文章编号:1006-9941(2025)11-1300-13

含能材料单螺杆挤出过程热分解程度计算

严瑞晨,何　红,邢　宇,王荣鑫,赵承志
(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘　要: 单螺杆挤压成型过程中,药料易受工艺条件影响而引起自身的降解放热,影响制品质量,存在潜在的安全隐患,因此量化研究挤压过程药料的分解生热量具有重要实际意义。为此,研究采用实验和仿真相结合的方法,自编有限元二次开发子程序对药料挤出加工过程中的热分解现象进行研究。结合药料的热分解动力学模型,建立了药料单螺杆挤出过程模型,提出热-化学耦合方法,计算药料挤出过程的热分解度、温升和进出口间的最大温差,并研究了工艺条件对物料热分解度的影响。用自搭建的物料热分解实验装置验证了提出的热-化学耦合方法可行性。结果表明,螺杆转速10 r·min^{-1}条件下,考虑物料分解放热得到螺杆挤压过程最高温度比不考虑热分解情况高0.91 K,最高压力降低8.2%。物料分解度是物料温升与停留时间共同作用的结果。与增加转速相比,升高机筒温度对物料热分解的影响更显著。

关键词: 单螺杆挤压;含能材料;热分解;流变性能;分解度
中图分类号: TJ55;TJ05;O643.1　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.11943/CJEM2025069

0　引 言

含能材料因其具有能量高、烧蚀性强、力学性能好等特点,是发射装备系统的优良发射能源[1-2]。单螺杆挤出成型是含能材料的典型成型方法。单螺杆挤出机具有操作、维修方便、且可连续稳定挤出物料等优点,在含能材料加工中应用广泛[3]。随着技术发展,对含能材料挤出加工的质量和安全要求也在不断提高。含能复合材料受热到某一程度会发生分解,除释放出小分子气体产物导致质量损失外,通常还伴随着热量的释放,具有复杂的反应过程及自催化的反应特征,热分解与自催化热分解叠加[4-5]使放热量激增,增加燃爆危险[6]。螺杆挤出过程中,压力、剪切速率和温度的升高可能诱发含能材料温度敏感物质热分解,成为高风险的因素[7]。为了实现安全高质量挤出和过程控制,对鲜有研究的含能材料挤出过程热分解程度开展研究具有重要的理论和实际意义。

含能材料热分解现象的研究,通常可借助差示扫描量热仪(DSC)实验计算放热量[8-10],如用高压DSC方法研究不同黑索今(RDX)固含量的推进剂热分解放热变化趋势,发现放热量遵循线性增加规律[11],也可由此结果计算热分解度[6]。尽管含能材料的分解测试和易燃特性研究较多,但这些方法还不能直接用于准确描述材料挤在出过程的热分解情况。

含能材料螺杆挤出过程研究起始于20世纪40年代[12-13],随着计算技术和数字化制造技术的发展,近年仿真计算挤出过程的研究占有越来越重要地位,尤其对于不易实验的极限情况、对挤出过程“黑箱”的认识。利用软件如VEL、Polyflow等对挤出药料的挤压工艺过程仿真,得到挤出过程特征场量的分布情况[14]。李敏[15]计算分析了螺杆转速与物料温度、压力之间的关系,螺杆内部流动方向及径向方向温度分布不均匀,螺杆螺棱处的升温较螺杆中的其它位置可能比较明显,更容易形成潜在的“热点”。Ke Z[16]对螺杆压力、温度等参数仿真结果表明螺杆边缘处的风险较高。螺杆转速、机筒开槽与否对挤出安全生产有影响[17]。

通常,温度、压力和湿度环境条件下,含能材料的

收稿日期: 2025-04-16; **修回日期:** 2025-06-04
网络出版日期: 2025-09-26
作者简介: 严瑞晨(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的加工过程仿真分析。e-mail: yanrc9974@163.com。
通信联系人: 何红(1965-),女,博士,副教授,主要从事聚合物加工流变学、高分子材料加工理论、设备与仿真的研究。e-mail:hehong@buct.edu.cn

引用本文: 严瑞晨,何红,邢宇,等. 含能材料单螺杆挤出过程热分解程度计算[J]. 含能材料,2025,33(11):1300-1312.
YAN Rui-chen, HE Hong, XING Yu,et al. Calculation of Thermal Decomposition Degree during Single Screw Extrusion Process of Energetic Materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2025,33(11):1300-1312.

分解比较缓慢。然而，在较高温度、酸性化学等刺激条件下，含能材料会分解放热升温，甚至可能导致自燃[6]。在螺杆挤出过程中，挤出药料受到较强的剪切和摩擦作用使得药料的温度升高，使含能材料中的氧化剂颗粒、硝基类材料等发生热分解、或相变放出热量，进一步增加反应速度，可能促进“热点”形成[16]。因此，含能材料的热分解与加工质量、安全性紧密相关，这一过程的挤出压力、剪切速率[18]和温度等因素的确影响着敏感发射药的热分解度，这是实际生产中不可缺少的部分，而以往对含能材料螺杆挤出过程药料的热分解却鲜有[6,19]。因此，针对挤出过程温度敏感材料热分解量准确描述问题，本研究提出了挤出过程材料热-化学过程耦合计算方法，自开发编写了物料分解反应放热动力学子程序，并自搭建实验验证该子程序，探索螺杆挤出工艺对挤出过程物料热分解程度的影响，为高质量制品的安全挤出工艺设计提供借鉴。

1 材料流变和热分解动力学模型

1.1 单螺杆挤压过程的流体流动理论

单螺杆挤出过程复杂，为方便仿真计算，假设流体为不可压缩流体、稳定流动、忽略惯性力和重力、壁面无滑移。

物螺杆和机筒之间的物料流动遵循流体流动的连续性方程、动量方程和能量平衡方程如式(1)~(3)所示[20]：

连续性方程：$\partial\rho/\partial t + \partial\rho v_i/\partial x_i = 0$ (1)

动量方程：

$$\rho\left(\partial v_i/\partial t + v_j\left(\partial v_i/\partial x_j\right)\right) = -\partial p/\partial x_i + \partial\tau_{ij}/\partial x_j + \rho g_i \quad (2)$$

能量平衡方程：

$$\rho C_p\frac{\mathrm{D}T}{\mathrm{D}t} = -\frac{\partial}{\partial x_i}\left(k\frac{\partial T}{\partial x_i}\right) - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \tau_{ij}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right) + \rho s \quad (3)$$

式中，ρ为密度，kg·m^{-3}；C_p为定压比热，J·kg^{-1}·K^{-1}；k为热传导系数，W·m^{-1}·k^{-1}；T为温度，K；v_i为流体-速度，m·s^{-1}；p为压力，Pa；τ为剪切应力，Pa；g_i为重力加速度，9.8 m·s^{-2}。从物理意义方面，能量方程(3)右侧，第一项表示热传导引起的温度变化，即空间位置变化所引起的温度变化；第二项$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}$是膨胀功引起的温度变化，对于不可压缩流体，这项忽略；第三项$\tau_{ij}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right)$是机械功变为热能引起的温度变化，可以理解为流体内摩擦引起的粘性剪切生热项；能量方程(3)右侧最后一项，ρs是外热源项，这里表示材料热分解反应放热量Q，见式(4)[21]：

$$Q = \Delta H\cdot\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\cdot\rho \quad (4)$$

式中，Q为单位时间含能材料的热分解放热量，W·m^{-3}；ΔH为单位质量含能材料的反应焓变，J·kg^{-1}，用自定义函数程序UDF计算物料的自热反应源项；α为热分解度，$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$表示热分解度随时间变化率，即热分解反应速率。

1.2 物料的流变模型

所研究的含能材料是硝化纤维素与硝化甘油为主的典型双基药，简称挤出药料，其流变行为是物料粘度随剪切速率的增大而减小，符合非牛顿流体中假塑性流体特征，经本构方程识别，适合用Bird-Carreau模型[22]描述，考虑温度对物料粘度的影响，在本构方程中引入Arrhenius方程[23]($\eta(\dot\gamma, T) = F(\dot\gamma)\cdot A(T)$)描述物料粘温本构关系：

$$\eta(\dot\gamma, T) = \left[\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)\cdot(1 + \lambda^2\dot\gamma^2)^{\frac{n-1}{2}}\right]\cdot\exp\left[a\left(\frac{1}{T + T_0} - \frac{1}{T_\alpha + T_0}\right)\right] \quad (5)$$

式中，η_0为零剪切粘度，Pa·s；η_∞为无穷剪切粘度，Pa·s；λ为松弛时间，s；$\dot\gamma$为剪切速率，s^{-1}；n为非牛顿指数。由在45 ℃条件下的粘度-剪切速率曲线[22]拟合，得到的本构方程参数零剪切粘度η_0为5.614×10^4 Pa·s；无穷剪切粘度η_∞为2.686×10^{-3} Pa·s；松弛时间λ为0.703 s；非牛顿指数n为0.1126，热激活参数a为568.4，决定系数为0.99。

1.3 物料的分解动力学模型

所研究物料符合自催化分解动力学模型[24]，

$$\beta\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\cdot\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\cdot\alpha^{m1}\cdot(1 - \alpha)^{m2} \quad (6)$$

式中，β是升温速率，K·min^{-1}；A是指前因子，s^{-1}；E是活化能，kJ·mol^{-1}；R气体常数，J·mol^{-1}·K^{-1}；$m1$、$m2$是材料DSC测量的动力学参数。药料一定升温速率下的参数，活化能E为133.76 kJ·mol^{-1}，指前因子对数ln$A$为33.74 s^{-1}。动力学参数$m1$，$m2$分别为0.29、0.96。

1.4 热-化学耦合计算流程

为了反映流体在单螺杆挤压流动过程发生的热分解放热引起的温度变化，提出了热-化学耦合方法计算流体流动温升的方法，这样更符合螺杆内物料的热分

解动力学反应实际情况。挤出药料发生热分解与其物性密切相关,而物料沿着螺杆挤出过程的温度和停留时间直接影响分解相关量。为此将物料的温度场、停留时间等与其热化学放热量结合起来,求得挤出过程物料的分解度,以此为基础二次开发了药料自放热反应分解动力学模型热分解度、分解动力学与物料运动学热源结合子程序(HETVAL、USDFLD)[25],计算流程图如图1。

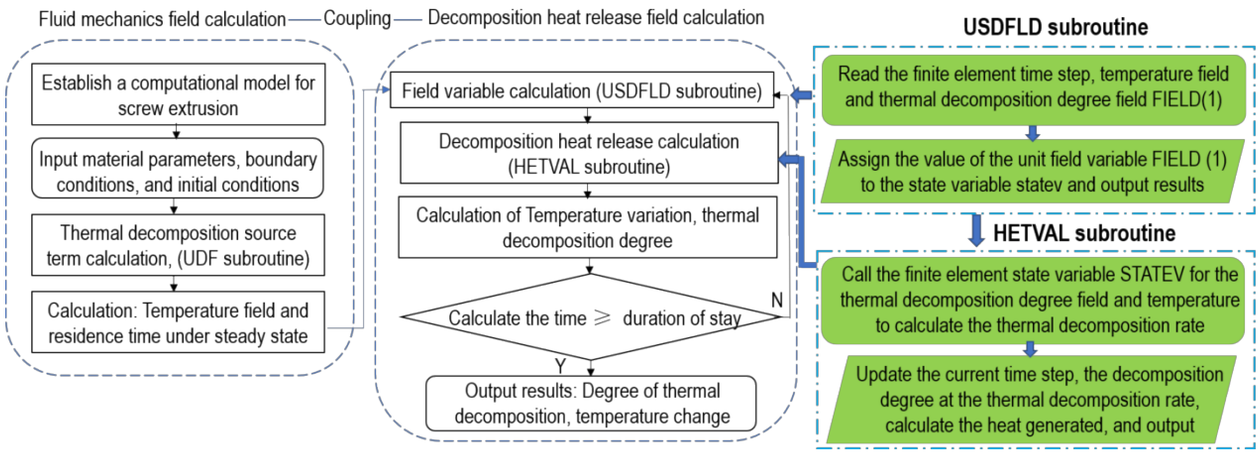


图1 螺杆挤出过程热-化学耦合计算流程图

Fig.1 Flowchart of thermal-chemical coupling calculation of screw extrusion process

2 螺杆挤出仿真模型建立

2.1 挤出螺杆几何仿真模型

采用长春市智能仪器设备有限公司的典型螺杆结构ZJL-FB-00建立锥形挤压螺杆、机筒几何模型,如图2和表1;设计了机头口模,建立机头口模通道的几何模型如图2a、图3和表2所示。机筒与螺杆间隙1 mm,挤出机头口模尺寸如表2。在流道中的流体遵循质量、动量和能量平衡方程。

对螺杆、机筒及机头流道进行网格划分,采用四面体单元。为了获得高仿真精度,同时兼顾计算成本,进

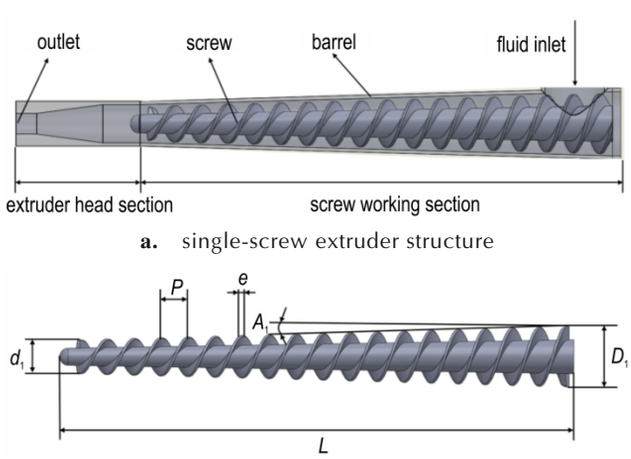


图2 螺杆、机筒和机头口模结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of screw, barrel and head structure

表1 单螺杆结构几何参数

Table 1 Geometric parameters of single screw structure

parameter	A_1 /(°)	D_1 / mm	d_1 /mm	L/D	P /mm	e /mm	H /mm	L /mm
values	1.6	36.0	20.0	8.0-14.5	16.0	1.5	5.0-8.0	290.0

Note: D_1 is conical screw big head diameter; d_1 is conical screw small head diameter; P is pitch; e is screw width; H is groove depth; L is length of screw working section. A_1 is external taper.

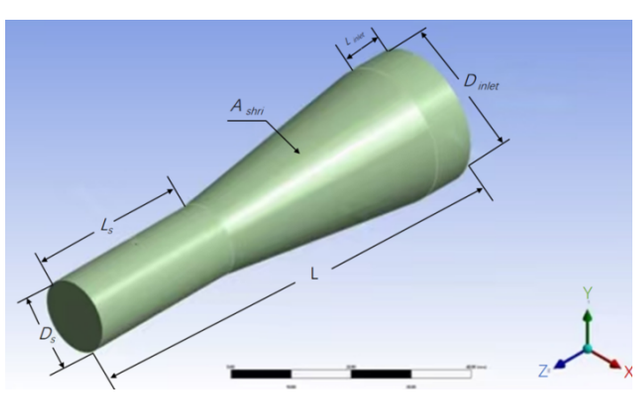


图3 挤出机头棒材物料场模型

Fig.3 Material field model of extruder head bar

表2 挤出口模参数

Table 2 Parameters of extruder head die

parameter	D_{inlet} /mm	D_s /mm	A_{shri} /(°)	L_{inlet} /mm	L /mm	L_s /mm
values	23.0	12.5	7.1	12.5	75.0	22.5

Note: D_{inlet} is diameter of inlet section, D_s is diameter of shaping section, A_{shri} is shrinkage angle, L_{inlet} is length of inlet section, L is the total length of the extruder die, L_s is length of shaping section.

行了网格精度研究。取4种网格数量如表3所示。以网格收敛指数(Grid Convergence Index,GCI)作为评价指标,网格收敛指数计算公式见式(7)~式(9),连续两组网格GCI小于3%作为网格收敛性较好指标[26]。计算结果见表3,由表3可以看出,当网格节点数量为1561615和3015537时,GCI分别为2.79%和0.203%,均小于3%,若再继续增加网格数量对结果影响很小,因此,本计算采用网格节点数量为1561615。此外,借用计算软件中单元质量统计工具,检查到此时的单元网格质量分布在0.7~1之间,平均网格质量为0.8342,网格质量较好。

表3 4组网格数量与GCI

Table 3 Four sets of grid quantities and GCI

maximum temperature / K	total number of grid nodes	grid convergence error	grid densification ratio	GCI / %
357.44	153546	0.790	1.4428	5.400
360.29	461215	0.560	1.4941	2.790
362.33	1561615	−0.088	1.2452	0.203
362.01	3015537			

Note: GCI is grid convergence index.

$$GCI = F_s \frac{|\varepsilon|}{\gamma^{pb} - 1} \tag{7}$$

网格收敛误差:

$$\varepsilon = \frac{f_1 - f_2}{f_1} \tag{8}$$

网格加密比:

$$\gamma_{q_{q+1}} = \sqrt[3]{\frac{N_{q+1}}{N_q}} \tag{9}$$

式中,f_1、f_2为细网格收敛结果及粗网格收敛结果,f为模拟关注参数,这里取最大压力p_{max};F_s为安全因子,3组以上网格数量计算时取值为1.25;收敛精度指数pb取1.97;N_q为第q层级网格的节点总数。

2.2 材料参数和边界条件

螺杆材料为氮化钢38CrMnAlA,机筒材料为黄铜。计算所用物料、机筒和螺杆材料参数[27]参见表4。

边界条件,设定为药料入口边界质量流率为0.00012 kg·s^{-1},进入挤出机的流体经过恒温水浴加热,药料温度为300 K。

螺杆壁面,与物料接触,无壁面滑移,螺杆以恒定的转速10 r·min^{-1}转动,即角速度为1.0472 rad·s^{-1},螺杆温度为303 K。

机筒壁面,靠近套筒壁面的物料运动状态为静止,且无壁面滑移。挤出过程中机筒被恒温加热,减小挤出过程中温度波动的影响,机筒恒温度边界条件为333 K。

表4 螺杆、机筒和物料的材料参数

Table 4 Material parameters for screw, barrel and extrusion materials

	density / kg·m^{-3}	conductivity / W·m^{-1}·K^{-1}	specific heat capacity / J·kg^{-1}·K^{-1}
scew	7710	37.67	500
barrel	8500	109.00	380
extrusion material	1650	0.35	1500

机头出口,发射药药料通过螺杆机头挤出需要一定的成型压力,机头会对物料产生一定的挤出成型压力。设置机头出口为自由出口,模拟外界大气环境。

2.3 单螺杆挤压流场仿真可行性验证

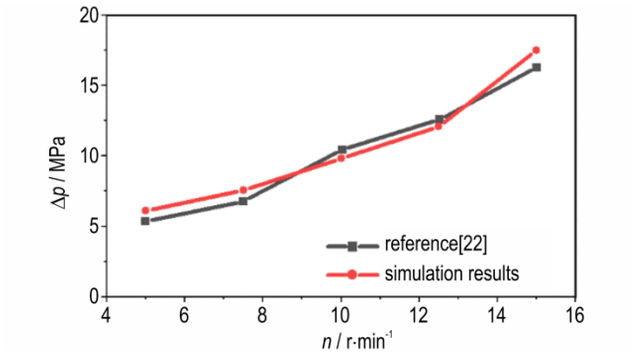
为了深入研究物料在螺杆挤出过程的热分解情况及影响因素,研究同时将建立的单螺杆挤压过程模型进行了单螺杆挤压仿真精度、物料热分解子程序计算结果及热-化学耦合方法方面的实验验证。

2.3.1 单螺杆挤压仿真计算精度

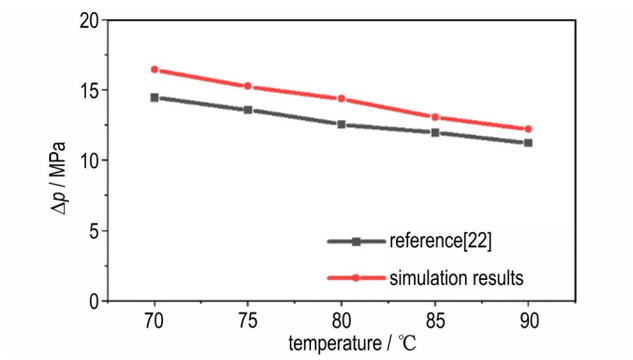
为了验证挤出过程建模和仿真精度,将仿真计算结果与螺杆挤出实验结果[22]进行比较。采用与实验相同的物料、本构模型及实验条件,取仿真计算稳定后的结果与挤出实验结果对比,螺杆稳定挤出状态下的过程物料进出口压力差在不同转速、机筒温度下的对比如图4所示。从图4a可以看出,5组螺杆转速下,转速从5 r·min^{-1}到15 r·min^{-1},随着螺杆挤出速度的增加,挤出机进出口压力差Δp的增加和实验数据对比,二者趋势一致,最大误差为7.03%;机筒温度增加,则螺杆进出口压力差下降,仿真计算与实验结果趋势相同,最大误差为10.2%,见图4b。由此验证螺杆仿真计算可行性。

2.3.2 物料热分解动力学子程序

仿真计算中采用了如图1流程图所示热-化学耦合方法。为了验证热-化学耦合方法中材料热分解动力学模型可行性,自编写了化学反应放热计算程序HETVAL和场变量子程序USDFLD[25]。取含能材料2,4-DNT实验结果[28]作为对比数据,材料参数等与实验条件相同,计算绝热条件下4组温度210,220 ℃、230 ℃和240 ℃下的2,4-DNT发生剧烈热分解的热失控时间,计算如表5所示。由表5可以看出,仿真计算结果相对实验结果的误差在6.4%~7.3%,符合工程精度要求,验证了自编写的化学反应放热子程序HETVAL、USDFLD的可靠性。



a. screw speed and outlet pressure difference



b. barrel temperature and pressure difference between inlet and outlet of screw

图 4 螺杆挤出仿真计算结果与实验结果[22]对比

Fig. 4 Comparison between simulation results and experimental results[22] of screw extrusion

表 5 热失控时间的仿真与实验结果[28]对比

Table 5 Comparison of thermal runaway time between simulation results and experimental results[28]

heating temperature / ℃	experimental results[28] / min	simulation results / min	error / %
210	800.6	852.1	6.4
220	313.8	336.9	7.3
230	127.8	136.3	6.6
240	51.7	55.4	7.1

2.3.3 物料升温热分解实验与热-化学耦合方法验证

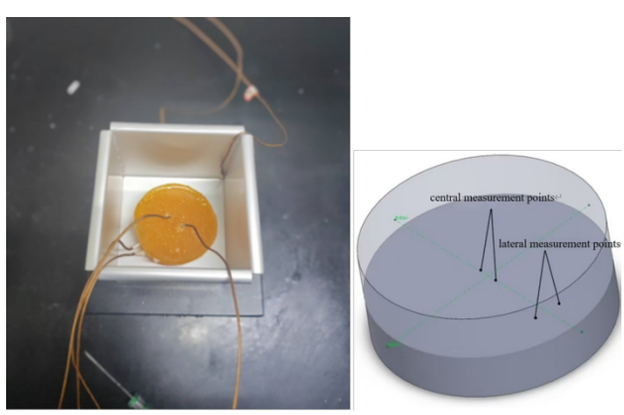
（1）材料分解的温升测量实验

原料：E-51 型双酚 A 环氧树脂，上海麦克林生化有限公司；650 聚酰胺树脂固化剂，镇江丹宝树脂有限公司。基于热分解和安全考虑，选用与典型挤出药料具有相似热分解性能的代料环氧树脂，一方面二者的热分解峰值温度相近，实验易获得；另一方面，它们存在同样的交联自催化反应，热分解产物促进反应速率，有明显的快速放热峰。

样品制备：将环氧树脂和固化剂 10∶8 比例在 40 ℃水浴加热条件下搅拌混合，减少内部气泡，同时使混合效果更好，而后加入到模具中，在 60 ℃温度下烘干固化 1 h，真空度−0.1 MPa 下脱气至气泡完全消除，自然冷却获得固体状实验样品。

实验装置：材料分解时放热必然伴随温度变化，温度变化体现了材料分解情况，用温度表征其热分解情况，可以更好地监测反应放热过程。为此搭建了材料热分解导致的温度变化测量实验装置，如图 5 所示。模具尺寸为：7.5 mm×7.5 mm×7.5 mm，加热装置，威铁克 V-1010，精度 0.1 ℃。meacon 美控 MIK-R200D 型多通道记录仪可同时记录 6 个通道的数据，精度为 ±0.1 ℃。K 型热电偶 6 个。

a. measuring device



b. schematic diagram of measurement location

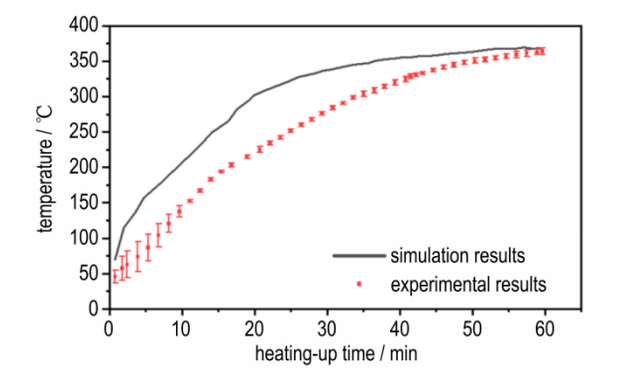
图 5 检测反应放热的实验装置

Fig.5 Experimental equipment for detecting reaction heat

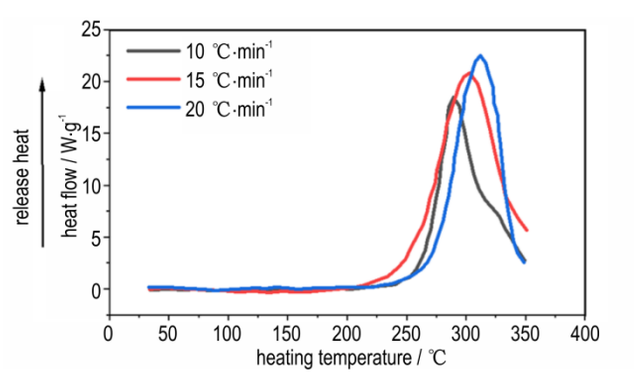
实验过程：由 meacon 美控 MIK-R200D 型 6 通道记录仪接收 6 个 K 型热电偶数据。对模具内材料加热，6 个测试点位置：模具外、内壁面 2 个点、物料中心处温度 2 个点、物料边缘温度 2 个点，如图 5b。6 个测量点的温度变化数据记录在记录仪的 6 个通道接收数据中，由此得到 6 个测量点的温度随时间变化曲线。

实验结果：实验样品由初始温度 300 K 加热至 362 K过程中，材料发生热分解放热反应，共进行 3 次实验。得到的模具样品中心处温度与加热时间曲线如图 6a 所示。

为验证动力学模型计算与流体仿真计算耦合方法可行性，对热分解实验的环氧树脂材料进行了 DSC 热分析。3 种升温速率（10、15 和 20 ℃·min^{-1}）下的 DSC 结果如图 6b 所示。由 DSC 实验的热流曲线得到在 10、15 和 20 ℃·min^{-1} 升温速率条件下的热分解峰值速率温度分别为 289.35 ℃、303.6 ℃和 311.69 ℃。用 Kissinger 法[29]绘制 $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 的关系曲线，由曲线的斜率和截距得到材料热分解动力学参数指前因子 A 和活化能 E_α，分别为 3.24×10^5 s^{-1}、59.987 kJ·mol^{-1}。



a. Center point temperature-time curves



b. DSC curves

图 6 环氧树脂材料 DSC 曲线、反应放热实验测试中心点温度与时间的关系

Fig. 6 DSC curves of epoxy resin and relationship between center point temperature and time of reaction heat release experiment

（2）热-化学耦合仿真方法的验证

为验证热-化学耦合方法和自编写的二次开发程序，研究将材料的传热、化学反应、热对流等导致的温度场变化现象进行可视化，采用实验同条件，材料内部温度与化学反应热耦合的方法进行仿真计算，得到材料热分解实验中心点反应后的温度与时间的关系曲线，仿真与实验结果对比如图 6a 所示。

由图 6a 可以看出，计算结果与实验结果趋势基本一致，二者的最大差值在 26.04 min 处，实验最高温度为 364.3 ℃，模拟温度为 369.09 ℃，以实验为基准得到仿真最大温度误差为 1.3%，符合工程实际要求，证明自编写的二次开发程序和提出的热-化学耦合方法的可靠性。

3 单螺杆挤出过程热分解温升模拟研究

3.1 挤出方向热分解度引起的温度变化及工艺参数影响的模拟

3.1.1 挤出方向的温度变化与热分解生热量

采用以上被验证的单螺杆挤出过程模型研究挤出过程药料的分解热及工艺参数对其的影响。用热-化学耦合方法计算物料在螺杆转速 10 r·min^{-1} 下的温升和挤出过程参数。物料在一定温度下发生热分解反应放出热量，计算采用自编反应放热量计算子程序 UDF 嵌入到能量方程热源项中，计算出的温度等过程场量进行热-化学耦合，计算能反映物料热分解所致的物料过程温度变化情况和物料分解度。沿着物料流动方向上均匀分布的 50 位置处，提取 50 个截面内流域中的场量最大值：最高温度、最大压力和最高粘度，以及分解生热量、温度、压力、粘度和剪切速率过程参数沿流动方向的变化规律。

3.1.2 工艺参数对挤出过程热分解度的影响

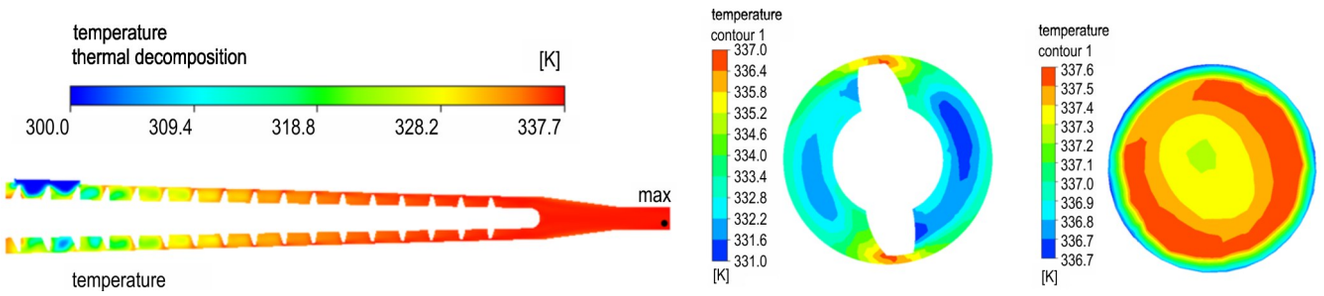
挤出工艺影响挤出过程和制品质量。挤出工艺参数主要包括机筒和螺杆温度、螺杆转速。为了研究这些工艺参数对挤出过程温升和热分解的影响，在螺杆和机筒温度工艺范围内设计以下计算：(a)5 组螺杆转速，分别为 8，12，16，20，24 r·min^{-1}，机筒温度为 333 K，螺杆温度为 303 K；(b)4 组机筒温度，分别为 328，333，338，343 K，螺杆转速为 8 r·min^{-1}。采用建立的挤出模型和热分解计算方法，研究螺杆转速、机筒温度对挤出过程物料热分解的影响。

3.2 结果与讨论

3.2.1 挤出方向的温度变化与分解热量

温度是影响物料热分解的最主要因素，同时也是观察和评价温敏性含能药料发生分解程度的重要指标。研究物料热分解沿着螺杆挤出方向的变化，计算

得到了分解生热量、温度分布、压力分布、粘度和剪切速率分布,其中物料沿着流动方向的温度分布结果如图7a所示。由图7a可以看出,沿着流动方向物料由于受到剪切、分解放热使物料热量累计,温度不断升高,最高温度位于机头出口附近位置。研究物料热分解对最高温度的影响,物料从入口的300 K,到出口附近12.8D最高温度为337.65 K,温度升高了37.65 K;而不考虑物料分解情况下物料的最高温度为336.74 K,比入口温度升高了36.74 K。对比是否考虑热分解导致的流向最高温度分布,结果如图8所示。由图8可见,考虑物料受温度影响发生热分解进而导致出口附近最高温度升高,比不考虑物料分解的最高温度高0.91 K,即最高温度增加了0.26%,热分解对物料挤出加工过程温度分布有一定影响,尤其对温度敏感材料的加工过程,热分解放热导致的温升不能忽略。



a. temperature distribution cloud along the flow direction **b.** screw (Z=4.8D) **c.** section at maximum temperature(Z=12.8D)

图7 沿挤出方向温度分布和断面温度梯度云图

Fig.7 Temperature distribution along the extrusion direction and cross-section temperature gradient cloud chart

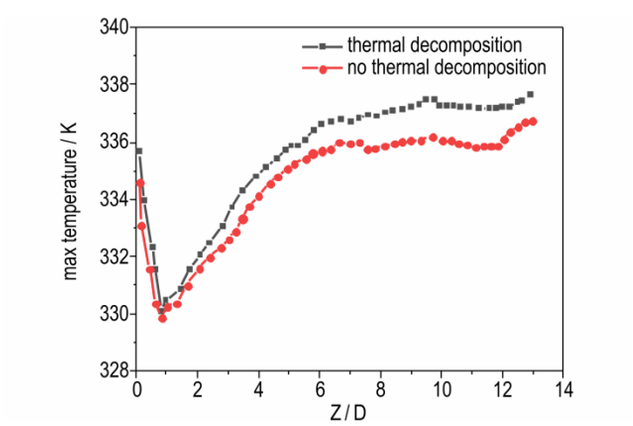


图8 是否考虑材料分解放热的沿挤出方向断面最高温度分布对比

Fig. 8 Distribution comparison of the maximum temperatures along the extrusion direction with and without considering the decomposition heat release of material

入口处物料、螺杆和机筒三者温度从低到高的顺序是物料、螺杆和机筒。随着物料在螺杆中的流动,物料温度不断增加,螺杆断面温度分布呈现显著梯度特征。在螺杆压缩段Z=4.8D的螺杆断面处,可以看出螺棱顶面与机筒之间的温度较高,如图7b所示,螺棱推棱面上物料温度要高于背棱处的物料温度,断面最大温差为6 K,这是由于机筒加热和粘性生热造成;在机头附近Z=12.8D处为流动方向温度最高点位置,从其断面温度分布图7c可以看出,物料内部的最高温度已经高于机筒温度,最高温度差为0.4 K,这是剪切物料粘性耗散和分解共同作用的结果。

挤出过程的热分解生热量沿轴向分布、热分解最高生热量XY截面分布图如9所示。从图9中可以看出,随着流域温度的升高,热分解生热量也逐渐增大,螺杆温度较低,高生热量区域多位于机筒壁面附近,而最高生热量位于Z=0.2 m(7.14D)处的螺棱与机筒之间的间隙处。间隙处剪切速率较大,使得粘性生热量增加,温度快速上升,而高温升速率加速挤出药料的热

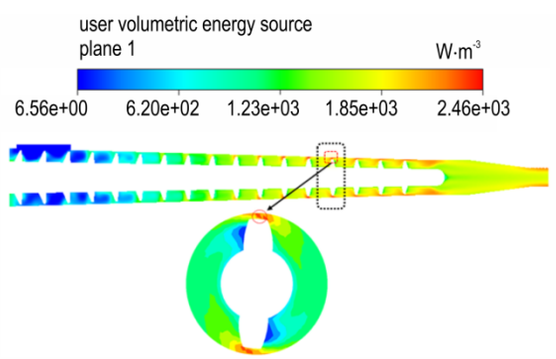
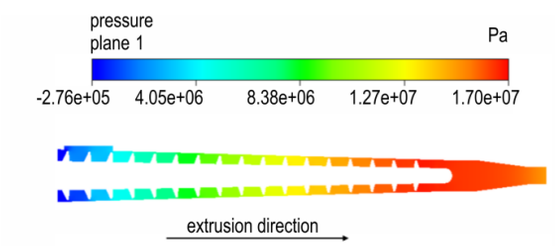


图9 分解生热量轴向分布与最高生热量位置断面图

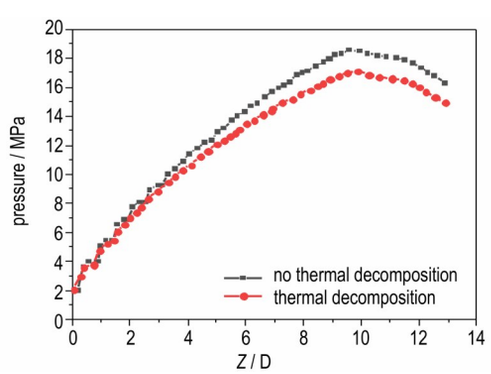
Fig. 9 Axial distribution of decomposition heat release and cross-section of the highest heat release position

分解速率,影响分解生热量。而随着流体进入机头区,粘性生热减弱使得温升减慢,热分解生热量也随之逐渐减小,但由于物料温度较高仍存在一定的热分解反应,热分解生热与粘性生热共同作用使得机头末端达到温度最高值。

沿着挤出过程压强分布如图10所示。物料在挤压流道的槽深不断减小,物料被压缩,在Z=10.4D处达到压力最大值,17.08 MPa,若不考虑物料热分解,最大压力值为18.6 MPa,二者对比,考虑热分解情况的最大压力值高7.97%,如图10b所示。物料进入机头后,压力分布较均匀,压力波动降低。



a. pressure distribution cloud at X=0 cross-section

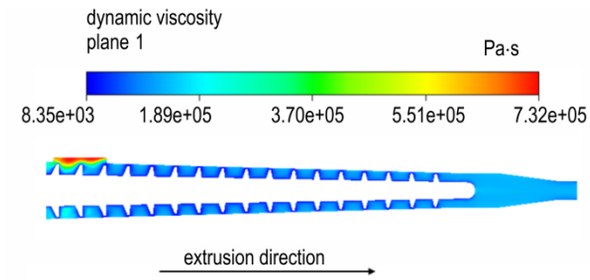


b. maximum pressure cross-section along the extrusion direction

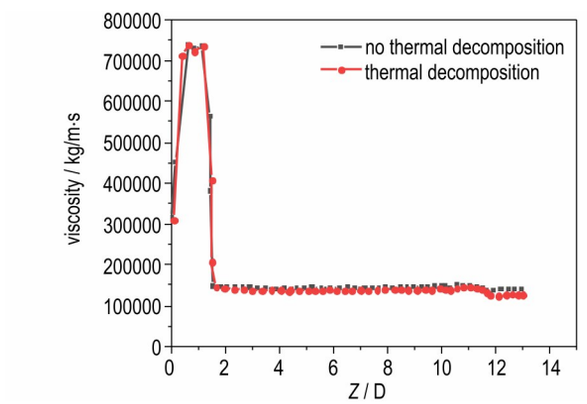
图10 挤出方向压力分布和是否考虑材料分解的断面最大压力分布对比

Fig. 10 Comparison of the pressure distribution in extrusion direction and the maximum pressure distribution in cross-section with and without considering material decomposition

在挤出过程中,流体的粘度受温度、剪切速率影响,而流体的粘度又反过来影响流体流动性,进而影响剪切生热的程度,反作用于压力、温度、剪切速率过程参量。流体粘度从入口处的较高值逐渐呈现为螺杆出口的较低值,如图11所示。对比不考虑物料热分解情况,二者螺杆区域最大粘度差异为11.3%,这主要来自物料热分解造成的温差影响带来的差异。



a. viscosity



b. maximum viscosity of cross-section

图11 沿挤出方向粘度分布

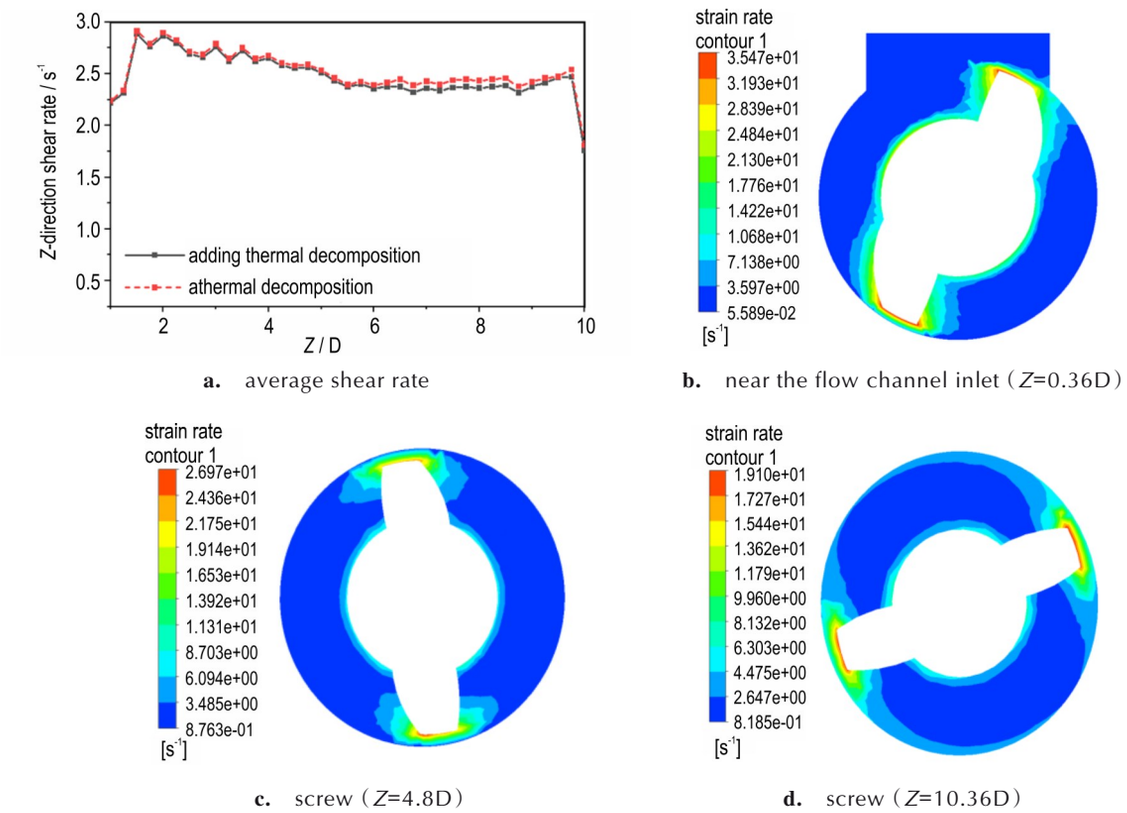
Fig.11 Viscosity distribution along the extrusion direction

螺杆区域沿挤出方向平均剪切速率分布如图12所示,从图12a中可以看出,入口附近区域剪切速率较大,最高剪切速率为35.47 s^{-1},位于螺棱与机筒间隙区域,见图12b,之后呈现下降、Z=4.8D处的最高剪切速率为26.96 s^{-1},见图12c,至Z=4.8D之后呈现平缓变化趋势,Z=10.4D时,最高剪切速率降到19.1 s^{-1}(图12d)。这是由于螺杆直径逐渐减小,螺槽深度从8 mm减小至5 mm,拖动物料运动的线速度减小,平均剪切速率下降。对比是否考虑物料热分解二种情况下的剪切速率发现,热分解生热量较大的螺杆中后段,二者剪切速率最大差2.91%,温度升高导致流体粘度下降,流动速度加快,停留时间减少,加上槽深减小,剪切速率略下降。

从以上挤出过程物料温度、压力、粘度和剪切速率分布结果看,物料热分解对挤出过程参量均有影响。

3.2.2 工艺参数对挤出过程热分解度的影响

挤出工艺影响挤出过程和制品质量。挤出工艺参数主要包括机筒和螺杆温度、螺杆转速。为了研究这些工艺参数对挤出过程温升和热分解的影响,在螺杆和机筒温度工艺范围内设计以下计算:(1)5组螺杆转速,分别为8,12,16,20,24 $r\cdot min^{-1}$,机筒温度为333 K,



a. average shear rate **b.** near the flow channel inlet (*Z*=0.36D)

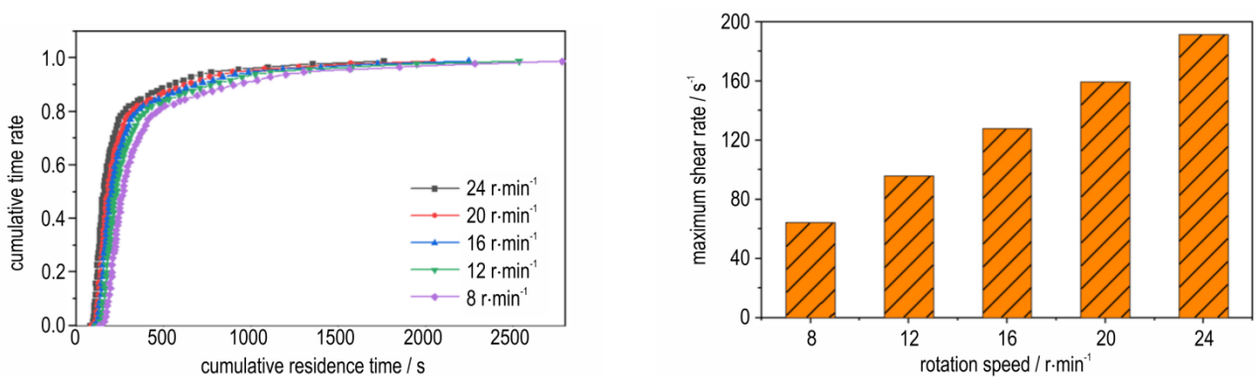
c. screw (*Z*=4.8D) **d.** screw (*Z*=10.36D)

图 12 沿着挤出方向的断面剪切速率

Fig.12 Average shear rate along the extrusion direction

螺杆温度为 303 K;(2)4 组机筒温度,分别为 328,333,338,343 K,螺杆转速为 8 r·min^{-1}。采用建立的仿真模型,计算结果如图 13~14 所示。

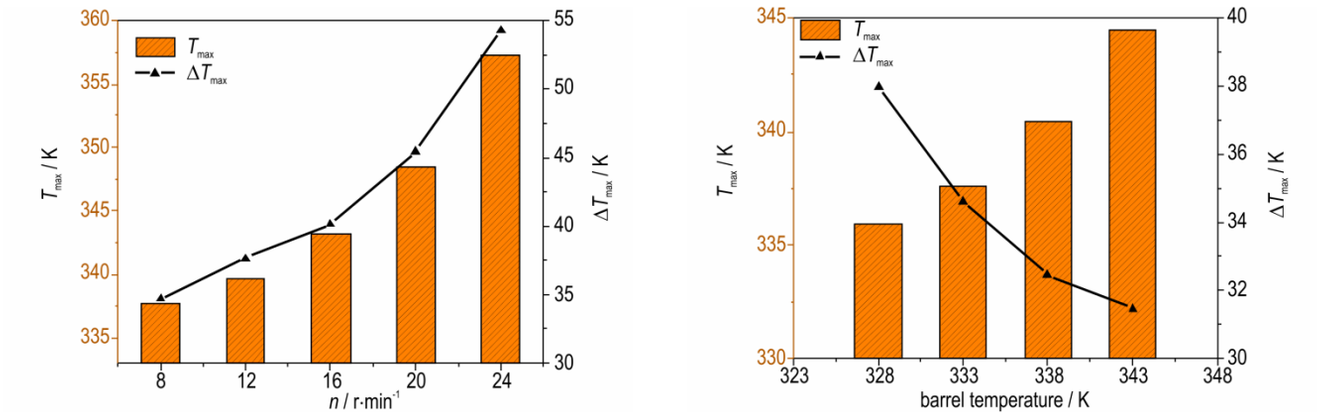
物料在螺杆中的累计停留时间是通过粒子轨迹跟踪技术得到的,取 80% 粒子离开挤出机的时间为累计平均停留时间。计算得到 5 种螺杆转速下物料的累计停留时间为 284.6~479.6 s,如图 13a 所示,可以看出随着螺杆转速的增加,物料累计停留时间减少,而且累计停留时间减少得较快,物料内的最高剪切速率几乎线性增加,从 64.25 s^{-1}增加到 191.25 s^{-1},如图 13b 所示。螺杆转速增加使物料在螺杆内的停留时间减少、剪切速率增加,这二者对于物料的温度增加有着相反作用,物料温度上升,易发生热分解,而停留时间减少,则会使温升增加的累计时间减少。物料在螺杆内的停留时间和设备温度影响着挤出过程的热分解程度。



a. cumulative residence time **b.** maximum shear rate

图 13 5 个转速下螺杆挤出物料的累计停留时间和最高剪切速率

Fig.13 Maximum shear rate and residence time within the extrusion materials at five rotational speeds



a. different speeds, barrel temperature 333 K　　**b.** different barrel temperatures, speed of 8 r·min^{-1}

图 14 螺杆温度为 303 K时不同螺杆转速、机筒温度下物料的最高温度和最大温差 ΔT_{max}

Fig.14 Maximum temperature and temperature difference of extrusion materials at different screw speeds and barrel temperatures ΔT_{max} at the screw temperature of 303 K

5 种螺杆转速下物料内最高温度、最大温度差见图 14a。从图中可以看出，螺杆转速增加，物料内最高温度 T_{max}、物料的最低和最高温度之差 ΔT_{max} 均增加。可见在机筒温度恒定情况下，物料内的最高温度随着转速的增加而增加，这是由于剪切速率增加，粘性发热应增加，同时物料热分解程度增加。物料温度的增加来自粘性耗散和热分解二者引起的温升叠加。

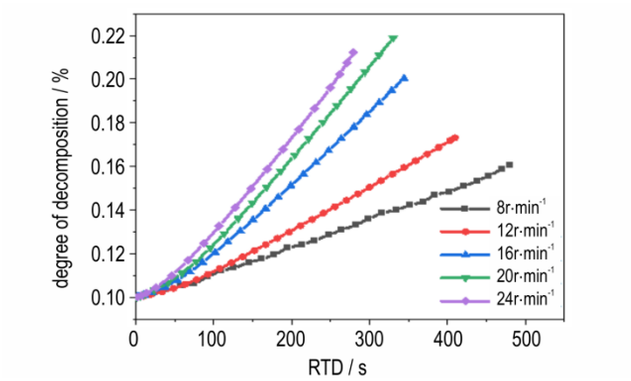
螺杆转速恒定为 8 r·min^{-1} 时，4 个机筒温度下的物料最高温度如图 14b 所示。随着机筒温度的增加，累计停留时间没有变化，靠近机筒壁面的流体温度受热传导作用，温度也会增加，这使物料热分解生热速率增加，物料温度上升明显，因此物料内的最高温度会随着机筒温度的增加而增加。同时，当出现物料内部温度高于壁面物料温度现象时（图 7c），机筒壁面由加热壁面转变为散热壁面，使物料中的一部分热量将被壁面传导带走，物料中最低和最高温度之差 ΔT_{max} 出现了随着机筒温度的增加而减小的趋势，如图 14b 所示，温差 ΔT_{max} 引起的生热量没有增加而是出现了下降趋势。这与转速增加出现的生热量增加明显不同，从图 14 中的 ΔT_{max} 曲线变化很明显就可看出这一点。螺杆转速增加使物料温升 ΔT_{max} 由 34.7 K增加到 54.3 K，而机筒温度增加使温升 ΔT_{max} 由 38 K下降到 31.5 K。从安全角度考虑，为使用物料温升不增加过快，限定螺杆转速是有效措施。

计算得到物料转速、机筒温度的累计停留时间与热分解程度关系如图 15 所示。从图 15a 可以看出，螺杆转速 8~24 r·min^{-1} 范围内，分解度与转速不是线性关系，而是 20 r·min^{-1} 转速下达到最大分解度，最大分解度为 0.218%。结合图 14a 和图 15a 可知，分解度是累计停留时间和物料温度二者共同作用的结果。物料温度上升，分解度也相应增加，而停留时间限制物料的累计温升。高转速下的温升 ΔT_{max} 增加比低转速下更快，而物料累计停留时间却随着转速增加而减少，物料受热时间缩短使得热分解生热量也随之减小。低转速时，物料累计停留时间较长，且物料中的热量会被机筒壁面带走一部分，物料分解度不高。转速一定时，物料的累计停留时间基本相同，机筒温度增加物料分解情况如图 15b 所示。转速一定，机筒温度上升，由机筒壁面传递给物料的热量越多，热分解的机会就会增加，物料的分解度增加（图 15c）。最高机筒温度（343 K）下的物料的分解度最高，0.316%。从挤出制品质量稳定角度，机筒温度不宜过高（图 15d）。

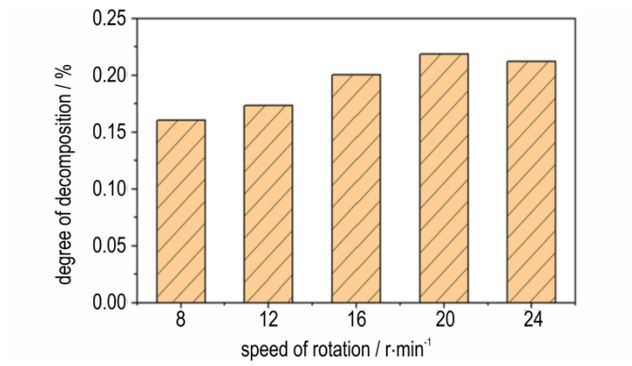
4 结 论

针对挤出药料的单螺杆挤压过程分解反应放热导致物料温升的情况，提出热-化学耦合方法。材料流变本构模型、分解动力学模型与流体流动理论相结合，建立了挤出药料分解度计算的单螺杆挤出过程模型，仿真计算挤出药料单螺杆挤出过程中的分解度，并研究了工艺参数螺杆转速、机筒温度对挤出挤出药料料分解度的影响规律。研究得到的结论如下：

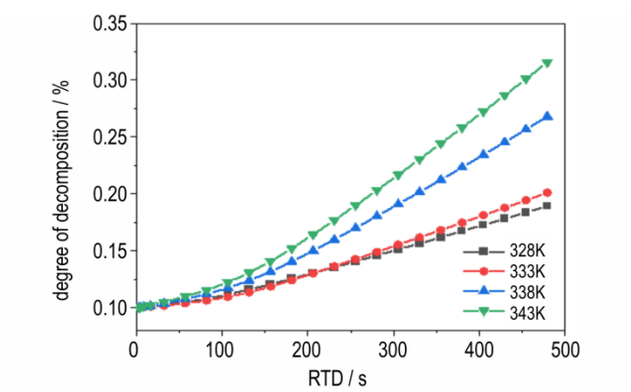
（1）热分解放热对易分解温度敏感材料的挤出加工过程场量分布有不可忽略的影响。与不考虑物料分解结果相比，所研究螺杆转速 10 r·min^{-1} 条件下，考虑物料分解放热得到螺杆挤压过程最高温度高出 0.91 K，增加 0.26%，最高压力降低 8.2%，粘度降低



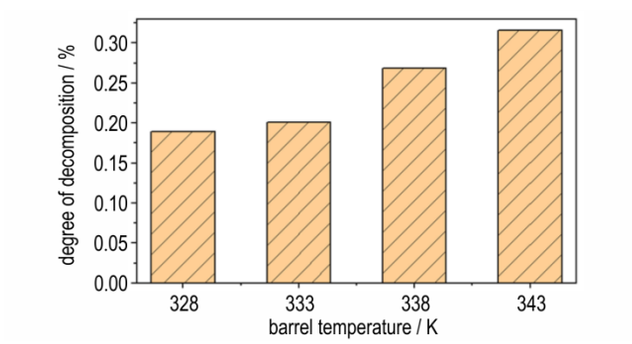
a. four screw speeds and barrel temperature of 333 K



b. highest decomposition degree at five different screw speeds, with a barrel temperature of 333 K



c. four types of barrel temperatures at the screw speed remains constant at 8 r·min^{-1}



d. the highest decomposition degree at four barrel temperatures with a constant screw speed of 8 r·min^{-1}

图 15 螺杆温度 303 K时不同转速、机筒温度下的物料热分解度与停留时间曲线

Fig.15 Thermal decomposition degree-residence time curves of materials at different rotational speeds and barrel temperatures with a screw temperature of 303 K

11.3%。热分解影响挤出过程物料温度、压力和粘度分布等过程参量，尤其对温度敏感的材料挤出加工过程，热分解反应导致的温升不能忽略。

（2）挤压过程物料的分解度受加工工艺、物料在螺杆中累计停留时间共同作用影响。螺杆转速增加，挤压过程物料的最大温差加大，物料分解度可能增加；但是转速增加使物料温升的累计停留时间减少，对物料的温升有相反作用。在所研究的螺杆转速8~24 r·min^{-1}范围内，20 r·min^{-1}出现物料最大分解度（0.218%），而不是出现在最高转速下。螺杆转速不变，机筒温度升高时，物料停留时间不变，分解度持续增加（机筒温度343 K下的最高分解度为0.316%）。与增加转速相比，升高机筒温度对物料热分解的影响大于螺杆转速对热分解的影响。

（3）挤压过程物料的最大温差受螺杆转速和机筒温度影响。螺杆转速越高，螺杆中物料间的温差越大；相同转速下，机筒温度升高，螺杆中物料间的温升幅度却下降。与升高机筒温度相比，螺杆转速增加使物料温差幅度加大，最大温差增加。故温度敏感材料的安全和优质挤出生产，螺杆转速和机筒温度应限定在不宜过高的范围内。

（4）为验证提出的挤压过程物料分解度的热-化学耦合计算方法，自搭建了材料反应放热测量实验装置，实验验证了编写的有限元二次开发子程序，分解动力学模型子程序USDFLD、分解生热量计算子程序HETVAL、流体热源自定义函数UDF程序的可行性，为易分解材料的优质和安全挤压加工过程数字化和工艺调控奠定理论基础和提供方法参考。

参考文献：

[1] YU Zhen-fei, WANG Wei-zhe, YAO Wei-shang, et al. Simulation for the migration of nitrate ester plasticizers in different liners contacting with propellant by molecular dynamics[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 39(1): 74-84.

[2] PATEL R B, STEPANOV V, SWASZEK S, et al. Investigation of CL-20 and RDX Nanocomposites[J]. *Propellants, Explosives,*

Pyrotechnics, 2016, 41(1): 114-119.

[3] ZHONG Ting-ting, RAO Guo-ning, PENG Jin-hua. Numerical simulation of three dimensional flow fields for extrusion process of GR-35 double-base propellant[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 84: 920-926.

[4] 刘艳,刘子如,邱刚,等.静态与动态高压对含能材料热分解的影响[J].火炸药学报,2001(03):26-29+19.
LIU Yan, LIU Zi-ru, QIU Gang, The influence of high pressure of static and dynamic atmosphere on the thermal decomposition of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2001(03):26-29+19,

[5] OYUMI Y, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials 14. Selective product distributions evidenced in rapid, real-time thermolysis of nitrate esters at various pressures[J]. *Combustion and flame*, 1986, 66(1): 9-16.

[6] 朱涛.两种典型双基发射药塑化驱水物料的流变性与安全性研究[D].南京:南京理工大学,2021.
ZHU Tao. Research on rheology and safety of two typical plasticized water repellent materials with double base emitters [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.

[7] 卢栓仓, 秦能, 邹高兴, 等.螺压推进剂成型工艺过程安全性分析[J].化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(6):8. DOI:10.16572/j.issn1672-2191.2013.06.010
LU Shuan-cang, QIN Neng, ZOU Gao-xin, et al. Safety analysis of screw-pressure propellant molding process[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2013, 11(6):8. DOI:10.16572/j.issn1672-2191.2013.06.010

[8] 胡荣祖 ,杨正权,梁燕军.双基推进剂热分解反应动力学参数的计算[J].推进技术,1987(06):51-57+90-91.DOI:10.13675/j.cnki.tjjs.1987.06.008.
HU Zu-rong, YANG Zheng-quan, LIANG Yan-jun. Calculation of kinetic parameters of thermal decomposition reaction of double base propellant[J]. *Propulsion Technology*, 1987(06):51-57+90-91.

[9] 张腊莹, 朱欣华, 王江宁, 等.高固含量改性双基推进剂的热分解[J].火炸药学报,2011,34(5):74-77.
ZHANG La-ying, ZHU Xin-hua, WANG Jiang-ning, et al. Thermal decomposition of high solid content modified double base propellant[J]. *Journal of Fire Explosives*, 2011, 34(5): 74-77.

[10] 程禹,宋秀铎,古勇军等.水力输送下改性双基推进剂药粒的快速安全烘干[J].火炸药学报,2021,44(2):233-239.
CHENG Yu, SONG Xiu-duo, GU Yong-jun, et al, Rapid and safe drying of modified double-base propellant pellets under hydraulic transportation[J]. *Journal of Fire Explosives*, 2021, 44(2): 233-239.

[11] 何彬, 卢先明, 孟子晖, 等.硝基类含能材料热分解研究进展[J].兵器装备工程学报, 2022, 43(12): 108-117.
HE Bin, LU Xian-ming, MENG Zi-hui, et al. Research progress in thermal decomposition of Nitro energetic materials[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(12): 108-117.

[12] MULLER O. Procedures for the production of gun propellants by use of different extruders[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1983, 7(3): 169-186.

[13] THEPENIER J, FONBLANC G. Advanced technologies available for future solid propellant grains[J]. *Acta Astronautica*, 2001, 48(5-12): 245-255.

[14] HE Zhong-qi Q, ZHOU Ke, YIN Shu-pan. Security analysis on single-screw extrusion process of solid propellant by numerical simulation [J]. *Advanced materials research*, 2014, 997: 605-609.

[15] 李敏, 薛平, 王江宁, 等.典型含能材料单螺杆压伸过程模拟分析[J].固体火箭技术,2020,43(5):594-601.
LI Min, XUE Ping, WANG Jiang-ning, et al. Simulation analysis of single-screw compression and elongation process of typical energy-containing materials[J]. *Solid Rocket Technology*, 2020, 43(5): 594-601.

[16] ZHOU Ke, HE Zhong-qi, YIN Shu-pan, et al. Numerical simulation for exploring the effect of viscosity on single-screw extrusion process of propellant[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 84: 933-939.

[17] 季丹丹,张瀚铭,胥健,等.单螺杆机筒结构对发射药挤出过程影响研究[J].兵工自动化, 2022, 41(12):109-113.
JI Dan-dan, ZHANG Han-ming, XU Jian, et al. Study on the effect of single-screw barrel structure on the extrusion process of launching charge[J]. *Military Automation*, 2022, 41(12): 109-113.

[18] 吴攀宇,刘锋,魏国,等.动态挤压对现场混装乳化炸药稳定性的影响[J].含能材料, 2021,29(12):1160-1167.
WU Pan-yu, LIU Feng, WEI Guo, et al. Influence of dynamic extrusion on stability of field mixed emulsion explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2021, 29(12):1160-1167.

[19] 张军.两种含能材料热危险性及绝热量热温度梯度效应研究[D].南京.南京理工大学, 2021.
ZHANG Jun, Research on the thermal hazard and temperature gradient effect in the adiabatic calorimetry of two energetic materials[D].Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2021.

[20] 钟婷婷,双基推进剂螺压挤出成型工艺流变特性的数值模拟研究[D].南京: 南京理工大学,2015.
ZHONG Tingt-ing, Numerical simulation research of rheological behavior for the screw extrusion molding process of double-base propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technolgoy, 2015.

[21] OZAWA T. A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1976, 9(3): 369-373.

[22] 沈晓蕾, 胡小秋,朱娟,等.发射药单螺杆挤压机结构参数优化与主要影响因素分析[J].兵器装备工程学报,2021,42(5):148-152+214.
SHEN Xiao-lei, HU Xiao-qiu, ZHU Juan, et al. Optimization of structural parameters and analysis of main influencing factors of single-screw extruder for launching drug[J]. *Journal of Weapons and Equipment Engineering*, 2021, 42(5): 148-152+214.

[23] 顾国芳, 浦鸿汀.聚合物流变学基础[M].上海.同济大学出版社, 2001:93
GU Guo-fang, PU Hong-ting, Fundamentals of Polymer Rheology [M]. Shanghai. Tongji University Press, 2001:93

[24] ŠESTAK J, BERGGREN G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures [J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 3(1): 1-12.

[25] 何红, 邵庄,严瑞晨,聚合物及其复合材料固化动力学生热计算

平台V1.0,2024SR0831247,2024.
HE Hong, SHAO Zhuang, YAN Rui-chen,Heat generation calculation platform for polymer and its composite materials curing kinetics V1.0, 2024SR0831247,2024.
[26] ROACHE P J. Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics[J]. *Annual review of fluid Mechanics*, 1997, 29(1): 123-160.
[27] 潘海江, 发射药多头挤压过程仿真及模具结构设计[D].南京: 南京理工大学,2022.
PAN Hai-jiang, Simulation of multi-head extrusion Process of propellant and design of die structure[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2022.
[28] ZHANG Jun, WANG Shun-yao Y, MA Ying-ying. Investigation of the decomposition kinetics and thermal hazards of 2, 4-Dinitrotoluene on simulation approach[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 684: 178350.
[29] KISSINGER E Homer. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis[J]. *Anal Chem*, 2002,29(11):1702-1706.

Calculation of Thermal Decomposition Degree during Single Screw Extrusion Process of Energetic Materials

YAN Rui-chen, HE Hong, XING Yu, WANG Rong-xin, ZHAO Cheng-zhi
(*School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: In the process of single screw extrusion molding, the materials are easily affected by process conditions, which leads to self-degradation and heat release, thereby posing potential safety hazards. So quantifying the decomposition heat release of materials during the extrusion process has practical significance. The experimental and simulation methods were combined to investigate the thermal decomposition phenomenon of energetic materials during extrusion process based on the self-developed finite element secondary development subroutine. Combining the thermal decomposition kinetics model of materials, a thermo-chemical coupling method was proposed to calculate the thermal decomposition degree, temperature rise and the maximum temperature difference between inlet and outlet of energetic materials during extrusion. The influence of process conditions on the thermal decomposition degree of materials was also examined. Additionally, a material thermal decomposition experimental apparatus was built to validate the feasibility of the proposed thermal-chemical coupling method. The results show that under the condition of a screw speed of 10 $r\cdot min^{-1}$, compared with ignoring material thermal decomposition, the highest temperature during the screw extrusion process considering the decomposition heat release of materials increased by 0.91 K, and the highest pressure decreased by 8.2%. The decomposition degree of materials is the combined effect of material temperature increase and residence time. Compared to increasing the rotational speed, raising the temperature of barrel presents a greater effect on the thermal decomposition of materials.

Key words: single screw extrusion; energetic materials; thermal decomposition; rheological behavior; decomposition degree
CLC number: TJ55; TJ05; O643.1 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025069
(责编: 姜 梅)