性检测。在双基或改性双基推进剂配方中,加入安定剂 2-DNPA 与 MNA 也可以使甲基紫完全变色时间增加<sup>[9]</sup>。因此,有必要明确改性双基推进剂在等温条件下的热分解机制<sup>[10]</sup>,来验证甲基紫试验对改性双基推进剂安定性检测的适用性。

本文针对典型改性双基推进剂和双基推进剂,采用 TG-DSC-MS-FTIR 联用技术程序升温条件下,对 3 种推进剂的热分解行为以及产物进行分析,阐明含 Al 改性双基推进剂甲基紫试纸完全变色时间短、含 RDX 改性双基推进剂甲基紫试纸完全变色时间较长的原因。

甲基紫试验仅通过热分解产物氮氧化物的快慢及含量来评价火药的热安定性,存在一定的局限性。

微热量热法可以通过跟踪火药在每个瞬间所释放或吸收的微小热量,定量监测火药的安定性。在与甲基紫相同试验温度下,对微热量热法和甲基紫试验法进行了对比研究,发现微热量热法作为甲基紫试验的替代技术仍有很大的应用前景<sup>[11-12]</sup>。

## 1 试验

### 1.1 样品和仪器

样品选择 3 种推进剂,主要成分及含量见表 1。

表 1 3 种推进剂的主要成分及含量(质量分数,%)  
Tab.1 Main components and contents of three propellants (mass fraction, %)

Sample No.	NC	NG	Al	RDX
1 <sup>#</sup>	54	27	—	—
2 <sup>#</sup>	54	33	5	—
3 <sup>#</sup>	21	21	5	48

样品前处理方法按 GJB 770B—2005 方法 101.1 中 6.4.6 进行处理<sup>[1]</sup>。试验用主要设备: JJZ-10A 型甲基紫安定性试验仪(太原先导自动控制设备有限公司),试验温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 。Q200 型 DSC 差示扫描量热仪(美国 TA 仪器公司),气氛为动态高纯氮,流量为  $50\text{ mL/min}$ ,压力为  $0.1\text{ MPa}$ ,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ ,试样量为  $0.5\sim 1.0\text{ mg}$ ,铝坩埚。DSC250 型调制 DSC(美国 TA 仪器公司),气氛为动态高纯氮,流量为  $50\text{ mL/min}$ ,压力为  $0.1\text{ MPa}$ ,升温速率为  $3\text{ K/min}$ ,周期为  $60\text{ s}$ ,调制温度振幅为  $1\text{ K}$ 。TAM IV 多通道等温微量热仪(美国 TA 仪器公司),测量温度范围为  $4\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,允许最大量程为  $30\text{ mW}$ ,安瓿瓶体积为  $3\text{ cm}^3$ ,试验温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 。TG-DSC-MS-FTIR 联用(德国 NETSCH 公司 STA-449 F3 同步热分析仪、

QMS-403D 质谱仪和布鲁克公司 70 V 傅里叶变换红外光谱仪), 氧化铝坩埚, 高纯氮气气氛, 气流量为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, FTIR 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.2 方法

称取约 0.5 mg 样品, 在 10 °C/min 程序升温条件下, 使试样受热分解, 获得 50~500 °C 内的 TG-DSC-FTIR-MS 测试数据, 再进行热分解行为及分解产物的分析。取适量样品放入 TAM IV 多通道微量热仪, 在 120 °C 等温条件下使其受热分解, 获得热流随时间变化的关系曲线, 再进行热分解等温动力学分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 推进剂的热质量损失行为及分解产物分析

在升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 50~500 °C 条件下, 分别对 3 种推进剂进行 TG-DSC-FTIR-MS 联用试验。3 种推进剂的 TG-DTG 曲线如图 1 所示, 3 种推进剂在 116.8、201.5 °C 时, 气相分解产物的红外光谱图如图 2 所示。

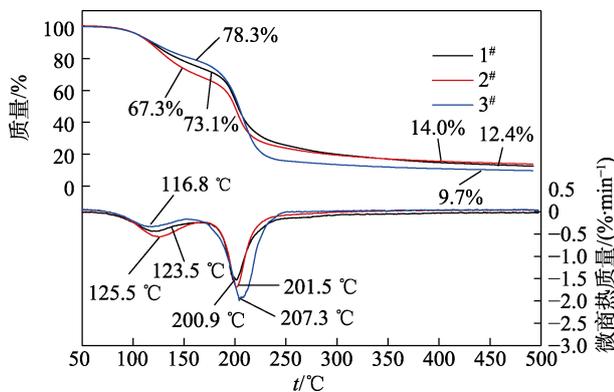


图 1 3 种推进剂 TG-DTG 曲线  
Fig.1 TG-DTG curves of three propellants

从图 1 可知, 3 种推进剂的热质量损失过程分为 2 个阶段。第一阶段 3 种试样的质量损失基本与各自组分中 NG 的含量一致, 结合图 2a 相应的红外图谱可知<sup>[13]</sup>, 此阶段气相产物有强的 NG 红外特征吸收峰, 并检测到有少量的 NO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>CO, 说明热质量损失的第一阶段为 NG 等易挥发组分的挥发过程, 并伴随着部分分解。3 种试样均为螺压推进剂, 在处理成颗粒状试样时, 3<sup>#</sup>试样较 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样颗粒表面更为粗糙, 因而在程序升温条件下, 3<sup>#</sup>试样中的 NG 更易挥发, 其 DTG 第一峰温较 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样的峰温分别提前 6.7、8.7 °C。之后进入快速分解的第二阶段, 图 2b 为此阶段 201.5 °C 时 3 种推进剂的热分解气体产物相应的红外图谱, 3 种推进剂的热分解气体产物主要有

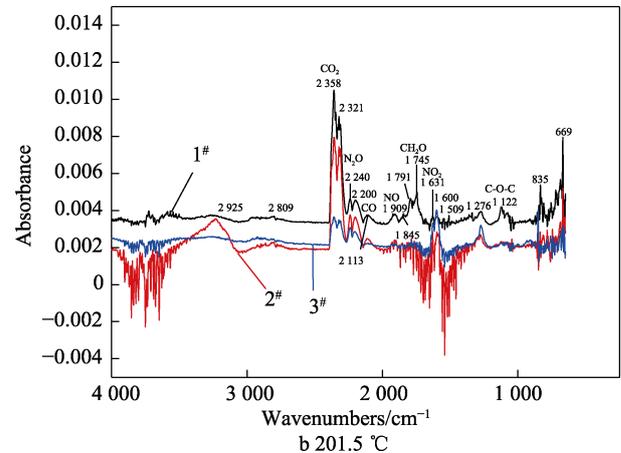
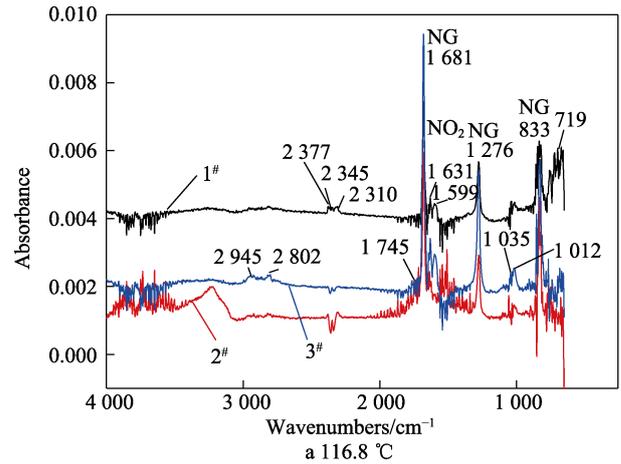


图 2 3 种推进剂在 116.8、201.5 °C 时气相分解产物的红外光谱

Fig.2 Infrared spectrum of the products of gas phase decomposition of three propellants at 116.8 and 201.5 °C

CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CO、CO、NO 等。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样的 DTG 第二峰温分别为 200.9、201.5 °C, 较为一致, 而 3<sup>#</sup>试样的 DTG 第二峰温为 207.3 °C, 较 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样分别推迟 6.4、5.8 °C, 说明组分中添加 RDX 可以提高试样的热稳定性<sup>[14]</sup>。

荷兰质量损失测试 (DMLT) 为评估推进剂在役时间段, 定义了质量损失允许的数量极限, 一般取 3%<sup>[15]</sup>。3 种推进剂在 0~200 °C 的 TG 曲线如图 3 所示。3 种推进剂的质量损失达到 3% 时, 质量损失速率显著加快, 进入快速分解阶段。2<sup>#</sup>试样的质量损失最先达到 3%, 其次是 3<sup>#</sup>试样, 最后是 1<sup>#</sup>试样, 说明 2<sup>#</sup>试样的热分解反应速率最快, 热稳定性相对较差。

### 2.2 推进剂的 DSC 热分解特性

根据 3 种推进剂 DSC 试验的初始分解温度  $t_0$ 、分解峰温  $t_p$  及分解总放热量  $\Delta H_d$  等特征参数对样品性质进行分析。3 种推进剂的 DSC 曲线如图 4 所示, 相关特征参数列于表 2。从图 4 可知, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样的 DSC 曲线为单峰, 3<sup>#</sup>试样出现双峰。结合配方组分可知, 3<sup>#</sup>试样的热分解分 2 个阶段, 3<sup>#</sup>试样第一个分解峰温为 207.96 °C, 应为 NC/NG 体系的分解峰, 第二

个分解峰温为 239.72 °C。与 1#、2# 试样相比，3# 试样中添加了 RDX。由图 5 可知，单质 RDX 在 10 °C/min 程序升温下的分解峰温为 241.9 °C，因此第二个分解峰应为 RDX 的分解峰<sup>[16-17]</sup>，说明程序升温条件下，组分中 RDX 的热分解行为较 NC/NG 体系滞后。

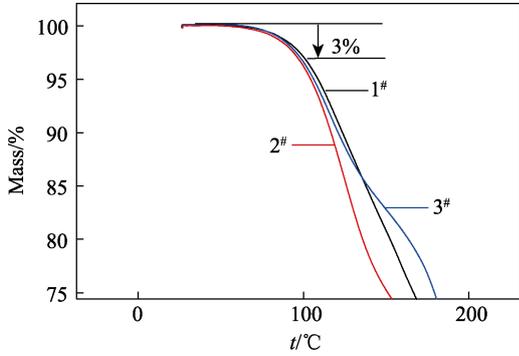


图 3 3 种推进剂在 0~200 °C 的 TG 曲线  
Fig.3 TG curves of three propellants at 0~200 °C

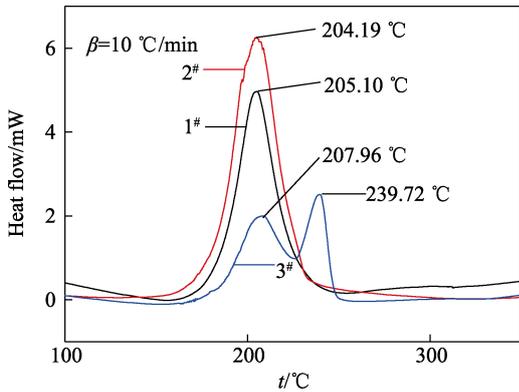


图 4 3 种推进剂的 DSC 曲线  
Fig.4 DSC curves of three propellants

表 2 3 种推进剂的 DSC 特征参数

Tab.2 DSC characteristic parameters of three propellants

Sample No.	m/mg	$t_0/°C$	$t_p^1/°C$	$t_p^2/°C$	$\Delta H_d/(J \cdot g^{-1})$
1#	0.65	178.2	205.1	—	1 245
2#	0.73	179.5	204.2	—	1 650
3#	0.53	181.0	208.0	239.7	1 111

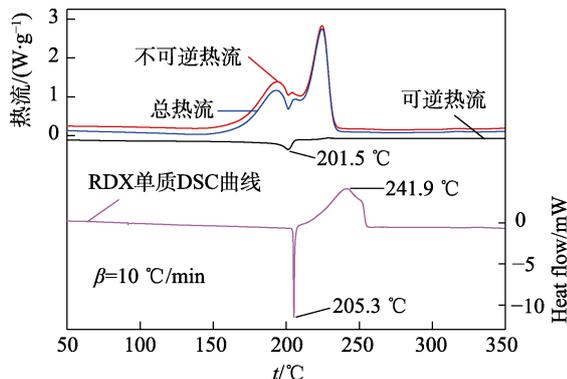


图 5 3# 试样 MDSC 曲线及单质 RDX 的 DSC 曲线  
Fig.5 MDSC curves of 3# sample and DSC curves of RDX

比较 3 种推进剂在 10 °C/min 下的全分解放热量发现，2# 试样的分解放热量大于 1# 试样的分解放热量，主要原因是 2# 试样中加入的铝粉使能量提高<sup>[18]</sup>。3# 试样放热分解量的值为 3 种推进剂中最小，理论上加入 RDX 配方的能量应该提高，3# 试样分解放热量应该最大，但实际上，在程序升温过程中，各组分逐步分解，3# 试样中 NC/NG 体系组分比例相对较少，而 RDX 在程序升温过程中是先熔融后分解，而熔融过程是吸热过程，会影响 3# 推进剂热分解过程的分解放热量。由图 5 可以看出，单质炸药 RDX 在 205.3 °C 出现明显的吸热峰。3# 试样的调制差示扫描量热 (MDSC) 曲线<sup>[19]</sup>，在可逆曲线上 201.3 °C 出现一个明显的吸热峰。由此说明 3# 试样在分解过程中存在 RDX 的熔融吸热过程<sup>[20-21]</sup>，3# 试样分解热量小应是组分中 RDX 的熔融吸热与试样分解放热叠加的结果。综合分析 3 种推进剂的 DSC 特征参数，如初始分解温度、分解峰温都很接近，说明 DSC 试验不能明显反映出 3 种推进剂安定性的差异。

### 2.3 甲基紫试验结果及判据

甲基紫试验经常用于产品验收时的安定性检测，通常甲基紫试纸 40 min 不变色、5 h 不燃爆即认为该产品合格。3 种推进剂试样的甲基紫试验结果见表 3。

表 3 3 种推进剂甲基紫试验结果

Tab.3 Methyl-violet test results of three propellants

Sample No.	Time when methyl violet test paperturns completely orange/min	Whether the explosion occurs within 5 h
1#	70	Unexploded
2#	55	Unexploded
3#	100	Unexploded

由表 3 可知，3 种推进剂的甲基紫试纸由紫色完全变为橙色的时间均大于 40 min，试验 5 h 5 min 均未爆，因此认为 3 种推进剂的安定性是合格的。具体比较 3 种推进剂使甲基紫试纸完全变色的时间可以发现，2# 试样甲基紫试纸完全变为橙色的时间仅 55 min，认为 2# 试样的安定性较差。3# 试样甲基紫试纸完全变为橙色的时间为 100 min，认为其安定性较好。

甲基紫试纸变色的原理是试样受热分解释放的氮氧化物气体使其由紫色转变成橙色。整个分解反应历程都会有 NO<sub>2</sub> 气体产生。在程序升温敞开体系条件下，3 种推进剂热分解过程中单位质量  $m/z$  为 46 的离子强度随温度变化的质谱图如图 6 所示。

从图 6 可知，3 种推进剂在相同测试条件下几乎同时检测到 NO<sub>2</sub> 的质谱信号。硝酸酯基团 O—NO<sub>2</sub> 键断裂的  $E_a$  值范围为 163~188 kJ/mol，硝铵化合物 N—N 键断裂的  $E_a$  值范围为 188~230 kJ/mol<sup>[16]</sup>，说明硝酸酯基团更容易断裂，最初被检测到的 NO<sub>2</sub> 应是硝

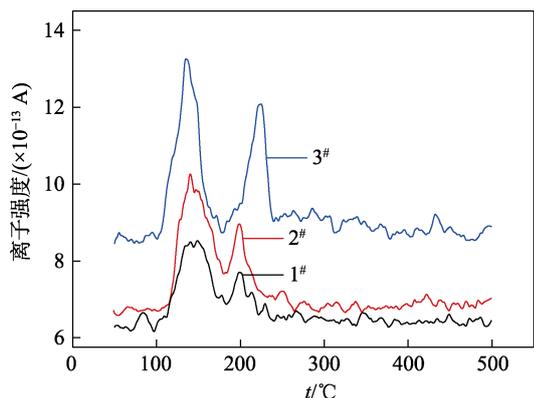


图 6 3 种推进剂的 MS 中  $m/z$  为 46 的谱图  
Fig.6 Spectra of  $m/z$  46 in MS of three propellants

酸酯基团  $O-NO_2$  键断裂生成的  $NO_2$ 。1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 试样受热分解释放  $NO_2$  的规律一致, 为试样中 NC/NG 体系组分的分解。3<sup>#</sup> 试样在 200~250 °C 仍检测到强的  $NO_2$  离子信号, 应是对应组分中 RDX 热分解释放出  $NO_2$ , 3<sup>#</sup> 试样组分中 NC/NG 体系仅占约 40%, 在分解反应初期释放的  $NO_2$  较少, 进而导致甲基紫试纸完全变色

的时间延长。

## 2.4 微热量热等温试验的热行为

### 2.4.1 微热量热等温全分解试验

采用与甲基紫试验一致的试验温度, 对 3 种推进剂样品在 120 °C 下进行微热量热等温热分解试验。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试样量约 100 mg, 3<sup>#</sup> 试样含 RDX 量较大, 取样量应减少, 试样量约 60 mg。热流随时间变化的关系曲线如图 7 所示, 相应的动力学参数见表 4。

从图 7 可知, 1<sup>#</sup> 试样在分解后期出现向上的放热尖峰, 这并不是偶然现象, 应是反应后期有气体产生导致热流急剧变化产生的。从表 4 可知, 2<sup>#</sup> 试样与 1<sup>#</sup> 试样第一次达到最大热流的时间非常接近, 而 2<sup>#</sup> 试样在分解过程中出现肩峰, 可能是铝粉等小组分的存在引起的二次反应<sup>[22]</sup>。从图 7c 可以看出, 3<sup>#</sup> 试样热流曲线仅出现一个“尖峰”, 峰形较窄, 说明释能集中, 一旦发生事故, 危害极大<sup>[23]</sup>。3<sup>#</sup> 试样的分解放热量值小于 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 试样的值, 与 DSC 试验分解总放热量规律一致。

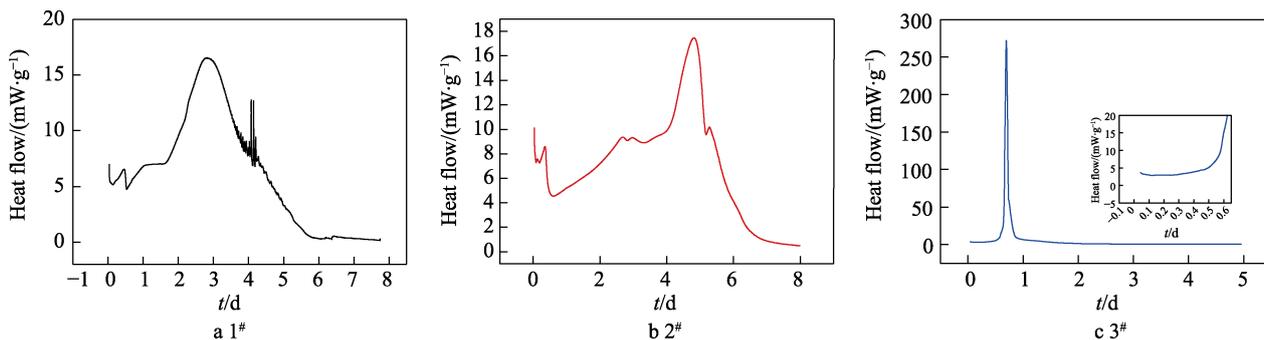


图 7 3 种推进剂的热流量热曲线

Fig.7 Heat flow calorimetry thermogram of three propellants

表 4 3 种推进剂等温全分解试验的动力学参数

Tab.4 Kinetic parameters of isothermal total decomposition test of three propellants

Sample No.	Time to reach maximum heat flow for the first time/d	$Q_{max}/(J \cdot g^{-1})$
1 <sup>#</sup>	2.83	4 151.78
2 <sup>#</sup>	2.49	4 732.15
3 <sup>#</sup>	0.70	2 386.92

### 2.4.2 最概然机理函数的确定

通过将图 7 中的 3 种推进剂等温分解热流随时间变化的关系曲线进行积分, 可获得任意时刻放出的热量  $Q_t$ 。将某一时刻放出的热量  $Q_t$  与全分解试验总放热量  $Q_{max}$  的比值作为热分解反应转化百分率, 即反应深度  $\alpha$ <sup>[24]</sup>。3 种推进剂反应深度  $\alpha$  与时间  $t$  的关系曲线如图 8 所示。

火药热分解是影响其安定性的主要过程, 分解反应初期即分解延滞期是研究火药安定性首先应该关注的阶段。一般认为, 对于中大口径推进剂, 其分解

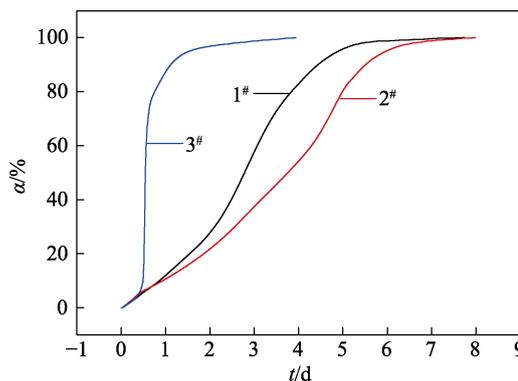


图 8 3 种双基推进剂反应深度随时间变化的关系曲线  
Fig.8 Curves of reaction depth versus time for three propellants

反应程度应小于 3%<sup>[24]</sup>。故选取 3 种推进剂反应深度 0~3% 为研究对象。图 8 中反应深度  $\alpha$  与时间  $t$  的关系曲线符合等温分解反应动力学方程<sup>[25]</sup>:

$$G(\alpha) = \int_0^t A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = kt \quad (1)$$

式中： $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式； $k$ 为反应速率常数； $t$ 为反应时间。

对3种推进剂在120℃等温试验条件下，反应深度为0~3%，确定其分解反应初期机理函数。在21种固态反应的机理函数<sup>[16]</sup>中选择合适的方程式，作 $G(\alpha)$ - $t$ 关系的线性回归，以获得最大回归相关系数 $R^2$ 和最小截距的最概然机理函数。3种推进剂在反应深度0~3%的最概然机理函数与时间 $t$ 的关系如图9所示，相关参数见表5。

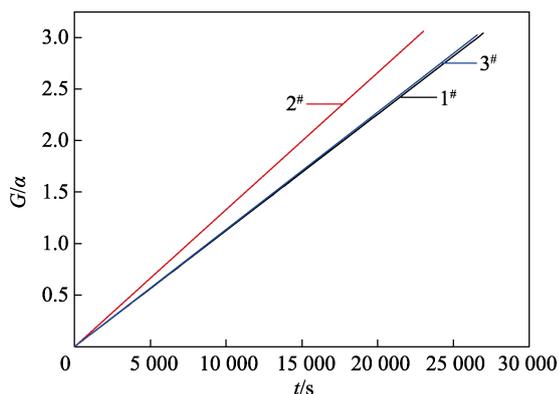


图9 3种推进剂在反应深度0~3%内的 $G(\alpha)$ - $t$ 关系曲线  
Fig.9  $G(\alpha)$ - $t$  curves in the range of 0~3% of reaction depth of three propellants

表5 3种推进剂在反应深度0~3%的线性拟合  
Tab.5 Linear fitting of 0~3% reaction depth of three propellants

Sample No.	$G(\alpha)$	$k/(10^{-6} \text{ s}^{-1})$	$R^2$
1#	$\alpha$	1.13	0.992 5
2#	$(1-\alpha)^{-1}-1$	1.33	0.991 1
3#	$\alpha$	1.14	0.993 8

从表5可知，1#、3#试样在反应深度0~3%内的最概然机理函数为 $G(\alpha)=\alpha$ 。2#试样在反应深度0~3%内符合2级化学反应，即 $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$ 。通过确定分解反应的最概然机理函数，相应的反应速率常数 $k$ 值一定，将最概然机理函数代入等温动力学方程 $G(\alpha)=kt$ ，则可以求出任一时间所对应的反应深度 $\alpha$ 。3种推进剂在相应时间的反应深度见表6。

表6 3种推进剂在40 min和5 h相应的反应深度  
Tab.6 Reaction depth of three propellants at 40 min and 5 h

Sample No.	40 min corresponding $\alpha/\%$	5 h corresponding $\alpha/\%$
1#	0.271	2.03
2#	0.318	2.34
3#	0.274	2.05

从表6可知，2#试样40 min对应的反应深度为0.318%，大于1#、3#试样40 min对应的反应深度，说明2#试样在分解反应初期分解速率最快，其次是3#、1#试样，分解规律与热重试验结果一致，但与甲

基紫试验结果存在偏差。热失重试验和微热量热试验都反映出3#试样在分解反应初期的分解速率较1#试样快，认为含RDX改性双基推进剂热安定性较双基推进剂的差。

3种推进剂在40 min对应的反应深度均不超过0.4%，5 h对应的反应深度均不超过3%。对于典型一代、二代含能材料以及几种新型高能量密度化合物，在不同温度下，热分解反应放气量至真空安定性2 mL判据时对应的反应深度均不超过0.4%<sup>[26]</sup>。火炸药制品加热分解同时，生成气相产物、凝聚相产物、热焓。通过监测分解放气量和分解放热量均可以表征热分解反应进程，以1#试样为例，进行了TG-DSC-MS联用同步分析，获得的TG-DSC-MS曲线如图10所示。

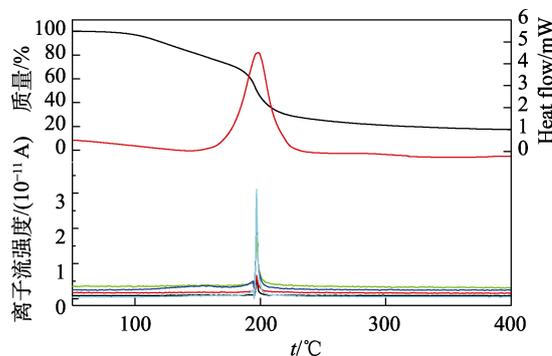


图10 1#试样TG-DSC-MS曲线  
Fig.10 TG-DSC-MS curves of 1# sample

从图10可知，1#推进剂热分解反应质量损失的同时产生气体、热量，因此可以采用分解反应深度作为量气和量热2种方法联系的纽带。上述微热量热试验与甲基紫试验温度一致，但甲基紫试验是在半密闭条件下进行的，分解产生的气体会逸出，从而对反应的自催化作用相对较小；而微热量热试验是在密闭且氧气充足的条件下进行的，分解产生的气体会加速自催化反应，相同反应时间内微热量热反应程度更深。因此可以认为，甲基紫试验的安定性判据中，甲基紫试纸40 min不变色相应的分解反应深度应不超过0.4%，5 h不燃爆相应的分解反应深度不超过3%。由图1可知，在反应深度为0~3%时，3种推进剂热分解反应仍处于NC/NG体系的分解阶段。当改性双基推进剂组分中RDX含量增加时，相应的甲基紫试纸完全变色时间延长。当反应深度超过3%时，分解反应迅速进入不可控阶段，极易引起推进剂的燃烧甚至爆炸。

### 3 结论

1) 含Al改性双基推进剂热分解行为与双基推进剂热分解行为一致，在分解反应前期，含Al改性双基推进剂较双基推进剂反应更为剧烈，释放的 $\text{NO}_2$ 较双基推进剂较多，甲基紫试纸完全变色时间较短。

2)含 RDX 改性双基推进剂在整个热分解反应历程中分 2 个阶段, 先是含硝酸酯基团的 NC/NG 体系分解, 再引起 RDX 的热分解。在反应深度 0~3%内, 处于 NC/NG 体系的热分解阶段。相对于双基推进剂, 含 RDX 改性双基推进剂组分中 NC/NG 含量减半, 释放的  $\text{NO}_2$  较少, 进而甲基紫试纸完全变色时间延长。

3) 在与甲基紫试验温度相同条件下, 开展微热量热等温全分解试验, 结合等温动力学方程  $G(\alpha)=kt$ , 获得 3 种推进剂在甲基紫试验安定性试验结点(40 min 及 5 h)对应的反应深度, 分别不超过反应深度的 0.4% 和 3%。

4) 热质量损失试验与微热量热试验反映出 3 种推进剂分解反应初期的热分解规律, 含 Al 改性双基推进剂分解的反应速率最快, 其次是含 RDX 改性双基推进剂, 再是双基推进剂, 与甲基紫试验结果不一致。因此, 认为评价双基及改性双基推进剂安定性时, 甲基紫安定性试验方法存在一定的局限性, 微热量热作为甲基紫试验的替代技术仍有很大的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] GJB 770B—2005, 火药试验方法[S].  
GJB 770B—2005, Test Method for Propellant[S].
- [2] 刘所恩, 赵凤起, 李上文, 等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性[J]. 火炸药学报, 1998, 21(2): 27-29.  
LIU S E, ZHAO F Q, LI S W, et al. Thermal Decomposition Characteristics of Main Components of Modified Double-Base Propellant under High Pressure[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1998, 21(2): 27-29.
- [3] 禄旭, 丁黎, 常海, 等. 水分含量与含能物料热稳定性的相关性研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 526-530.  
LU X, DING L, CHANG H, et al. Correlation Study between Moisture Content and Thermal Stability of Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(5): 526-530.
- [4] 张冬梅, 张林军, 丁黎, 等. 含 RDX 高能发射药热化学安定性的研究[J]. 火工品, 2012(4): 44-46.  
ZHANG D M, ZHANG L J, DING L, et al. Study on Thermal Chemical Stabilities of High Energy Propellants with RDX[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2012(4): 44-46.
- [5] 王江宁, 胡义文, 宋秀铎, 等. 螺压改性双基推进剂宽温热安全技术研究进展[J]. 火炸药学报, 2021, 44(4): 420-429.  
WANG J N, HU Y W, SONG X D, et al. Research Progress on Thermal Safety of Screwed Modified Double Base Propellant over a Wide Range of Temperature[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(4): 420-429.
- [6] 田雁茹, 贾林, 张皋, 等. 自动安全甲基紫试验仪的性能试验[J]. 化学分析计量, 2016, 25(2): 93-95.  
TIAN Y R, JIA L, ZHANG G, et al. Performance Test of Auto-Safe Methyl Violet Tester[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(2): 93-95.
- [7] 沈兆波, 路桂娥, 江劲勇. 甲基紫试验方法检验推进剂改铝铅安定性的可行性[J]. 四川兵工学报, 2009, 30(9): 98-99.  
SHEN Z B, LU G E, JIANG J Y. Feasibility of Methyl Violet Test Method to Test the Stability of Propellant Modified with Aluminum and Lead[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2009, 30(9): 98-99.
- [8] 张力, 杜仕国, 许路铁, 等. 甲基紫试验在长贮火药安定性检测中的应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 74-76.  
ZHANG L, DU S G, XU L T, et al. Application of Methyl-Violet Test in Storage Stability of Propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(6): 74-76.
- [9] 郑伟, 王江宁, 韩芳, 等. DNTF-CMDB 推进剂的化学安定性[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 10-13.  
ZHENG W, WANG J N, HAN F, et al. Chemical Stability of CMDB Propellants Containing DNTF[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(4): 10-13.
- [10] 何彬, 卢先明, 孟子晖, 等. 硝基类含能材料热分解研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2022, 43(12): 108-117.  
HE B, LU X M, MENG Z H, et al. Research Progress in Thermal Decomposition of Nitro Energetic Materials[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2022, 43(12): 108-117.
- [11] TUNNELL R, TOD D. Exploring New Ways to Solve Old Problems; The Hunt for Alternative Stability Tests[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019, 44(8): 980-988.
- [12] 周静, 丁黎, 祝艳龙, 等. 微量量热法预估硝酸酯火药的安全贮存寿命[J]. 火炸药学报, 2020, 43(4): 437-441.  
ZHOU J, DING L, ZHU Y L, et al. Evaluation of Safe Storage Life of Nitrate Propellant with Microcalorimetry[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(4): 437-441.
- [13] 亢健, 武宗凯, 郑伟, 等. NC 基复合材料塑化过程中结构演变机理的二维相关红外研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 490-497.  
KANG J, WU Z K, ZHENG W, et al. Structural Evolution Mechanism of Nitrocellulose Matrix Composites during Plasticizing Process Using Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(5): 490-497.
- [14] 丁黎, 王琼, 王江宁, 等. 高固含量改性双基推进剂的烤燃试验研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(6): 829-832.  
DING L, WANG Q, WANG J N, et al. Study of Screw Extrusion Modified Double Base(MDB)Propellant with High Solid Content by Cook-off Test[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(6): 829-832.
- [15] MANFRED A B. Stability and Ageing Assessment of Rocket Propellant Formulation Batches with High Burn Rates[C]// Proceedings of the 3<sup>th</sup> International Heat Flow Calorimetry Symposium for Energetic Materials. Indiana: Surface Warfare Center Division, 2002.

- [16] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Z R. Thermal Analyses for Energetic Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [17] JIA H N, AN Z T, JIANG J Y, et al. NON-Isothermal Kinetics and Thermal Hazard of CMDB Propellant with Higher RDX Content[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(5): 689-696.
- [18] 庞维强, De Luca TLuigi, 樊学忠, 等. 高活性铝粉的改性及在化学推进剂中燃烧团聚研究进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 42-53.  
PANG W Q, TLUIGI D, FAN X Z, et al. Progress on Modification of High Active Aluminum Powder and Combustion Agglomeration in Chemical Propellants[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(1): 42-53.
- [19] 陈坚, 杨永进, 周庆华. 调制 DSC 原理及其应用[J]. 实验室科学, 2011, 14(6): 97-99.  
CHEN J, YANG Y J, ZHOU Q H. Principle and Application of Modulated Differential Scanning Calorimetry[J]. Laboratory Science, 2011, 14(6): 97-99.
- [20] 曲国庆, 江劲勇, 路桂娥, 等. GHQ 推进剂的热分解特性研究[J]. 火工品, 2017(3): 53-56.  
QU G Q, JIANG J Y, LU G E, et al. Study on Thermal Decomposition Characteristics of GHQ Propellant[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2017(3): 53-56.
- [21] 赵佳辰, 焦清介, 郭学永, 等. AP 对 RDX 热稳定性及 AP/RDX 爆轰性能的影响[J]. 火炸药学报, 2019, 42(4): 380-384.  
ZHAO J C, JIAO Q J, GUO X Y, et al. Effect of AP on the Thermal Stability of RDX and Detonation Performance of AP/RDX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(4): 380-384.
- [22] XING X L, XUE L, ZHAO F Q, et al. Evaluating the Thermal Hazard of Double-Base Propellant SQ-2 by Using Microcalorimetry Method[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2010, 28(8): 1369-1372.
- [23] 程万里, 高鹏, 吕春玲, 等. RDX 含量对改性双基推进剂热安全特性的影响[J]. 含能材料, 2023, 31(10): 1026-1034.  
CHENG W L, GAO P, LYU C L, et al. Effect of RDX Content on Thermal Safety of Modified Double Base Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2023, 31(10): 1026-1034.
- [24] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008.  
HU R Z, GAO S L, ZHAO F Q, et al. Thermal Analysis Kinetics[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008.
- [25] MANFRED A B. Generic Formulation of Performance Assessment Quantities for Stability, Compatibility and Ageing of Energetic Materials[C]// 43<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2012.
- [26] 黄蒙, 丁黎, 常海, 等. 真空安定性判据对几种新型高能密度化合物的适用性研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(1): 39-44.  
HUANG M, DING L, CHANG H, et al. Study on the Applicability of Vacuum Stability Criterion for Several New High Energy Density Compounds[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(1): 39-44.