

无外壳炸药药柱的热爆炸 参数测定和理论分析

李金山 楚士晋

(中国工程物理研究院化工材料研究所 成都 610003)

摘要 利用自行设计的热爆炸实验装置,测定了以 RDX、HMX、HMX/TATB、TATB 为基的粘结炸药在三种尺寸下的有量纲热爆炸参数(临界温度、延滞期);利用 Semmenov 参数 ψ ,求得了上述炸药热爆炸表观活化能,讨论了临界温度与圆柱体高和半径的关系、延滞期与超临界程度的关系,并预测了炸药在一些较大尺寸下的临界温度。

关键词 热爆炸 临界温度 延滞期

1 引言

研究热自燃系统的临界特性,给出临界参数与延滞期是热爆炸研究的主要课题。热爆炸理论研究表明,当系统的 Frank-Kamenetsky 参数 $\delta > \delta_c$ 时,系统处于超临界状态,一定会爆炸;当 $\delta = \delta_c$ 时,系统处于临界状态^[1~3]。目前,对于 Thomas 系统和少数非一维系统, δ_c 可由数值计算精确得到^[2,4,5]。然而,在精确得到系统的 δ_c 情况下,要较为准确估算系统的有量纲热爆炸参数还是很困难的。

我们利用自行设计的热爆炸实验装置,测定了 $\phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 、 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 三种尺寸下 PB-RDX、PB-HMX、PB-HMX/TATB、PB-9502 等炸药的临界温度、延滞期等有量纲热爆炸参数。通过对实验数据处理,求得了上述炸药的热爆炸表观活化能,讨论了临界温度与圆柱体高和半径的关系及延滞期与超临界程度的关系,并预估了炸药在 $\phi 200 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、 $\phi 280 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$ 等尺寸下的临界温度。

2 实验部分

2.1 实验仪器与装置

我们利用文献[6]报导的热爆炸实验方法进行热爆炸参数测定,其装置如图1所示。用于测温器对热电偶位置是:一对放置于环境;一对放置于药柱的边界;另两对分别埋入药柱中心和1/2半径处,埋入深度为药柱高的1/2。

· 中国工程物理研究院科学基金资助课题。

1994年1月17日收到原稿,1994年5月25日收到修改稿。

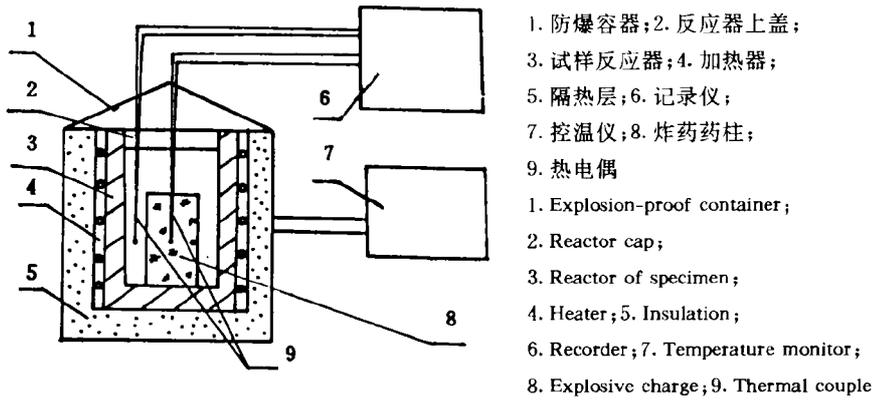


图 1 无外壳热爆炸实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experimental setup of unconfined thermal explosion

2.2 热电偶标定

参考端为冰点, 利用精密温度计标定 NiCr/NiAl、NiCr/NiSi 热电偶电势与温度关系:

$$T = A + B\mu \quad (1)$$

式中: μ 为热电偶电势 (mV); T 为温度 ($^{\circ}\text{C}$)。标定结果列于表 1。

表 1 热电偶电势与温度关系

Table 1 The relationship between electric potential of thermal couple and temperature

热电偶	温度范围 ($^{\circ}\text{C}$)	A	B	相关系数
NiCr/NiSi	60~170	10.648	23.002	0.999
	175~280	-1.531	24.695	0.999
NiCr/NiAl	80~150	12.836	22.634	0.999

2.3 试样制备

利用特制模具压制 $\phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 、 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 三种实验用的试样, 试样成型后的密度为其理论密度的 90% 以上。

2.4 实验

将试样反应器置于周围充满绝热材料的防爆容器中, 用精密温度控制仪控温, 在升温速率为 0.01 mV/s 和空气浴条件下, 对三种尺寸样品进行实验, 记录仪记录试样发生热爆炸过程的温度-时间历程。

3 结果与讨论

3.1 临界状态结果与讨论

在大量实验中, 发现实验系统处于临界状态时, 药柱的边界温度、二分之一半径处温

度和中心温度基本相等,即

$$T_b \approx T_{r/2} \approx T_c \quad (2)$$

式中: T_b 为药柱的边界温度; $T_{r/2}$ 为药柱的二分之一半径处温度; T_c 为药柱的中心温度。因此,把实验系统作为 Semmenov 系统处理。

热爆炸理论研究表明, Semmenov 系统处于临界状态时,无量纲 Semmenov 参数为常数^[7],或

$$\psi_{cr} = \left[\frac{QV\rho E}{\alpha SRT_c^2} K \exp(-E/RT_c) \right]_{cr} = \text{const} \quad (3)$$

式中: ψ_{cr} 为点火临界 Semmenov 参数; Q 为摩尔反应热; V 为药柱体积; S 为药柱表面积; α 为传热系数; T_c 为环境温度; K 为指前因子; E 为热爆炸表观活化能; R 为气体常数; ρ 为炸药密度。

对(3)式处理可得

$$2\ln T_{acr} - \ln(V/S) = \ln \frac{QE\rho K}{\psi_{cr}\alpha R} - E/RT_{acr} \quad (4)$$

式中: T_{acr} 为临界温度。对圆柱体有

$$V = \pi r^2 h, S = 2\pi r^2 + 2\pi r h \quad (5)$$

式中: r 为圆柱体半径; h 为圆柱体高。代入(4)式得

$$2\ln T_{acr} + \ln\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{h}\right) = \ln \frac{QE\rho K}{2\psi_{cr}\alpha} - E/RT_{acr} \quad (6)$$

$$2\ln T_{acr} + \ln\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{h}\right) = C - E/RT_{acr} \quad (7)$$

式中: C 为与炸药有关的系数。从(7)式可知,以 $\ln T_{acr} + \ln(1/r + 1/h)$ 对 $-E/RT_{acr}$ 作图或拟合,可得热爆炸表观活化能。

实验测得不同尺寸下的 T_{acr} 值及采用(7)式计算的表观活化能列于表2,其中, T_{car} 为在延滞期10个小时条件下药柱最高不爆炸环境温度和最低爆炸环境温度的平均值。由表中数据可知:

① T_{acr} 与尺寸大小有关,尺寸越大, T_{acr} 越小;

② 在同一尺寸下, T_{acr} 与炸药的热稳定性相关,炸药越稳定, T_{acr} 越大,因此,可以认为同一尺寸下的 T_{acr} 可为炸药热安全性能的一个判据;

③ 本实验系统能较好地符合 Semmenov 系统。

利用小尺寸实验得到的 T_{acr} 与圆柱体半径和高的关系,本文预测了炸药在一些较大尺寸下的 T_{acr} , 计算结果列于表3。

对(7)式作进一步处理,可得

$$\ln[(1 + \omega)/r] + 2\ln T_{acr} = C - E/RT_{acr} \quad (8)$$

式中: $\omega = r/h$ 。

在 r 一定情况下,即可讨论 T_{acr} 与 ω 的关系。为此,作者计算了不同 ω 下的 T_{acr} 值,列于表4。分析表4得知,当 ω 由 $1/2$ 趋于 0 时, ΔT 也越接近 0 , 并且,当 $\omega = 1/10$ 时, $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ 。因此,高为半径十倍的圆柱体基本接近无限长圆柱体。

表2 炸药柱的实测临界温度和表现活化能

Table 2 Experimental critical temperature and activation energy of explosive charge

炸药	尺寸/mm	T_{acr} / $^{\circ}C$	E /(kJ/mol)	C	相关系数
PB-RDX	$\phi 10 \times 20$	199.8	63.941	34.046	0.99
	$\phi 20 \times 30$	184.7			
	$\phi 30 \times 40$	169.0			
PB-HMX	$\phi 10 \times 20$	208.3	135.342	51.687	
	$\phi 30 \times 40$	193.6			
PB-HMX/TATB ^{a)}	$\phi 20 \times 30$	199.5	160.578	58.072	
	$\phi 30 \times 40$	195.0			
PBX-9503	$\phi 10 \times 20$	243.8	104.239	42.342	0.99
	$\phi 20 \times 30$	227.2			
	$\phi 30 \times 40$	222.6			
PBX-9502	$\phi 10 \times 20$	267.8	307.027	86.348	0.99
	$\phi 20 \times 30$	263.4			
	$\phi 30 \times 40$	259.7			

注:a) HMX/TATB/粘结剂/纯感剂=87/7/4.2/1.8。

表3 一些较大尺寸下的临界温度预测值

Table 3 Predicted critical temperatures of some large charges

尺寸/mm	PB-RDX	PB-HMX	PB-HMX/TATB	PBX-9503	PBX-9502
$\phi 50 \times 50$	158.5	187.7	190.0	211.3	256.1
$\phi 100 \times 50$	147.7	182.1	185.3	203.2	253.5
$\phi 200 \times 50$	140.4	178.3	182.1	197.6	251.2
$\phi 280 \times 280$	116.4	165.0	170.8	178.7	243.5

表4 T_{acr} 与 ω 的关系Table 4 The relationship between T_{acr} and ω

ω	$r=15\text{mm}$				$r=25\text{mm}$			
	PBX-9502		PB-HMX		PB-9502		PB-HMX	
	$T_{acr}/^{\circ}C$	$\Delta T/^{\circ}C$						
1/2	260.0	3.2	194.8	5.7	256.6	3.1	187.7	5.6
1/3	259.7	2.3	193.2	4.1	255.7	2.2	186.0	3.9
1/4	259.2	1.8	192.2	3.1	255.2	1.7	185.2	3.1
1/5	258.9	1.5	191.7	2.6	254.9	1.4	184.6	2.5
1/6	258.6	1.2	191.3	2.2	254.7	1.2	184.2	2.1

续表 4 Table 4 (Continued)

ω	$r=15\text{mm}$				$r=25\text{mm}$			
	PBX-9502		PB-HMX		PB-9502		PB-HMX	
	T_{scr}/C	$\Delta T/\text{C}$						
1/7	258.5	1.1	191.0	1.9	254.5	1.0	183.9	1.8
1/8	258.4	1.0	190.8	1.7	254.4	0.9	183.8	1.7
1/9	258.3	0.9	190.6	1.5	254.3	0.8	183.5	1.4
1/10	258.2	0.8	190.4	1.3	254.2	0.7	183.4	1.3
1/11	258.1	0.7	190.3	1.2	254.1	0.6	183.3	1.2
1/12	258.1	0.7	190.2	1.1	254.1	0.6	183.2	1.1
1/13	258.0	0.6	190.2	1.1	254.0	0.5	183.1	1.0
0.0	257.4	0.0	189.1	0.0	253.5	0.0	182.1	0.0

注: $\Delta T = T_{scr}(\omega) - T_{scr}(\omega = 0.0)$ 。

3.2 超临界状态的结果与讨论

实验系统处于超临界状态时,经过一定时期的热积累最终定会导致热爆炸。热爆炸延滞期理论研究最重要的结果是“平方根反比定律”^[8],即: $\tau \propto (\text{超临界程度})^{-1/2}$,具体表达公式为:

$$\tau = M\lambda^{-1} + D \tag{9}$$

式中: τ 为热爆炸延滞期; λ 为超临界程度; M, D 为待定系数。作者测得药柱在不同环境温

表 5 炸药柱的实测延滞期及其与 λ^{-1} 关系

Table 5 The relationship between the experimental time-to-explosion of explosive charge and λ^{-1}

炸药	尺寸 / (mm)	T_* / (C)	τ / (min)	λ^{-1}	M	D	相关系数			
PB-RDX	$\phi 30 \times 40$	181	213	1.41	48.45	224.20	0.89			
		175	415	2.09						
		169.5	580	7.55						
PB-HMX/TATB	$\phi 20 \times 30$	206.3	322.1	1.20	113.53	222.54	0.88			
		202.9	475.8	1.74						
		200.7	516.8	2.76						
	$\phi 30 \times 40$	205.0	334.7	0.88				70.15	313.09	0.90
		200.7	425.0	1.29						
		198.4	471.0	1.75						
		196.1	522.0	3.22						

度($T_a > T_{acr}$)下的延滞期及其与 λ^{-1} 关系的拟合结果列于表 5。表中 τ 为从环境开始升温到试样发生热爆炸现象所经历的时间, λ 采用下式计算:

$$\lambda = (\psi/\psi_{cr} - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

对于同一种材料,在相同的尺寸、密度以及不考虑温度的变化对 Q 、 E 、 α 、 K 影响的条件下,(10)式可化为:

$$\lambda = \left\{ \frac{T_{acr}^2}{T_a^2} \exp\left[\frac{E(T_a - T_{acr})}{T_a T_{acr}} \right] - 1 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

从表 5 中数据可知, λ^{-1} 越大时,即系统越接近临界状态,其延滞期越长。利用(11)式计算超临界程度 λ ,并采用(9)式进行线性拟合的相关系数为 0.9 左右,说明本实验系统的热爆炸延滞期与超临界程度基本符合“平方根反比定律”。

4 主要结论

1. 测定了 PB-RDX、PB-HMX、PBX-9502 等五种高能炸药在 $\phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 、 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 三种尺寸下的临界温度。在相同的尺寸下,临界温度可作为炸药的热安全性能的一个判据。

2. 本实验系统比较好地符合了 Semmenov 系统,利用 Semmenov 参数,作者得到了临界温度与圆柱体高和半径的关系,并通过实验数据处理,得到了上述炸药的热爆炸表现活化能,且计算得出,高为半径十倍的圆柱体可视为无限长圆柱体。

3. 利用小尺寸热爆炸实验得到的临界温度与圆柱体高和半径的关系,给出了上述炸药在 $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、 $\phi 280 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$ 等较大尺寸下的临界温度的预测值。

4. 本实验系统的热爆炸延滞期与超临界程度的关系基本符合“平方根反比定律”。

郭明朝、彭强、沈永兴、陈凤兰和北京理工大学硕士研究生何光斌等同志参加了实验工作,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 秦承森. 爆炸与冲击, 1991, 11(3): 217
- 2 冯长根. 热爆炸理论. 北京: 科学出版社, 1988, 192~226
- 3 Boddington T, Feng Changgen, Gray P. Proc Roy Soc Lond, 1984, A392: 301
- 4 秦承森. 爆炸与冲击, 1992, 12(2): 106
- 5 秦承森. 爆炸与冲击, 1986, 6(2): 108
- 6 楚士晋, 郭明朝, 冯长根, 何光斌. 含能材料, 1994, 2(1): 1
- 7 Merzhanov A G, Abramov V G, Proplants and Explosives, 1981, 6: 130
- 8 Boddington T, 冯长根, Gray P. 兵工学报, 1984, (4): 1

**MEASUREMENT AND THEORETICAL ANALYSIS OF
THERMAL EXPLOSION PARAMETERS OF
UNCONFINED EXPLOSIVE CHARGES**

Li Jinshan Chu Shijin

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu, 610003)

ABSTRACT The thermal explosion parameters (critical temperature, time-to-explosion) of plastic bonded explosives based on RDX, HMX, HMX/TATB and TATB in three sizes are measured. In this paper, the thermal explosion activation energy is calculated, the relationship of critical temperature with radius and height of the cylinder and the relationship between time-to-explosion and supercritical degree by utilization of Semmenov parameter are discussed, and the critical temperature of explosive in large size is predicted.

KEY WORDS thermal explosion, critical temperature, time-to-explosion