

文章编号: 1006-9941(2010)03-0282-04

不同升温速率热作用下 PBX-2 炸药的响应规律

代晓淦, 黄毅民, 吕子剑, 申春迎

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用不同升温速率 3, 5, 10, 25, 105 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 分别对 PBX-2 炸药进行了烤燃试验, 试验中用热电偶分别测试样品半径处和中心处的温度变化过程, 通过冲击波超压测量分析了样品的反应程度, 根据热分析和烤燃试验结果宏观上分析了 PBX-2 炸药在热作用下的响应规律。试验结果初步表明: 热作用试验中 PBX-2 炸药随着升温速率升高反应程度降低。采用 Arrhenius 模型对 PBX-2 炸药在热作用下响应进行了数值模拟, 模拟的炸药温度变化结果与试验测试结果基本一致。

关键词: 爆炸力学; 炸药安全性; 烤燃试验; 数值模拟

中图分类号: TJ55; O38

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.010

1 引言

在意外火灾等异常热环境下, 炸药可能发生燃烧、爆炸等重大事故, 从而造成不可挽回的重大损失。为模拟炸药在热环境下的安全性能, 国外开展了大量研究工作, 如 1991 年美国 Nakost 等^[1] 采用一定的升温速率对弹药的烤燃现象进行了试验研究; 2000 年 Wallace 等人^[2] 以及 2005 年 Lee 等^[3] 人采用烤燃试验等方法研究了推进剂的安全性能。在进行试验研究的同时, 使用数值模拟方法评估含能材料的热安全性已成为新的研究途径, 如 Victor 等人^[4] 对烤燃试验进行了数值模拟, 认为含能材料热分解和热传递符合 Frank-Kamenetskii 方程。2004 年冯长根^[5] 等人开展了烤燃试验研究, 获得了 RDX 等炸药的烤燃试验结果; 目前炸药热安全性研究主要采用一维热爆炸方法, 药量仅有十余克, 而对于几百克量级炸药热安全性多数则集中于评价性试验研究, 对于炸药热响应规律、反应机制等还缺乏深入的工作。

为了研究不同形式热作用下炸药的响应规律, 本工作研究了不同升温速率热作用下 360 g PBX-2 炸药的响应规律, 并通过数值计算初步获得了炸药的热反应动力学参数。

2 试验部分

首先为研究 PBX-2 炸药的热分解特性, 分析炸药不同组分的热响应规律, 对 PBX-2 炸药在不同升温速率热失重(TG)进行分析。

采用烤燃的方式模拟炸药受到的热作用环境, 设计的烤燃试验弹装置见图 1 所示。

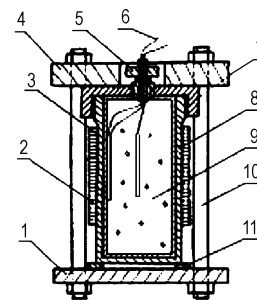


图 1 烤燃试验弹装置

1—下夹板, 2—电加热带, 3—内置热电偶, 4—上夹板, 5—带通孔的螺栓, 6—热电偶引线, 7—烤燃弹盖, 8—烤燃弹体, 9—试样, 10—夹紧螺栓, 11—支座垫圈

Fig. 1 Diagram of bomb set for cook-off test

1—plywood, 2—calefaction set, 3—thermocouple, 4—plywood, 5—bolt, 6—down-lead, 7—bomb lid, 8—cook-off test bomb, 9—sample, 10—fastening bolt, 11—gasket

试验中上下两端带有夹板, PBX-2 炸药尺寸为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 药量约为 360 g。试验弹壳体材料为 Q235 钢, 厚度为 4 mm。采用电加热带对试验弹进行

收稿日期: 2009-03-20; 修回日期: 2009-11-14

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金 (10776100)

作者简介: 代晓淦(1978-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事炸药安全性研究。e-mail: zhangy2005767@sina.com

加热,控制其升温速率,升温速率为 $3 \sim 105 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,研究不同升温速率对 PBX-2 炸药反应程度的影响规律,分析炸药温度变化过程。为了更好地说明热作用炸药响应过程,针对升温速率为 $105 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的试验,设计了带夹板和不带夹板两种方式研究炸药热作用响应规律。

试验中对炸药进行开孔、开槽,在炸药内部布置两根热电偶(直径约 2 mm),分别位于炸药中心和炸药半径处(炸药样品表面与试验弹内壁接触处);采用 PCB 压力传感器测量空气冲击波超压,超压测试布置图见图 2,传感器布置距离为 $2.0 \sim 2.5 \text{ m}$ 。

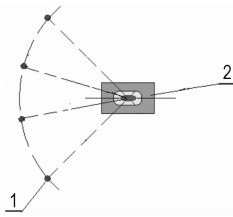


图 2 冲击波超压测试布置图

1—PCB 压力传感器, 2—试验弹

Fig. 2 Layout diagram of measuring shock wave

1—PCB pressure gauges, 2—test bomb

3 结果分析

3.1 升温速率对炸药受热过程的影响

PBX-2 炸药主要由 HMX、TATB 和粘结剂等组成。其中 HMX 的熔点为 $267 \sim 280 \text{ } ^\circ\text{C}$,热分解温度在 $278 \text{ } ^\circ\text{C}$ 左右; TATB 的热分解温度约为 $330 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。图 3 为 $5, 10, 20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 三种升温速率下 PBX-2 炸药的热失重分析曲线(TG 曲线)。由图 3 可见 PBX-2 炸药在 $140 \sim 150 \text{ } ^\circ\text{C}$ 开始出现热失重,在 $270 \text{ } ^\circ\text{C}$ 左右热失重约为 $4\% \sim 5\%$,根据其组成含量及热性能特点可知,此时粘结剂等添加成分受热发生分解,随后热失重加剧,在 $270 \sim 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ 左右达到 80% 以上,此时应为 HMX 受热发生分解;在 $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以上为 TATB 发生分解。在 $5, 10, 20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 三种升温速率下 PBX-2 炸药在 $270 \sim 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ 左右的热分解曲线略有不同,其中 $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下曲线斜率最大, $20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下曲线斜率最小。

对 PBX-2 进行烤燃实验,试验中热电偶测试炸药不同位置的温度,结果见表 1。从表 1 可以看出:在不同升温速率热作用下, PBX-2 炸药半径处爆响温度在 $210 \sim 230 \text{ } ^\circ\text{C}$ 之间,且随着升温速率增大,炸药半径处爆响温度略有升高,而炸药中心的温差(温度变化)变小,爆响时间变短。这主要是由于 PBX-2 炸药受热时,首先是炸药表面受热,再层面传热,逐渐对炸药内

部导热,当达到炸药的分解温度 $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ 左右时,炸药开始分解,在烤燃试验弹内逐渐形成高压,同时随着炸药温度逐渐升高,引发点火,因而升温速率越高,烤燃试验中 PBX-2 炸药的爆响时间越短。

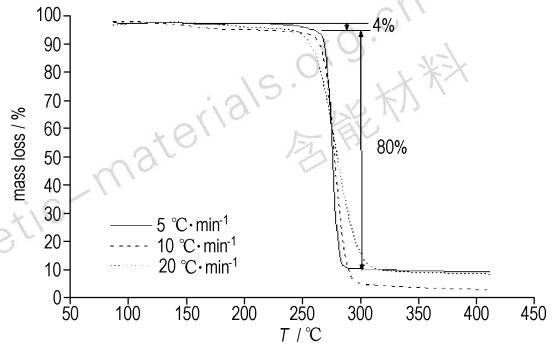


图 3 不同升温速率下 PBX-2 炸药 TG 曲线

Fig. 3 TG curves for PBX-2 explosive at different heating rate

表 1 不同升温速率下 PBX-2 炸药温度

Table 1 Temperatures for PBX-2 at different heating rate

heating rate $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	temperature/ $^\circ\text{C}$			blast time/s
	sample radius	sample center	difference in sample center	
3	212	158	136	3813
5	215	141	119	2316
10	220	95	73	1188
25	226	31	9	490
105(no plywood) ^[6]	232	22	0	120

3.2 升温速率对反应程度的影响

图 4 为不同升温速率下烤燃试验结果照片。从图 4 可以看出:在升温速率 $3, 25 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, PBX-2 炸药均发生了较剧烈的反应,试验弹壳体发生破裂,并形成大破片;而当升温速率达到 $105 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,试验弹壳体完整,发生了较大变形。

不同升温速率热作用下 PBX-2 炸药烤燃试验超压数据见表 2,其中相对释放能是指反应爆炸 TNT 当量占炸药爆轰时的比例,其值根据 GJB772A-1997^[7] 计算而得。从表 2 中可以看出:在升温速率分别为 $3, 10, 25, 105 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (带夹板)和 $105 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (不带夹板)时 PBX-2 炸药相对释放能分别为 $13.3\%, 4.8\%, 4\%, 3.6\%$ 和 0 。因此,随着升温速率的降低, PBX-2 炸药反应的相对释放能逐渐升高。

结合图 4 和冲击波超压分析综合判定,升温速率 $3 \sim 25 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, PBX-2 炸药反应程度为爆炸;升温速率 $105 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (带夹板)时 PBX-2 炸药的反应程度为爆燃,不带夹板时的 PBX-2 炸药反应程度为分解燃烧。

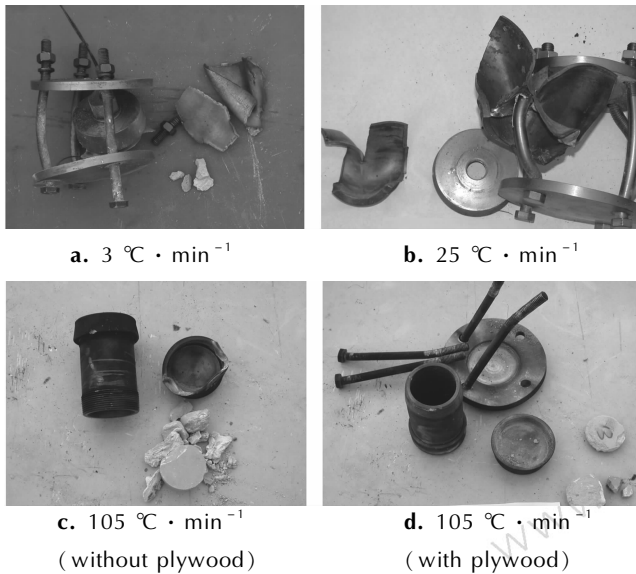


图4 不同升温速率下 PBX-2 炸药烤燃试验结果

Fig.4 Photographs of recover sample for PBX-2 at different heating rate

表2 不同升温速率下炸药烤燃试验超压

Table 2 Overpressure at different heating rate in cook-off test

heating rate / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	pressure gauge distance /m	overpressure /kPa	TNT quantum /g	relative release energy/%
3	2.0	31.36	57.5	13.3
5	2.0	18.8	20.7	4.8
10	2.0	18.4	20.5	4.8
25	2.0	16.92	17.3	4.0
105 (plywood) ^[6]	2.5	11.70	15.4	3.6
105 (no plywood) ^[6]	2.5	0	0	0

PBX-2 炸药烤燃试验中,当升温速率为 $105^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,约束较弱时(如图 4c 中不带夹板情形),粘结剂分解的气体冲开螺纹约束,导致压力卸载,炸药反应不能持续;当约束加强(如图 4d 中带夹板情形)时,分解的气体不足以冲开约束,继续发生分解,炸药表面温度达到 270°C 以上时, HMX 开始分解,产生的气体压力冲开约束,但由于此种情形下炸药内部温度变化很小,只是炸药表面参与反应,导致反应超压较小,反应程度低。

在热作用安全性试验中,炸药热反应程度除了与受热过程有关,还与炸药燃烧转爆特性相关。在燃烧转爆轰(DDT)试验中^[8],4 mm 壳体约束下 PBX-2 炸药无法形成爆轰,要使 PBX-2 炸药能发生 DDT 现象,壳体约束厚度至少应大于 10 mm。因此针对 PBX-2 炸药烤燃试验(4 mm 壳体约束)中,热反应程度主要

与受热程度有关。当升温速率为 $3 \sim 25^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,升温速率越低,炸药中心温度越高,参与反应的炸药越多,因此反应程度较高。

4 数值模拟

为了研究 PBX-2 炸药在不同升温速率热作用下的响应过程,确定相关反应参数,对 PBX-2 炸药烤燃试验($3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)进行了二维数值计算。计算过程中假定:炸药发生化学反应是单向的;忽略气体产物对传热的影响,反应混合物中固体物质的物理参数(密度、导热系数等)相同,化学反应参数(如活化能、反应热、指前因子等)在反应过程中保持不变;在炸药内的热传递只有导热作用,反应物质无运动,且无相变。根据以上假定,计算模型方程可表示为:

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \lambda \nabla^2 T + S \quad (1)$$

式中, ρ 为物质密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; C 为比热, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K ; t 为时间, s ; λ 为导热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; S 为源项。

计算中钢采用热传导模型, Arrhenius 反应速率方程见公式(2)。计算网格采用 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 计算的材料主要热性能参数见表 3, 计算采用的 PBX-2 炸药反应动力学参数见表 4。

$$S = \rho Q Z (1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, S 为源项; ρ 为炸药密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Q 为反应热, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; Z 为指前因子, s^{-1} ; α 为已反应炸药分数; n 为反应级数; E 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为普适气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K 。

表3 计算的材料主要热性能参数

Table 3 Parameters of heat capability for calculated materials

materials	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	specific heat / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	thermal conductivity / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Q235	7.85	502.48	16.27
PBX-2	1.85	1020	0.302

表4 计算采用的 PBX-2 炸药反应动力学参数

Table 4 Calculated parameter of reaction dynamics for PBX-2

density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	reaction heat / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	exponential gene / s^{-1}	activation energy / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	R / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1.85	4780	4.78×10^{13}	143.9×10^3	8.3145

计算 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下 PBX-2 炸药烤燃试验中(炸药中心和半径处)温度计算值和试验值对比见图 5。从对比结果可以看出,对于 PBX-2 炸药,计算的炸药响应时间与试验一致,计算的炸药中心和炸药半径处温度变化过程与试验基本相符合。

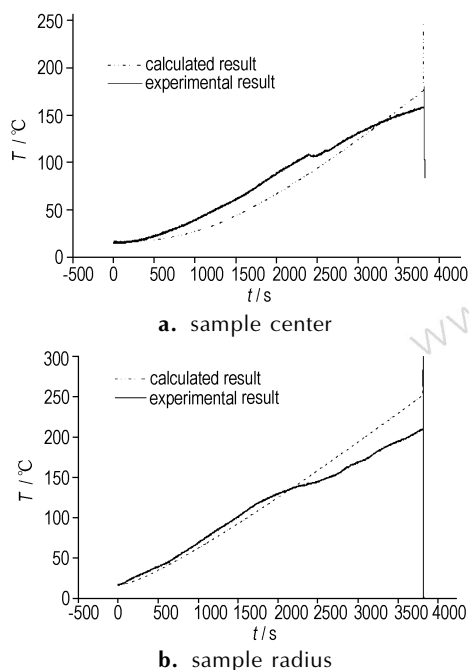


图 5 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 烤燃试验下温度计算值与试验值对比曲线
Fig.5 Temperature comparison of test and calculated result at $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

6 结论

烤燃试验中首先是对炸药表面进行加热,再通过层面传热,逐渐对炸药内部进行加热;PBX-2 炸药受到不同升温速率热作用时,在 $140\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时粘结剂等添加成分开始发生热分解,在 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时 HMX

才开始发生急剧分解。

随着升温速率升高,炸药中心温度变化越小,爆响时间越短,PBX-2 炸药反应程度逐渐降低。

PBX-2 炸药烤燃试验数值模拟结果初步表明:计算与试验测试结果基本一致。

参考文献:

- [1] Akos J T N, Knet L A. Fast cook-off testing in enclosed facilities with reduced emissions[R]. SAND-91-0470C, 1991.
- [2] Wallace Ingvar. Insensitive munitions aluminized propellant for tactical boosters [C] // 2000 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. Texas. America. 2000.
- [3] Lee Jeong Hwan, Jong Cheol Lee. Interior ballistic properties of RDX-based solid propellant [C] // 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar. Karlsruhe. Germany. 2005: 104-112.
- [4] Victor A C. Simple calculation methods for munitions cook-off times and temperature [J]. *Propellant, Explosion, Pyrotechnical*, 1995: 252-259.
- [5] 冯长根,张蕊,陈朗. RDX 炸药热烤 (Cook-off) 实验及数值模拟 [J]. *含能材料*, 2004, 12(4): 193-198.
FENG Chang-gen, ZHANG Rui, CHEN Lang. The cook-off test and its numerical simulation of RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 193-198.
- [6] 代晓淦,吕子剑,申春迎,等. 火烧试验中不同尺寸 PBX-2 炸药响应规律研究 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(3): 47-49.
DAI Xiao-gan, Lü Zi-jian, SHEN Chun-ying, et al. Study of reaction rule for different size PBX-2 explosives in fast cook-off test [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 47-49.
- [7] GJB772A-1997. 炸药试验方法 [S]. 国防科学技术工业委员会, 1997: 245-246.
GJB772A-1997. Explosive test method [S]. National Defense Technology and Industry Committee. 1997: 245-246.
- [8] 黄毅民,冯长根,龙新平,等. JOB-9003 炸药燃烧转爆轰研究 [J]. *火炸药学报*, 2002, 25(1): 54-56.
HUANG Yi-min, FENG Chang-gen, LONG Xin-ping, et al. Study of deflagrate to detonation for JOB-9003 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(1): 54-56.

Reaction Behavior for PBX-2 Explosive at Different Heating Rate

DAI Xiao-gan, HUANG Yi-min, Lü Zi-jian, SHEN Chun-ying

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Cook-off tests for PBX-2 explosive with different heating rates of 3, 5, 10, 25, 105 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ were carried out. Temperature changing processes in sample radius and sample center were recorded by thermocouples, and the reaction degree of PBX-2 explosive was gained by blast pressure gauges. Reaction behavior for PBX-2 explosive was analyzed macroscopically under heat effect. The results of the tests initially show that the reaction degree for PBX-2 explosive is reduced with high heating rate in cook-off test. Numerical simulation was made for PBX-2 explosive by Arrhenius method. Calculated temperature is accord with experimental result.

Key words: explosion mechanics; explosive safety; cook-off test; numerical simulation

CLC number: TJ55; O38

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.010