

GJB

中华人民共和国国家军用标准

FL 1375

GJB 737.14-95

火工品药剂试验方法 相容性试验 差热分析和差示扫描量热法

Method of loading materials
for initiating explosive device test
The compatibility test
Method of DTA and DSC

1995-05-31 发布

1995-12-01 实施

国防科学技术工业委员会 批准

中华人民共和国国家军用标准

火工品药剂试验方法 相容性试验

差热分析或差示扫描量热法

GJB 737.14-95

Method of loading materials

for initiating explosive device test

The compatibility test

Method of DTA and DSC

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用差热分析(DTA)和差示扫描量热(DSC)法进行火工品药剂相容性试验的原理、仪器设备、试验条件、试验程序和结果处理方法。

本标准适用于火工品药剂与接触材料热相容性的筛选试验。

2 基本原理

试样在程序控制温度下,由于化学或物理变化产生热效应引起试样温度的变化。用差热分析仪或差示扫描量热计记录试样与参比物间的温度差(或功率差)与温度(或时间)的关系,即为DTA或DSC曲线。

在DTA或DSC曲线上互不相容物质组成的混合体系的放热峰顶温度向低温方向漂移,一般活化能也发生较大变化。本标准主要用DTA或DSC曲线上混合体系相对于定为基准的单独体系分解峰顶温度的改变量(ΔT_m),参考表观活化能的改变率($\Delta E/E_0$),评定火工品药剂与接触材料的热相容性。

3 仪器设备

3.1 改装后的CDR-1型差动热分析仪或同类型仪器 温度分度值0.5℃。

3.2 真空及惰性气氛系统 包括真空泵、气体流量计及惰性气体钢瓶、减压阀、三通活塞、真空管道等。

3.3 带盖片的坩埚 直径5.0mm,高2.5mm,坩埚的材料为铝、不锈钢、镍、氧化铝等。试验时坩埚材质的选用应和试样相容。

3.4 铝翻边坩埚 翻边直径约7.6mm,内直径5.0mm,高2.5mm。

3.5 手动压片机

3.6 分析天平 最大称量20g。分度值0.01mg。

3.7 计算机 fx-4500 p型或同类型可进行对数回归处理的计算机。

4 材料

- 4.1 氧化铝 试剂 分析纯。经高温处理成 α -氧化铝。
 4.2 惰性气体 氮气或高纯氮、氩气等。
 4.3 温度校正用的标准物质 铟、锡、铅、锌等。纯度为 99.999%。

5 仪器测温准确度校验

- 5.1 校正条件 升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，差热分析仪量程 $\pm 100\mu\text{V}$ ，差示扫描量热计量程 $\pm 20.92\text{mJ/s}$ (5mcal/s)。用标准物质进行温度校正。
 5.2 校验周期 每半年进行一次(新换样品杆先进行温度校验)。

6 实际升温速度的测定

为计算活化能应测定 $2, 5, 10, 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 档时的实际升温速度,其值按下式计算:

$$\phi_i = \frac{\Delta T}{t} \dots\dots\dots (1)$$

式中: ϕ_i —— 实际升温速度, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

ΔT —— 温度线上取直线段两个不同温度点的温差值, $^{\circ}\text{C}$;

t —— 相应的时间间隔, min 。

7 试样及其制备

- 7.1 用坩埚在天平上称取约 0.7mg 的参比物 α -氧化铝,精确至 0.01mg 。
 7.2 用坩埚在天平上称取约 0.7mg 火工品药剂试样,精确至 0.01mg 。
 7.3 用坩埚在天平上称取适量粉末状接触材料试样,精确至 0.01mg 。
 7.4 火工品药剂和接触材料按质量比 $1:1$ 取样,精确至 0.01mg ,样品混匀后备用。若样品密度相差较大时,可酌情变化比例。
 7.5 在试验过程中,某些试样若取样量小到 0.5mg 仍发生爆炸,可用适量的 α -氧化铝稀释。
 7.6 对于放热量大小不同的试样和混合药剂中易爆炸组份的含量,可以酌情增减。但在一组相容性试验中,试样量尽量接近。
 7.7 为求表观活化能必需进行不同升温速度的试验,升温速度快时易爆炸,试样量应减少一些,升温速度慢时不易出峰,试样量可增加些,试样增减量应控制在 $\pm 0.2\text{mg}$ 以内。

8 试验程序及要求

- 8.1 将装有参比物和试样的坩埚盖上盖片,在压片机上卷边。对有熔化过程的某些试样必要时在有翻边的坩埚中切边密封。对于混合试样也按上述同样方法处理。
 8.2 接通仪器电源预热 20min ,将装有试样及参比物的坩埚放入加热炉内的样品杆上,开始试验,一般差热分析仪量程放在 $\pm 100\mu\text{V}$ 档,差示扫描量热计量程在 $\pm 20.92\text{mJ/s}$ (5mcal/S),升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,走纸速度 $10\sim 20\text{mm}/\text{min}$ 。按仪器的操作规程分别作出火工品药剂、接触

材料和混合体系的 DTA 或 DSC 曲线。

8.3 比较火工品药剂及接触材料 DTA 或 DSC 曲线上第一分解峰温度,以其低者为基准,混合体系相应峰顶温度与此基准相比较,若 ΔT_m 大于或等于 5.0°C 时,直接作出热不相容的结论。

8.4 若 ΔT_m 小于 5.0°C 时,对定为基准的单独体系(火工品药剂或接触材料),和混合体系再分别做出 $2, 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度的 DTA 或 DSC 曲线,分别求出各曲线的峰顶温度。

8.5 为排除试验时空气中氧和其它气体的干扰,应采用抽真空、通惰性气体等措施。

9 结果处理

9.1 混合体系相对于单独体系第一分解峰顶温度改变量 ΔT_m 的计算

$$\Delta T_m = T_{m1} - T_{m2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: ΔT_m ——混合体系相对于单独体系的第一分解峰顶温度的改变量, $^\circ\text{C}$;

T_{m1} ——升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时基准单独体系的第一分解峰顶温度, $^\circ\text{C}$;

T_{m2} ——升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时混合体系第一分解峰值温度, $^\circ\text{C}$ 。

9.2 表观活化能(E_a)的计算

将试验数据代入 O_{zwn} 方程

$$\lg \phi_i = \lg \left[\frac{AE_a}{RF(x)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_{mi}} \dots\dots\dots (3)$$

($i=1, 2, 3, 4$)

式中: A ——指数前因子;

$F(x)$ ——机理函数;

E_a ——表观活化能 kJ/mol ;

R ——气体常数, $8.314 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T_{mi} ——升温速度分别为 $2, 5, 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时各自的第一分解峰顶温度, K ;

ϕ_i ——升温速度分别为 $2, 5, 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时实际的升温速度, $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

用 fx-4500P 型或同类型计算机对 $\lg \phi_i$ 和 $1/T_{mi}$ 进行对数回归处理,求出表观活化能 E_a 。数据处理时,相关系数(γ)的绝对值不应小于 0.97 ,否则重做四个不同升温速度的 DTA 或 DSC 试验。

9.3 表观活化能改变率($\Delta E/E_a$)的计算

$$\Delta E/E_a = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{E_{a1}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中: $\Delta E/E_a$ ——混合体系相对于单独体系的表观活化能的改变率;

E_{a1} ——基准单独体系的表观活化能, kJ/mol ;

E_{a2} ——混合体系的表观活化能, kJ/mol 。

9.4 相容性判据见下表

表 1

等级	ΔT_m 值范围(°C)	表观活化能改变率(%)	相容性判定
1	$\Delta T_m \leq 2.0$	$\Delta E/E_0 \leq 20$	好
2	$\Delta T_m \leq 2.0$	$\Delta E/E_0 > 20$	较好
3	$2.0 < \Delta T_m < 5.0$	$\Delta E/E_0 \leq 20$	较差
4	$2.0 < \Delta T_m < 5.0$	$\Delta E/E_0 > 20$	差
5	$\Delta T_m \geq 5.0$		不相容

对于确定为 1 级的混合体系,直接判定为热相容性好。对于确定为 2~5 级的混合体系,若在常温下使用和贮存时应作其它相容性试验,以进行综合判断。

9.5 结果报出

参照表 2,报出 DTA 或 DSC 热相容性试验的结果。

表 2 火工品药剂相容性试验热分析报告单

升温速度 Φ (°C/min)		药剂名称		药剂和接触材料		药剂和接触材料	
示 值	测定值	T_m (K)	图号	T_m (K)	图号	T_m (K)	图号
1							
2							
5							
10							
20							
40							
O ₂ 法动力 学数据	r						
	a ₀						
	b ₀						
	E ₀						
ΔT_m							
$\Delta E/E_0$							
热相容性结论							
试验人签字				复查人签字			
主 任				课题组长			

年 月 日

附加说明:

本标准由中国兵器工业总公司提出。

本标准由中国兵器工业标准化研究所归口。

本标准由中国兵器工业第二一三研究所负责起草。

本标准主要起草人:姚 朴。

计划项目代号:87083-3。