

研究简报

线性升温条件下 炸药热爆炸临界温度的数值解

胡荣祖 杨正权 梁燕军 吴善祥

根据非等温条件下的定量DTA(或DSC)和谢苗诺夫热爆炸理论的关系式,提出了一种估算炸药热爆炸临界温度的方法。PETN、RDX、HNS和DATB的计算值与文献报导的实测值之间的一致性是满意的。两者相差不在3.5%以内。

线性升温条件下炸药放热分解速率方程为

$$\frac{da}{dt} = A \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) f(a) \quad (1)$$

式中 a 为炸药的分解深度,其值等于已分解量与初始物质量之比; T_0 为反应起始温度(K),即热分析(DTA或DSC)曲线偏离基线的开始点温度; T 为某一时刻 t 时的反应温度(K); E 和 A 分别为热分解反应的表现活化能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)和指前因子(s^{-1}); R 为通用气体常数($8.3144 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); $f(a)$ 为微分形式的热分解反应机理函数。对熔融态有机炸药的热分解而言, $f(a) = (1-a)^n$,其中 n 为反应级数。由于热分解过渡到热爆炸时炸药的分解深度不大,因此可认为 $f(a) \approx 1$ 。因此,单位时间内一摩尔炸药因热分解放出的热量 q_1 为

$$q_1 = QA \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2)$$

式中 Q 为炸药的分解热($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); q_1 与 T 成指数关系,如图1曲线I所示。

热分解转向热爆炸时,单位时间内因传热由反应区通过器壁向周围环境散失的热量 q_2 为

$$q_2 = \beta(T_h - T_c)S \quad (3)$$

式中 S 为药柱表面积(cm^2); β 为传热系数($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); T_h 为炸药的热爆炸临界温度(K); T_c 为线性升温条件下DSC(或DTA)曲线上(图2) $d^2H/dt^2 = 0$ (或 $d^2(\Delta T)/dt^2 = 0$)所对应的温度(K)。 q_2 与 T_h 的关系为一直线,如图1直线II所示。

由谢苗诺夫(Сemenov)热爆炸理论知热爆炸的充分必要条件(即放热曲线 q_1 与散热直线 q_2 相切时的切点条件)为

$$(q_1)_{T_h} = (q_2)_{T_h} \quad (4)$$

$$\left(\frac{dq_1}{dT} \right)_{T_h} = \left(\frac{dq_2}{dT} \right)_{T_h} \quad (5)$$

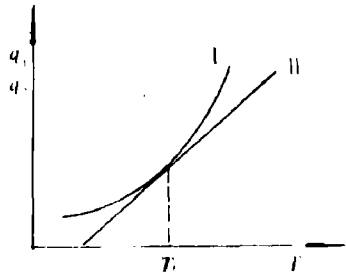


图1 系统得热、散热与系统温度的关系

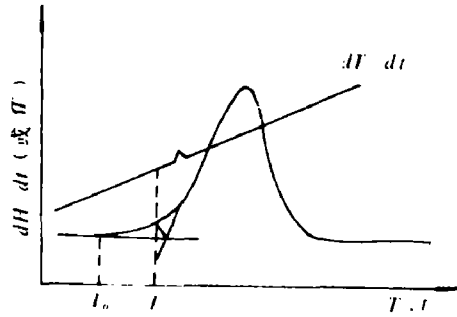


图2 典型DSC (或DTA) 热谱

热爆炸时方程 (2) 变为

$$q_1 = QA \left[1 + \frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp \left(-\frac{E}{RT_b} \right) \quad (6)$$

由 (6) 式知

$$\left. \frac{dq_1}{dt} \right|_{T=T_b} = QA e^{-E/RT_b} \frac{E}{RT_b^2} \left(\frac{dT}{dt} \right)_b \left[\frac{2T_0}{T_b} + \frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \quad (7)$$

由 (3) 式和线性升温速率 (ϕ) 方程 $T_c = T_0 + \phi t$ 知

$$\left. \frac{dq_2}{dt} \right|_{T=T_b} = \beta S \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_b - \phi \right] \quad (8)$$

由方程 (3)、(4) 和 (6) 知

$$QA \left[1 + \frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] e^{-E/RT_b} = \beta S (T_b - T_c) \quad (9)$$

由方程 (5)、(7) 和 (8) 知

$$\beta S \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_b - \phi \right] = QA e^{-E/RT_b} \frac{E}{RT_b^2} \left(\frac{dT}{dt} \right)_b \left[\frac{2T_0}{T_b} + \frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \quad (10)$$

(10) 式两边乘以 $(T_b - T_c)$, 再与 (9) 式联立, 则得

$$\frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_b - \phi}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_b} = \frac{\frac{E}{RT_b^2} \left[\frac{2T_0}{T_b} + \frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] (T_b - T_c)}{1 + \frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right)} \quad (11)$$

由于热分解导致热爆炸时 $(dT/dt)_b \gg \phi$, 因此 (11) 式可简化为

$$\frac{E(T_b - T_0) + 2RT_b T_0}{RT_b^2 + E(T_b - T_0)} \cdot \frac{E}{RT_b} (T_b - T_c) = 1 \quad (12)$$

此式即为线性升温条件下炸药热分解过渡到热爆炸时热爆炸临界温度的估算式。这样, 只要测定 DSC (或 DTA) 曲线上二个特征温度 T_0 和 T_c 以及热分解表观活化能 E , 就可以从四次方程 (12) 求出合理的 T_b 值, 而负根、小于 T_0 以及大于 1000°C 的根均属不合理而排除。反复试验证明, 选取 $\phi = 5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线的 T_0 和 T_c 是适宜的。

在上述推导过程中, 如果 $da/dt = Ae^{-E/RT} f(a)$, 则同理可得

$$\frac{E}{RT_b^2}(T_b - T_c) = 1 \quad (13)$$

表1. PETN、RDX、HNS和DATB热爆炸临界温度的计算值与文献值的比较

炸药名称	升温速率为 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 DSC的特征温度, $^{\circ}\text{C}$		表观活化能, E (Kissinger法) ⁽¹⁾ $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	热爆炸温度, T_b , $^{\circ}\text{C}$ 本文方程		文献值 ⁽²⁾
	T_0	T_1		(12)	(13)	
PETN	180	183	116.3	193.3	198.9	200~203
RDX	202	202	140.6	210.7	216.2	215~217
HNS ⁵	316.5	319	248.1	326.9	331.2	320~321
DATB	305	308	148.5	321.0	328.2	320~323

表1列出了季戊四醇四硝酸酯(PETN)、环三甲撑三硝胺(RDX)、六硝基芪(HNS)和1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)利用(12)、(13)式算得的 T_b 值。结果表明,与文献值对照,误差在3.5%以内。依据热爆炸实验误差分析,这不到3.5%的差别是可以允许的。

必须指出, T_b 是随药量、试验条件等因素的不同而有很大变化的。药量愈大, T_b 愈低。 T_b 下的热爆炸延滞期为无限大,温度比 T_b 愈高,延滞期愈短。表1中 T_b 的文献值是在药量为40mg的封闭药片,延滞期为1000s(视为接近无穷大)的条件下测得的。这和本文的DSC试验条件(药量为几毫克,盛样容器与Rogers用的封闭药片直径几乎相等)颇接近。因此,本文计算值与Rogers的实测值具有一定的可比性。

总之,我们认为,用我们首次导出的公式(12)可以计算少量炸药的热爆炸临界温度,以便相对评价各种炸药的热爆炸危险性。

参 考 文 献

- (1) Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, **29** (1957) 1702.
 (2) Rogers, R. N., *Thermochimica Acta*, **11** (1975) 131—139.

NUMERICAL SOLUTION OF THE CRITICAL TEMPERATURE OF THERMAL EXPLOSION OF EXPLOSIVE UNDER LINEARLY INCREASING TEMPERATURE CONDITIONS

Hu Rongzu Yang Zhengquan Liang Yanjun Wu Shanxiang

Abstract

A method for estimating the critical temperature of thermal explosion

of explosive based on a relation between the quantitative DTA (or DSC) and Semenov's theory of thermal explosion under non-isothermal condition is presented. The calculated values for PETN, RDX, HNS and DATB are in accord with the published experimental data in literature. Their errors are estimated to be within 3.5 %.

动载荷下固体材料的剪切断裂判据

王明锐 汤敏君 涂植峰 刘云英

本文通过对钢质圆柱体弹丸高速撞击平面铝靶板实验的二维数值模拟计算,提出了以最大工程剪切应变作为剪切断裂判据的建议。

一、最大工程应变剪切断裂判据

固体的断裂,按通常的分类有三种形式:图1(a)所示为张裂,也称层裂,是材料在强拉伸力作用下出现的,拉伸力 F 垂直于断裂面;图1(b)所示为撕裂;图1(c)所示为滑裂;这两类属于同一性质,是强剪切力作用下出现的剪切断裂,作用力 F 平行于断裂面。

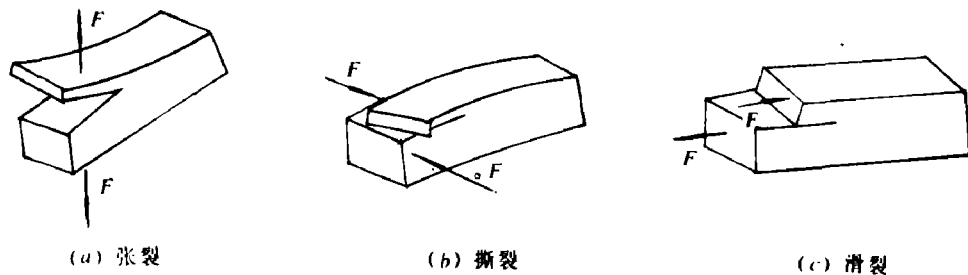


图1 固体的断裂形式

动载荷下的层裂称为 Hopkinson 断裂^[1]。许多实验和分析研究,已提出的断裂判据有 Whiteman 等^[2]的依赖于应力速率的判据, Mader 等^[3]的依赖于应力梯度的判据,还有 Butcher 等^[4]的累积损伤判据。本文研究固体材料在动载荷下的剪切断裂,并且提出了“最大工程剪切应变”判据。这个结果是1986年初对北京工业学院所作的弹丸碰靶冲塞

本文于1987年6月16日收到。

