

纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响*

江 治¹, 李疏芬¹, 赵凤起², 陈 沛², 阴翠梅², 李上文²

(1. 中国科学技术大学 化学物理系, 安徽 合肥 230026;

2. 西安近代化学所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 运用高压差示扫描量热法和热重法研究了普通级以及纳米级的铝、镍、铜金属粉对于 HMX 热分解特性的影响, 结果表明, 纳米铜对于 HMX 的凝聚相分解作用最明显, 且这种催化作用会由于纳米铜含量的减少或体系压强的增大而变弱。基于恒温 DSC 实验数据计算得到的活化能结果, 提出了纳米铜对于 HMX 热分解的一次催化、二次催化以及反应作用部位的观点。

关键词: 固体火箭推进剂; 纳米金属粉; 奥克托今; 燃烧催化剂; 热分解

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2002) 03-0258-04

Effect of nano metal powder on the thermal decomposition characteristics of HMX

JIANG Zhi¹, LI Shu-fen¹, ZHAO Feng-qi², CHEN Pei², YIN Cui-mei², LI Shang-wen²

(1. Dept. of Chemical Physics, China Univ. of Science and Technology Hefei 230026, China;

2. Xi'an Modern Chemical Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition characteristics of HMX influenced by the addition of aluminum, nickel, copper with different particle size (general and nano) were studied by PDSC and TG. The result shows that the nano copper have the greatest influence on the properties of condensed-phase decomposition of HMX among the metal powders. Such catalysis effect of nano copper will be weakened by the decrease of the content of nano copper or the increase of the system pressure. Based on the kinetics result inferred from the isothermal DSC data, this catalysis mechanics are described to the efficacy of first catalysis, secondary catalysis and reaction site effect of nano copper on HMX.

Key words: Solid rocket propellant; Nano metal powder; Octogen; Combustion catalyst; Thermal decomposition

1 引 言

纳米粒子尺寸小, 比表面大, 表面原子配位不全, 具有很高的催化效率, 在固体推进剂中引入纳米材料, 能显著提高推进剂的燃烧性能。研究发现, 纳米铜催化了 RDX 的液相分解过程^[1]; 纳米铜对 GAP 热分解的影响比普通铜粉大得多^[2]; 纳米碳酸铅能明显加速硝胺的热分解, 显著降低 NEPE 推进剂的压力指数^[3]。本文利用高压 DSC 和 TGA 研究了不同粒度及不同种类的纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响。

HMX 与 RDX 结构类似, 分子式为 $C_4H_8O_8N_8$ 。是

一种多晶型的化合物, 四种晶型的稳定性依次为 $\beta > \alpha > \gamma > \delta$ 。 β 型在约 195 °C 发生 $\beta-\gamma$ 晶相转变, 280 °C 液化, 同时开始剧烈的液相放热分解, 由于液化峰被剧烈的分解放热峰所掩盖, 从 DSC 曲线上只能看到 HMX 的小的液化吸热峰, 分解放热峰为 286 °C。HMX 分解放热速率很快, DSC 曲线呈陡峭的尖峰。分解反应一旦开始, 强烈的自催化反应使凝聚相温度骤升。

2 实 验

所用仪器为 TG-DTG (热重-微热重仪) 为 TA2950 型。铂金试样池, 升温速率为 10 °C/min, 高纯氮气流

* 收稿日期: 2001-06-18; 修订日期: 2001-11-05。基金项目: 国家自然科学基金 (59986003) 和国家重点实验室基金。

作者简介: 江 治 (1977—), 男, 硕士生, 研究领域为物理化学和燃烧化学。

动气氛, 氮气流速: 天平部分为 40ml/min, 炉子部分为 60ml/min。高压差示扫描量热仪 (PDSC) 为 TA910 型, 铝试样池, 充压气体为高纯氮气, 升温速率为 10 °C/min。金属粉的粒度由日本的 JSM-5800 型扫描电镜和丹东产 Y-4Φ 型 X 射线衍射仪测试所得, 平均粒度如表 1 所示。

Table 1 Average diameter of metal powder

rrAl	rrNi	rrCu	g-Al	s-Ni	g-Cu
90 nm	10 nm	90 nm	10 μm	1.1 μm	3 μm

样品采用工业纯 HMX, 120 目。与金属粉的混合试样经研磨制备, 试样量约为 0.5mg, 以无水乙醇为分散剂, 若不加说明, HMX 与金属粉的质量比为 3:2。

3 结果与分析

3.1 HMX/ 金属粉的常压 DSC 实验

为比较不同类型的金属粉与 HMX 间的作用规律, 进行了常压 DSC 实验, 结果见表 2。

(1) 纳米铜表现出对 HMX 分解最强的催化作用 (见图 1), 使 HMX 分解的起始温度提高了 33.42 °C, 分解峰向低温方向移动了 15.92 °C, 两者的差值 Δt 达 21.88 °C。表明纳米铜主要催化了 HMX 凝聚相分解反应。其他金属粉对 HMX 分解峰的影响不明显。

(2) HMX/ 金属粉混合体系中 HMX 的液化吸热峰始终存在, 均位于 281 °C 附近。本文采用“前期分解热量百分比”这一参数来比较金属粉与凝聚相或与液相 (气相) 的相互作用 (记为 PPH)。该参数为 281 °C 之前的分解热量 (图 1 中的阴影部分) 与整体分解热量之比值。从表 2 看出, HMX/ 金属粉混合体系中, 前期分解热量的百分比与 HMX 分解峰温向低温方向移动的大小 (记为 DTH) 完全一致, 而且纳米金属粉对 HMX 凝聚相分解效果较明显。对普通粒度的金属粉而言, g-Cu 的效果优于其他两种金属粉。

Table 2 DSC result of HMX and mixture of HMX and metal powder

Sample	t ₁ / °C	t ₀ / °C	t _p / °C	PPH/ %	DTH/ °C	Δt/ °C
HMX	282.05	282.48	286.86	1.52	0	4.38
HMX/rrCu	281.83	249.06	270.94	80.7	15.92	21.88
HMX/rrNi	281.09	263.69	283.68	38.5	3.18	19.99
HMX/rrAl	281.76	269.04	284.23	35	2.63	15.19
HMX/gCu	281.48	281.70	284.73	14.7	2.13	3.03
HMX/sNi	280.43	280.80	284.68	9.14	2.18	3.88
HMX/gAl	281.4	282.14	286.17	2.83	0.69	4.03

t₀—onset temperature of decomposition; t₁—temperature of liquefy
t_p—peak temperature of decomposition Δt=t_p-t₀

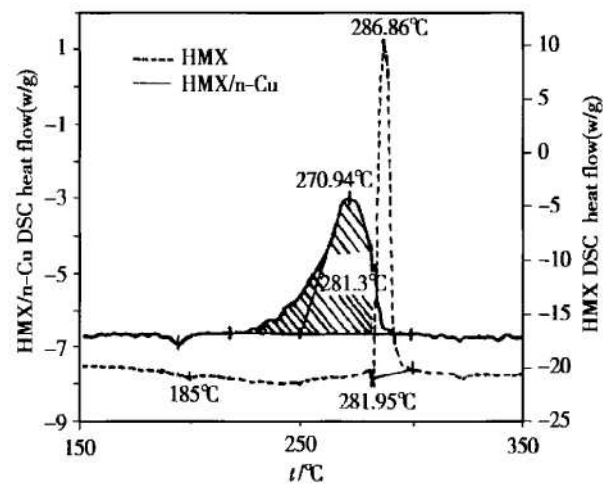


Fig. 1 The DSC curve of HMX and HMX/rrCu

3.2 HMX/rrCu 的常压热重实验

在热重曲线上选取三个特殊温度 (分别为 HMX 和 HMX/rrCu 的分解起始峰温, 分解峰温以及 HMX/rrCu 的 DSC 分解峰温 270.94 °C, 表中分别记为 onset, peak, t_d), 计算这时体系的失重百分比以及失重速率, 结果如表 3 所示。

(1) 与 HMX 相比较, HMX/rrCu 的热重分解起始峰温提前了 23.61 °C, DTG 峰温提前了 3.67 °C, DTG 峰温对应的失重百分比提高了 16.85%, 失重速率降低了 10.022%/°C。由 3.1 节的分析可知, HMX/rrCu 的 DSC 分解峰温较 HMX 提前了 15.92 °C, 而 DTG 峰温仅提前了 3.67 °C, 这是由于 HMX 凝聚相分解热失重与放热过程的控制步骤不同, 在 HMX 单质的凝聚相分解过程中, 气体产物会以气泡形式在固体 HMX 中保留很长的时间, 这样热失重过程的控制步骤将是相对较慢的气体产物的输运过程, 而热速率的控制步骤则是相对较快的化学分解过程^[4], 从而出现上述差异。

(2) 在 t_d 处, 对比 HMX 单质, HMX/rrCu 的失重百分比提高了 21.22%, 失重速率提高了 0.775%/°C, 这表明尽管 HMX 凝聚相分解的热失重与放热过程的控制步骤不同, 但在 HMX/rrCu 的最高热分解反应速率所对应的温度处, HMX/rrCu 也对应着较高的失重百分比及失重速率 (与 HMX 相比)。

Table 3 TG experiment result of HMX and HMX/rrCu

Items	Percentage of weight loss/ %			Rate of weight loss/ % / °C			Temperature/ °C		
	Onset	Peak	t _d	Onset	Peak	t _d	Onset	Peak	t _d
HMX	2.52	31.4	0.48	1.618	11.60	0.120	281.07	286.79	—
HMX/rrCu	8.75	48.25	21.7	0.371	1.578	0.895	257.46	283.12	270.94

3.3 r-Cu 含量对 HMX 热分解的影响

如表 4 所示,随着 r-Cu 的起始峰温以及解峰温逐渐后移,两者的差值 (Δt) 以及 PPH 都逐渐减少。当 HMX/ r-Cu 的比例为 2:1 时,出现了液相分解的尖锐放热峰;当 HMX/ r-Cu 的比例从 3:2 变到 2:1, PPH 下降了 35.6%,而当比例为 2:1, 3:1, 4:1 时,其减少的幅度都仅为 10% 左右。

Table 4 DSC result of HMX with different content of r-Cu

Sample HMX/ r-Cu	$t_d/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	PPH/% $^\circ\text{C}$
1:0	282.48	286.86	4.38	1.52
3:2	249.06	270.94	21.88	88.8
2:1	263.65	283.70	20.05	53.2
3:1265.54	283.82	18.28	41.2	
4:1	269.26	285.46	16.20	32.4

3.4 压强对 r-Cu 催化特性的影响

随着压强的提高, HMX 在高压下的分解产物不易扩散离开 HMX 液态表面,而被吸附在表面上,并且发生反应,表现出明显的自催化现象。压强越高,越明显,从而出现二次分解峰。对于 HMX/ r-Cu 混合体系,如表 5 所示,压强的增大,削弱了 r-Cu 对 HMX 的凝聚相分解的促进作用,使液相分解在整体分解中所占比例增大,1 MPa 以及更高压强下, HMX/ r-Cu 的 DSC 曲线中,出现了液相分解的尖峰,而且液相分解并不出现二次分解反应峰。这是由于 HMX 持续分解受到了 r-Cu 的影响,在高压下,体系的温度梯度变大,铜活性组份微粒熔融,分散度减低,催化作用下降,因而 HMX 的前期凝聚相反应所占比例削弱,分解峰后移,而 r-Cu 对于 HMX 液相分解的催化作用依然存在,使得 HMX 的二次分解反应可以忽略。

Table 5 DSC experiment result of HMX/ r-Cu at different pressure

Sample HMX/ r-Cu	$t_d/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	PPH/% $^\circ\text{C}$
0.1MPa	HMX	282.48	286.86	1.52
	HMX/ r-Cu	249.06	270.94	80.7
1MPa	HMX	280.37	285.33	0.80
	HMX/ r-Cu	277.73	283.01	63.08
5MPa	HMX	277.15	283.10/ 284.60	0.23
	HMX/ r-Cu	280.10	282.19	52.5

3.5 r-Cu 对 HMX 热分解动力学参数的影响

由图 2 所示,随着升温速率的提高, HMX/ r-Cu

的混合体系中凝聚相分解反应被削弱,在升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,就出现了液相分解反应峰,意味着反应的控制步将不是由 r-Cu 催化的 HMX 的凝聚相分解反应,而是 HMX 的液相分解反应。由于凝聚相分解和液相分解反应基于不同的机理函数,而由热重实验得出的 HMX 热分解的动力学参数又受到气体产物释放速率的影响^[4],所以常用的基于不同升温速率的 DSC 或者 TG 实验的 Kissinger 方示并不适合于求解 HMX 及 HMX/ r-Cu 的分解反应的活化能。

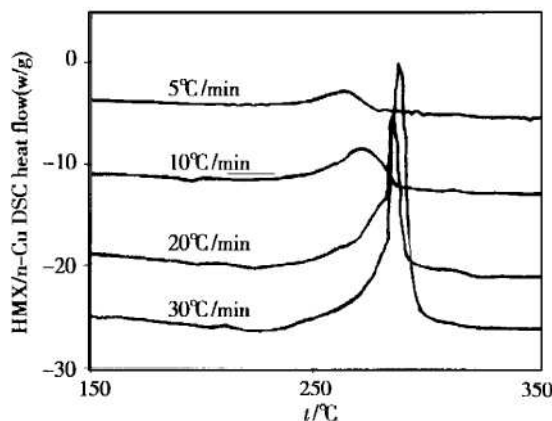


Fig. 2 DSC curve of HMX/ r-Cu at different heating rate

本文根据在 $260^\circ\text{C} \sim 265^\circ\text{C}$ 温度区间的恒温 DSC 实验结果,利用 TA910 机载软件包,采用自催化模型来计算活化能,结果见表 6。 r-Cu 使得 HMX 的分解表现活化能降低了 $31\text{kJ}/\text{mol}$,由于 r-Cu 使得 HMX 分解反应能垒降低,导致了 HMX 分解峰温的前移。

Table 6 Kinetic result derived from isothermal DSC result

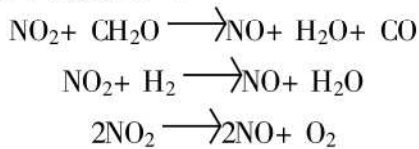
Sample	Activation energy	Log(Frequency factor)
HMX	$168 \pm 22 \text{ kJ}/\text{mol}$	$(15.5 \pm 2.1)/\text{min}$
HMX/ r-Cu	$137 \pm 16 \text{ kJ}/\text{mol}$	$(13.1 \pm 1.6)/\text{min}$

4 讨论

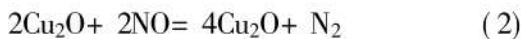
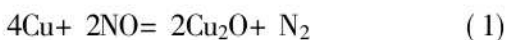
(1) 纳米铜的一次催化作用:对于 HMX 的单分子分解,基于 BAC-MP4(四级修正的多体微扰理论)的量子化学计算指出,当 NO_2 从 HMX 分子中被移走时, HMX 分子中与该 $-\text{NO}_2$ 毗邻的 C—N 键的键能将从 $350\text{kJ}/\text{mol}$ 减小到 $75\text{kJ}/\text{mol}$;而当 HMX 分子中 $-\text{CH}_2$ 的一个 H 被移走时,毗邻 N—N 键的键能将下降到 $8\text{kJ}/\text{mol}$ 。随着纳米微粒粒径减小,比表面增大,表面原子数增多及表面原子配位不饱和性,导致表面出现大量的悬空键和不饱和键,文献[5]指出,纳米铜晶体

中存在着大量的孪晶缺陷以及孔洞缺陷,后者主要存在于晶粒边缘以及三叉晶界处,因而,能级离散化的纳米铜与 HMX 分子中的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{NO}_2$ 作用,导致 HMX 分子中 C—N 键及 N—N 键的键能变弱,促进了 HMX 的单分子分解,即一次催化作用。

(2) 纳米铜的二次催化作用: HMX 分解产物之间会涉及到如下的反应^[4]:



Cu 容易和 NO 反应,促进上述气相区反应的进行,在此处假定 Cu 催化的是以下两个反应:



对于任意反应,在 298.15K 时的标准吉布斯自由能,应当有 $\Delta_r G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^0(B)$, 这样由文献[6]中的数据,对于反应(1), $\Delta_r G_m^0 = -466.1 \text{ kJ/mol}$; 对于反应(2) $\Delta_r G_m^0 = -389.46 \text{ kJ/mol}$, 可见 $\Delta_r G_m^0$ 皆远小于零。DFT(密度泛函理论)^[7]的计算则指出 NO 在金属 Cu 的表面首先生成 CuNO 以及 Cu(NO₂), 接着将分解生成 N₂ 和 N₂O^[8]。实验及理论计算都说明了反应(1), (2)存在的合理性,也证明了金属 Cu 对于 NO 的催化作用,于是提出了 r-Cu 的二次催化作用,即认为 r-Cu 催化了 HMX 分解产物中的氮氧化物的分解反应,从而进一步促进了 HMX 的凝相分解反应。这也解释了 g-Cu 所具有一定的催化 HMX 凝相分解的能力。

(3) 纳米金属粉的反应作用部位: 从表 2 的实验结果来看,在 HMX/ 纳米金属粉混合物中, HMX 的凝相分解反应明显增强,认为这是由于纳米金属粉提供了更多的反应作用部位所致,这种部位包括两种类型,一个是局部热点作用,即由于纳米金属粉的高传热性,纳米金属粉与 HMX 的接触点周围将形成局部的热点,从而促进了 HMX 的分解,另一个是物理吸附作用,文献[9]认为 HMX 分子和 HMX 分解产物之间的相互作用将导致 HMX 晶格的不稳定,影响 HMX 分子的凝相中初始分解的速率控制过程。据此我们认为 HMX 晶格的稳定性将由于纳米金属粉表面物理吸附的分解产物的静电力作用而变得不稳定,粒度越小,吸附的气相产物增多,催化现象愈加明显。

5 结 论

(1) 在 HMX 与不同类型的铝、镍、铜金属粉的混合体系中, r-Cu 在凝聚相中的催化作用最明显。

(2) r-Cu 使 HMX 的 DTG 峰温提前,相对应的失重百分比增加,失重速率下降; r-Cu 对于 HMX 凝相分解的促进作用将随着纳米铜含量的减少或者体系压强的增大而减小; r-Cu 使 HMX 的分解活化能降低了 31 kJ/mol 。

(3) 提出了纳米铜的一次催化、二次催化以及反应作用部位的观点。

参考文献:

- [1] 洪伟良,刘剑洪,陈 沛,等. 纳米 CuO 的制备及其对 RDX 热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2001, 22(3).
- [2] 陈 沛,赵凤起,杨 栋,等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(5).
- [3] 陈福泰,罗运军,多英全,等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2000, 21(1).
- [4] Richard Behrens, Jr. Thermal decomposition of energetic materials: temporal behaviors of the rates of formation of the gaseous pyrolysis products from condensed-phased decomposition of octahydro -1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *J. Phys. Chem.* 1990. 94, 6706~ 6718.
- [5] Kung H, Sanders PG, Weertman J R. Transmission electron microscopy characterization of nanocrystalline copper transmission electron microscopy [R]. Nov. 01, 1999; 12p; *Advanced Materials of the 21st Century, Julia R. Weertman Symposium*, 1-5 Nov. 1999, Cincinnati, OH, USA.
- [6] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [7] Zhou M F, Andrews L. Reactions of laser-ablated Cu with NO: Infrared spectra and density functional calculations of CuNO + , CuNO, Cu(NO)₂, and Cu(NO)₂ in solid neon and argon [J]. *J. Phys. Chem. A* 104(12): 2618-2625, Mar 30, 2000.
- [8] So S K, Franchy R, Ho W. Photodesorption of NO from Ag(111) and Cu(111) [J]. *J. Chem. Phys.* 95(2), 15 July 1991.
- [9] Richard J. Karpowicz, Thomas B. Brill. The $\beta \rightarrow \delta$ transformation of HMX: its thermal analysis and relationship to propellants [J]. *AIAA Journal*, 1982, 20(11)

(编辑: 盛汉泉)