文章编号:1006-9941(2009)03-0251-04

高聚物黏结炸药 JH-94 和 JO-96 撞击感度特性落高的估算

胡荣祖[1,2], 赵凤起[1], 高红旭[1], 张　海[2], 赵宏安[3], 王喜军[3], 张晓亮[3], 冯　煜[3], 马海霞[4]

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北大学数学系/数据分析与计算化学研究所, 陕西 西安 710069; 3. 西北大学信息科学与技术学院, 陕西 西安 710069; 4. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要:推导了估算含能材料(EMs)撞击感度特性落高(H_{50})的 Friedman 表达式。提出了估算 H_{50}的数值方法。编制了相应的计算机程序。用所编程序算得的结果核实了 8 种 EMs(HMX、RDX、TNT、PETN、BTF、HNS、Tetryl、NG)的实测 H_{50}值,认为所编程序适用于 H_{50}值的快速计算,报道的 2 种 EMs(PBX-JH-94 和 PBX-JO-96)的 H_{50}值在一定程度上可信。

关键词:物理化学; 高聚物黏结炸药; 冲击感度; 特性落高; 数值计算

中图分类号: TJ55; O64　　**文献标识码**: A　　**DOI**: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.001

1　引　言

撞击感度是评价含能材料(EMs)热安全性的重要参数,常用发生 50% 爆炸时的特性落高(H_{50})表征[1]。题称 PBX-JH-94(94/2/3/1-RDX/聚醋酸乙烯酯/重三硝基乙醇缩甲醛/硬脂酸)和 PBX-JO-96(96.5/2/1.5-HMX/黏结剂/增塑剂)是两种典型的高聚物黏结炸药,实测爆炸概率分别为 29% 和 16%,未见 H_{50}数据。为了用 H_{50}评价它们对撞击的敏感性,我们推导了估算 H_{50}值的 Friedman 表达式[2],编制了计算 H_{50}值的计算机程序,用所编程序的计算结果核实了文献数据,报道了 PBX-JH-94 和 PBX-JO-96 的 H_{50}值。

2　H_{50}估算式的导出途径

若 EMs 受撞击,被机械能转变成的热能加热,分解放热,温度升高,并以一维导热方式传热,则其温度分布 $T(x,t)$ 服从热平衡方程

$$c_p\rho\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{j}{x}\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\rho Q_d A e^{-E/RT}$$

$$-\infty \leqslant x \leqslant \infty \tag{1}$$

式中,c_p 为 EMs 的等压比热容,$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为绝对温度,K; t 为时间,s^{-1}; λ 为 EMs 的导热率,$J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$; x 为距离,cm; ρ 为密度,$g \cdot cm^{-3}$; Q_d 为 EMs 的分解热,$J \cdot g^{-1}$; A 为分解反应的指前因子,s^{-1}; E 为分解反应的表观活化能,$J \cdot mol^{-1}$; R 为普适气体常量,8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $j=0$(无限长平板反应物),$j=1$(无限长圆柱),$j=2$(球)。

方程(1)的边界条件为:

$$\begin{aligned} T(x,0) &= T_0(|x|<d) \\ &= T_1(|x|>d) \end{aligned} \tag{2}$$

式中,T_0 为热点温度,K; T_1 为 EMs 初温,K; d 为热点半径,cm。

将无量纲变量:

$$\theta = \frac{RT}{E} \tag{3}$$

$$\theta_0 = \frac{RT_0}{E} \tag{4}$$

$$\theta_1 = \frac{RT_1}{E} \tag{5}$$

$$\tau = \frac{RQ_d A}{c_p E}t \tag{6}$$

$$\xi = x\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} \tag{7}$$

$$a_{cr} = d_{cr}\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} \tag{8}$$

$$a = d\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} \tag{9}$$

及其导出式:

$$\partial T = \frac{E}{R}\partial\theta \tag{10}$$

$$\partial^2 T = \frac{E}{R}\partial^2\theta \tag{11}$$

$$\partial t = \frac{c_p E}{RQ_d A}\partial\tau \tag{12}$$

收稿日期:2008-11-14; **修回日期**:2008-12-16

基金项目:火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(No.9140C3501010601)

作者简介:胡荣祖(1938 -),男,教授,从事热化学、热分析研究。e-mail:hurongzu@public.xa.sn.cn

$$\partial x = \sqrt{\frac{\lambda E}{R\rho Q_d A}}\partial\xi \tag{13}$$

$$\partial x^2 = \frac{\lambda E}{R\rho Q_d A}\partial\xi^2 \tag{14}$$

代入方程(1),得

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \left(\frac{j}{\xi}\right)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + e^{-\frac{1}{\theta}} \tag{15}$$

其初始条件为

$$\theta(\xi,0) = \theta_0 \quad (|\xi| < a)$$
$$= \theta_1 \quad (|\xi| > a) \tag{16}$$

边界条件为

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}\theta(\xi,\tau) = \theta_1 \tag{17}$$

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}\frac{\partial\theta(\xi,\tau)}{\partial\xi} = 0 \tag{18}$$

若热点内以恒速 B 放热,而热点外不发生化学反应,则式(15)变为

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \left(\frac{j}{\xi}\right)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + B \tag{19}$$

其初始条件为 $\theta=\theta_0, \xi=\xi_0, \tau=0$

对平板热点,$j=0$,方程(19)在 $|\xi|<a$ 的区间的解为[2,5-6]:

$$\theta = B\tau\left(1 - 2i^2\mathrm{erfc}\frac{a-\xi}{2(\tau^{1/2})} - 2i^2\mathrm{erfc}\frac{a+\xi}{2(\tau^{1/2})}\right) +$$
$$(\theta_0-\theta_1)\left(1-\frac{1}{2}\mathrm{erfc}\frac{a-\xi}{2(\tau^{1/2})} - \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\frac{a+\xi}{2(\tau^{1/2})}\right) + \theta_1 \tag{20}$$

令 $\xi=0$,考虑 $i^2\mathrm{erfc}(x) = \frac{1}{4}\left[(1+2x^2\mathrm{erfc}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x e^{-x^2}\right]$,$x=\frac{a}{2\tau^{1/2}}$,方程(20)变为

$$\theta^* = (\theta_0-\theta_1+\tau B)\mathrm{erf}\frac{a}{2(\tau^{1/2})} +$$
$$B(\tau/\pi)\frac{1}{2}a\exp(-a^2/4\tau) - \frac{1}{2}Ba^2\mathrm{erfc}\frac{a}{2(\tau^{1/2})} + \theta_1 \tag{21}$$

此处 θ^* 系 θ 的中心值(中心温度)。

由 θ^* 对 τ 求导,得

$$\frac{d\theta^*}{d\tau} = (\theta_0-\theta_1)\mathrm{erf}'\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] +$$
$$B\mathrm{erf}\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] + B\tau\mathrm{erf}'\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] +$$
$$B[(\tau/\pi)^{\frac{1}{2}}]'a\exp(-a^2/4\tau) +$$
$$B(\tau/\pi)^{\frac{1}{2}}a\cdot\exp\left(\frac{-a^2}{4\tau}\right)\cdot\frac{-a^2}{4\tau^2} -$$
$$\frac{1}{2}Ba^2\left[\mathrm{erfc}\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right)\right]' \tag{22}$$

式中,

$$\mathrm{erf}'\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp\left[\left(\frac{a}{2\tau^{1/2}}\right)^2\right]\cdot\frac{-a}{4}\tau^{-\frac{3}{2}}$$
$$= \frac{-a}{\sqrt{\pi}}\exp\left(\frac{-a^2}{4\tau}\right)\tau^{-\frac{3}{2}} \tag{23}$$

$$(\tau/\pi)' = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \tag{24}$$

$$\mathrm{erfc}'\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] = -\mathrm{erf}'\left(\frac{a}{2\tau^{1/2}}\right) \tag{25}$$

于是有

$$\frac{d\theta^*}{d\tau} = -(\theta_0-\theta_1)\frac{a}{2\tau(\pi\tau)^{1/2}}\exp(-a^2/4\tau) +$$
$$B\mathrm{erf}\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] + B\tau\cdot\frac{-a}{2\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{a^2}{4\pi}\right)\tau^{-\frac{3}{2}} +$$
$$B\frac{a}{2\sqrt{\pi\tau}}\exp(-a^2/4\tau) + \left[-B\frac{\tau^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}\frac{a^3}{4\tau^2}\exp\left(\frac{-a^2}{4\tau}\right)\right] -$$
$$Ba^2\cdot\frac{a}{4\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{a^2}{4\tau}\right)\cdot\tau^{-\frac{3}{2}}$$
$$= -(\theta_0-\theta_1)\frac{a}{2\tau(\pi\tau)^{1/2}}\exp(-a^2/4\tau) +$$
$$B\mathrm{erf}\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] \tag{26}$$

令 $\phi=a^2/4\tau$,得

$$\frac{d\theta^*}{d\tau} = C_1\phi^{\frac{3}{2}}e^{-\phi} + B\mathrm{erf}\sqrt{\phi} \tag{27}$$

式中,

$$C_1 = -\frac{4(\theta_0-\theta_1)}{a^2\pi^{1/2}} \tag{28}$$

$\frac{d\theta^*}{d\tau}=0$,式(27)达临界状态,据此,由

$$C_1\phi^{\frac{3}{2}}e^{-\phi} = B\mathrm{erf}\sqrt{\phi} \tag{29}$$

解得 C_1 的临界值[2]

$$C_{1,\mathrm{cr}} = -2.2B \tag{30}$$

令 B 等于 θ_0 时无量纲热释放速率,即

$$B = \exp\left(\frac{-1}{\theta_0}\right) \tag{31}$$

式(30)和式(31)代入式(28),得

$$a^2 = 4(\theta_0-\theta_1)/C_1\pi^{\frac{1}{2}}$$
$$= 4(\theta_0-\theta_1)/(2.2B\pi^{\frac{1}{2}}) \tag{32}$$

$$a = (\theta_0-\theta_1)^{1/2}\frac{2}{\sqrt{2.2\pi^{1/2}}}\times\exp\left(\frac{1}{2\theta_0}\right)$$
$$= (\theta_0-\theta_1)^{1/2}\times 1.012\exp\left(\frac{1}{2\theta_0}\right) \tag{33}$$

令 1.012 = 1，$a = a_{cr}$，于是有

$$a_{cr} = (\theta_0 - \theta_1)^{1/2}\exp\left(\frac{1}{2\theta_0}\right) \tag{34}$$

将式(4)、(5)、(8)代入表达式(34)，得

$$d_{cr}\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} = \left(\frac{RT_0}{E} - \frac{RT_1}{E}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E}{2RT_0}} \tag{35}$$

$$\begin{aligned} d_{cr} &= \sqrt{\frac{\lambda(T_0 - T_1)}{\rho Q_d A}}\exp\left(\frac{1}{2RT_0}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\lambda}{\rho Q_d A}}\sqrt{(T_0 - T_1)} \times 10^{0.02612\frac{E}{T_0}} \\ &= F\sqrt{(T_0 - T_1)} \times 10^{0.02612\frac{E}{T_0}} \end{aligned} \tag{36}$$

式中，

$$F = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho Q_d A}} \tag{37}$$

假设[2]

$$d^3(T_0 - T_1) = D_1 h^n \tag{38}$$

则有

$$T_0 - T = \frac{D_1 h^n}{d^3} \tag{39}$$

$$T_0 = T_1 + \frac{D_1 h^n}{d^3} = 300 + \frac{D_1 h^n}{d^3} \tag{40}$$

式中，h 为撞击感度的特性落高，cm；n 为经验指数；D_1 为方程(38)的系数；T_1 = 300 K。

式(39)代入式(36)，考虑 $d = d_{cr}$，得

$$d = F\sqrt{\frac{D_1 h^n}{d^3}} \times 10^{\frac{0.02612E}{T_0}} \tag{41}$$

方程(41)两边取对数，得

$$\lg d = \lg F + \lg\sqrt{\frac{D_1}{d^3}} + \frac{1}{2}n\lg h + \frac{0.02612E}{T_1 + \left(\frac{D_1 h^n}{d^3}\right)} \tag{42}$$

$$\frac{1}{2}n\lg h + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} + D_3 + \frac{0.02612E}{T_1 + D_2 h^n} = 0 \tag{43}$$

式中，$D_3 = -\lg d + \lg\sqrt{\frac{D_1}{d^3}}$；$D_2 = \frac{D_1}{d^3}$；$n$、$D_2$ 和 D_3 为关联系数。

$h = H_{50}$ 时，有

$$\frac{1}{2}n\lg H_{50} + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} + D_3 + \frac{0.02612E}{T_1 + D_2 H_{50}^n} = 0 \tag{44}$$

方程(44)称估算 H_{50} 的 Friedman 表达式[2]。

一旦将 EMs 数据：λ_i、ρ_i、$Q_{d,i}$、E_i、A_i、$H_{50,i}$，$i = 1, 2, \cdots, L$，代入方程(44)，解得关联参数 n、D_2 和 D_3，就可反过来由 λ、Q_d、E、A、ρ 值预估 EMs 的 H_{50} 值。

3　实测值与预估值的比较

为从方程(44)求 H_{50}，编制了计算 H_{50} 的软件，将表 1 中前 8 种已知 H_{50} 值的 EMs 参量(λ、ρ)、热化学参量(Q_d)、动力学参量(E、A)值代入方程(44)求关联系数 n、D_2、D_3，将表 1 中前 8 种 EMs 的 λ、ρ、Q_d、E、A 值和所得的 n、D_2、D_3 值代入方程(44)求 H_{50}，结果见表 1，其预估值与实测值吻合较好，表明建立的经验方程(45)和所编的求 H_{50} 值的软件在很大程度上可信。

$$0.282312\lg H_{50} + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} - 0.347174 + \frac{0.02612E}{T_1 + 33.8765H_{50}^{0.564623}} = 0 \tag{45}$$

表 1　炸药参数和 H_{50} 的实测值和预估值的比较

Table 1　Explosive parameters and comparison of experimental and predicted 50% drop heights(H_{50})

No.	acronym	$\lambda \cdot 10^4$ 1) /J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}	ρ /g·cm^{-3}	$\log(A/\mathrm{s}^{-1})$ 2)	Q_d 3) /J·g^{-1}	E 2) /J·mol^{-1}	H_{50}/cm Exp. 1)	H_{50}/cm predicted	n	D_2	D_3
1	HMX	34.43	1.79	33.80	2764	373700	32	33.4	0.564623	33.8765	−0.347174
2	RDX	10.58	1.66	12.50	2810	140000	26	20.1			
3	TNT	21.30	1.57	11.10	1506	155017	59	56.4			
4	PETN	25.10	1.68	10.40	3263	112300	16	15.60			
5	BTF	20.92	1.81	22.81	2949	255000	28	30.0			
6	HNS	8.53	1.65	22.63	1389	289000	54	50.1			
7	tetryl	18.74	1.67	16.90	1904	172500	17 4)	17.6			
8	NG	12.55	1.60	16.09	2092	150122	7 4)	9.4			
9	JH-94	24.40 5)	1.724	11.25 5)	2153 5)	128900 5)		24.2			
10	JO-96	34.60 5)	1.845	40.05 5)	2858 5)	442000 5)		34.2			

Note：1) cited from Reference [3]; 2) cited from Reference [4]; 3) Q_d, taking a half of the explosion heat; 4) cited from Reference [2]; 5) cited from Reference [7].

4 应用实例

代表 1 中 No.9 和 No.10 EMs 的 λ、ρ、A、Q_d、E 值入方程(45),得 H_{50}(PBX-JH-94)=24.2 cm,H_{50}(PBX-JO-96)=34.2 cm,与实测爆炸概率 W(PBX-JH-94)=29%,W(PBX-JO-96)=16% 在撞击敏感性排序上一致,佐证方程(45)和所编软件在一定程度上可信。

参考文献:

[1] 尹孟超,赵祖礼,刘玉琴. GJB772A-97. 炸药试验方法,6.1.2:撞击感度,特性落高法[S]. 国防科学技术工业委员会,1997.

[2] Friedman M H. A correlation of impact sensitivities by means of the hot spot model[C]// 9th (international) Symposium on Combustion, New York: Academic Press Inc. 1963: 294-302.

[3] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京:科学出版社,1989.

[4] 董海山,胡荣祖,姚朴,等. 含能材料热谱集[M]. 北京:国防工业出版社,2001.

[5] Friedman M H. Size of "Hot spots" in the impact explosion of exothermic materials[J]. *Trans Faraday Soc*,1963,59: 1865-1873.

[6] Goheen H E. A method for determining certain critical masses[J]. *J Math and Phys*,1949,28: 107-116.

[7] 胡荣祖,高红旭,赵凤起. 塑料黏结炸药 JH-94 和 JO-96 的热安全性[J]. 火炸药学报,2008,31(6): 28-31.
HU Rong-zu,GAO Hong-xu,ZHAO Feng-qi. Thermal safety of plastic bonded explosives JH-94 and JO-96[J]. *Chin J Expl Propell*,2008,31(6): 28-31.

The Estimation of Characteristic Drop Heights of Impact Sensitivity for Polymer Bonded Explosives JH-94 and JO-96

HU Rong-zu[1,2], ZHAO Feng-qi[1], GAO Hong-xu[1], ZHANG Hai[2], ZHAO Hong-an[3], WANG Xi-jun[3], ZHANG Xian-liang[3], FENG Yu[3], MA Hai-xia[4]

(1. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute*, *Xi'an* 710065, *China*;
2. *Department of Mathematics/Institute of Data Analysis and Computation Chemistry*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*;
3. *College of Communication Science and Engineering*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*;
4. *College of Chemical Engineering*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*)

Abstract: Friedman's formula for calculating the characteristic drop height of impact sensitivity (H_{50}) of energetic materials(EMs) was derived. A numerical method of estimating the value of H_{50} was presented. The corresponding computer program was written. The experimental 50% drop height of eight EMs: HMX, RDX, TNT, PETN, BTF, BTF, Tetryl, NG were certificated with the programmed program, considering that the programmed program is suitable for fast computation of H_{50} and predicted 50% drop heights for PBX-JH-94 and PBX-JO-96 are believable to a certain extent.

Key words: physical chemistry; polymer bonded explosive; impact sensitivity; characteristic drop height; numerical computation

读者 · 作者 · 编者

《含能材料》成为中国科学引文数据库核心库(2009-2010 年)来源期刊

2009 年 5 月 5 日,《含能材料》编辑部获悉本刊成为中国科学引文数据库核心库(2009 年-2010 年)的来源期刊。

中国科学引文数据库 1989 年建库,是在国家自然科学基金委员会和中国科学院共同资助下建成的一个大型综合性多功能期刊引文数据库,是我国科研绩效评估、科研进展发现的重要工具之一。2007 年,中国科学引文数据库登录 ISI Web of Knowledge 平台,成为 ISI Web of Knowledge 平台上第一个非英文语种的引文数据库,为全世界更多的科研人员了解中国的科研发展及动态,推动我国科研成果在全球传播提供了重要的渠道,成为我国期刊面向全球展示的平台之一。中国科学引文数据库(2009-2010 年)共遴选了 1121 种期刊,其中英文刊 65 种,中文刊 1056 种;核心库期刊 744 种,扩展库期刊 377 种。覆盖自然科学、医学、工程技术、管理科学等学科领域。

《含能材料》入编中国科学引文数据库核心库,是对本刊学术质量的再次肯定,这也是广大读者、作者、学科专家共同努力的结果,在此,编辑部特向广大读者、作者、学科专家表示诚挚的感谢。