

文章编号: 1006-9941(2018)01-0086-08

烤燃作用下的 HMX 单晶各向异性力学响应及相变

胡惟佳, 吴艳青, 黄风雷

(北京理工大学爆炸与科学技术重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为研究奥克托今(HMX)单晶的固态相变对变形的影响,在考虑非线性弹性和位错理论的晶体塑性本构基础上,发展了考虑温度相关相变的晶体塑性本构($\beta \rightarrow \delta$ 相变)。利用有限元计算程序 ABAQUS 和子程序的软件代码 VUMAT,模拟了相变在烤燃下的演变过程。结果表明,相变是可逆的,但是路径却不同。当晶体从 δ 相变为 β 相时,样品中有残余应力和应变产生。此外,当发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时,会有裂纹产生,并且裂纹不会消失。温度均匀化有利于发生相变,且相变的传播与温度的传播一致。 $\beta \rightarrow \delta$ 相变会导致体积的膨胀,且由于 δ 相的热膨胀系数比 β 相大,相变后体积膨胀会更快,因此会导致内应力的快速增大,从而启动滑移系。由于 HMX 单晶的各向异性热膨胀,相变后晶体在第三主方向上更容易生成裂纹,从而容易形成热点,因此 $\beta \rightarrow \delta$ 相变会导致 HMX 晶体在烤燃下更加敏感。

关键词: 相变; 烤燃; 反应动力学; 热膨胀; 奥克托今(HMX)

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.011

1 引言

在高温高压下,含能材料会发生相变,从而影响物理和化学性质。奥克托今(HMX)是一种比较常用的固态含能材料,有四种相态,记为 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, 四种相态的稳定性是 $\beta > \alpha > \gamma > \delta$ ^[1],这同时是四种相态的密度减小的顺序。常温下最稳定的相态是单斜晶 β 相^[2],高温下最稳定的是六方晶 δ 相。HMX 化学反应包括四个反应步,其中 $\beta \rightarrow \delta$ 相变是第一步^[3]。

关于 HMX 相变的实验和分子动力学研究有很多。研究 HMX 相变的主要实验方法有:拉曼光谱,热重分析,傅里叶法(FTIR),二次谐波(SHG),差式扫描量热法(DSC),X 射线衍射法(XRD),金刚石压腔法(DAC)。Henson 等^[4-5]使用 SHG 技术研究含能材料的相变动力学,根据 SHG 信号的强度变化对两相进行了定量分析,并基于 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的全过程,提出了不可逆的二级反应的假设,建立了研究相变动力学的模型。Smilowitz 等^[6]通过实验发现,当将烤

燃后的 HMX 样品温度降低到 δ 相稳定温度下时, δ -HMX 能完全变回 β -HMX,并且晶体表面出现裂纹。烤燃过程中,温度梯度将产生压力梯度,从而导致相变和化学分解,并影响点火时间和位置^[7]。陈朗等^[8]对含 HMX 的炸药进行了不同升温速率下的多点测温烤燃实验,并使用多步反应动力学模型模拟化学反应产物(β -HMX, δ -HMX, 最终气体产物)的演化过程。他们发现 HMX 的相变对炸药温度有很大影响,从而影响炸药的点火。龙和陈^[9]通过建立声子-电子自由能模型研究 HMX 的相变和热动力学性质,在较大的温度和压力范围内,得到了不同相 HMX 的体积模量,热膨胀系数, Hugoniot 曲线和相变曲线。周婷婷等^[10]通过计算 HMX 不同晶向的分解剪应力,得到了三个冲击面的感度为 $(0\ 1\ 0) > (1\ 1\ 0) > (0\ 1\ 1)$,因此对于敏感的 $(0\ 1\ 0)$ 平面,化学反应进行得更快,与较不敏感的 $(1\ 1\ 0)$ 和 $(0\ 1\ 1)$ 平面相比,在更短的时间内可形成更多的产物。目前相变主要是通过实验^[4-8]研究相变机理,从而得到不同温度和压力条件下的 HMX 相变历史,以及粒度和添加剂等对 HMX 相变的影响。大量分子动力学^[9-10]计算可得到 HMX 晶体不同相的热力学参数。对于 HMX 相变在力学变形中的影响,国内外的研究较少。

为此,本研究在晶体塑性本构的基础上,发展了考虑相变的细观本构模型,并研究了 HMX 单晶在烤燃

收稿日期: 2017-09-11; 修回日期: 2017-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572045; 11472051); 国防基础科研挑战计划(TZ2016001)

作者简介: 胡惟佳(1993-),女,博士生,主要从事含能材料动态性能研究。e-mail: huweijia@bit.edu.cn

通信联系人: 吴艳青(1974-),女,教授,主要从事爆炸力学研究。e-mail: wuyqing@bit.edu.cn

作用下的各向异性力学响应及相变。通过对 HMX 晶体的烤燃模拟,描述了 HMX 晶体的可逆相变,及不同升温速率下 $\beta \rightarrow \delta$ 相变对炸药晶体变形和感度的影响,为更好地预测 HMX 点火奠定基础。

2 模型部分

本构模型是基于吴和黄^[11-12]的模型发展的,用于描述 Dick 等^[13]的 HMX 平板撞击实验和高聚物粘结炸药(PBX)的热力学撞击响应。模型考虑了晶体塑性^[14]和相变^[5],用于模拟烤燃下 HMX 的相变。

2.1 基于位错理论的晶体塑性本构

基于乘法分解和极分解,变形梯度 \mathbf{F} 可表示为:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^p = \mathbf{R}^e \mathbf{U}^e \mathbf{F}^p \quad (1)$$

式中, \mathbf{F}^e 表示弹性变形, \mathbf{F}^p 表示塑性变形, \mathbf{F}^e 可分解为 \mathbf{R}^e 和 \mathbf{U}^e , 分别表示热弹性晶格右拉伸张量和晶格旋转张量。

通过(1),速度梯度 \mathbf{L} 可表示为:

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1} = \dot{\boldsymbol{\Omega}} + \mathbf{R}^e \bar{\mathbf{L}} \mathbf{R}^{e-1}; \quad \dot{\boldsymbol{\Omega}} = \dot{\mathbf{R}}^e \mathbf{R}^{e-1} \quad (2)$$

$$\bar{\mathbf{L}} = \bar{\mathbf{L}}^e + \bar{\mathbf{L}}^p$$

$$= \dot{\mathbf{U}}^e \mathbf{U}^{e-1} + \mathbf{U}^e \dot{\mathbf{F}}^p \mathbf{F}^{p-1} \mathbf{U}^{e-1}$$

$$= \dot{\mathbf{U}}^e \mathbf{U}^{e-1} + \sum_{\alpha=1}^n (\bar{\mathbf{s}}^{(\alpha)} \otimes \bar{\mathbf{m}}^{(\alpha)}) \dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(\alpha)} \quad (3)$$

式中, $\bar{\mathbf{L}}$ 表示无转动的速度梯度。本文中所有描述符号上方有“—”均与 $\bar{\mathbf{L}}$ 描述相同。滑移系 α 的滑移方向为 $\bar{\mathbf{s}}^{(\alpha)}$, 滑移面法向为 $\bar{\mathbf{m}}^{(\alpha)}$, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(\alpha)}$ 表示滑移系 α 的剪应变速率。

通过滑移系描述晶体塑性本构方程,基于 Schmid 定律的分解剪应力可表示为:

$$\boldsymbol{\tau}^{(\alpha)} = \bar{\mathbf{P}}^{(\alpha)} : \boldsymbol{\sigma}^L; \quad \bar{\mathbf{P}}^{(\alpha)} = \frac{1}{2} [\bar{\mathbf{s}}^{(\alpha)} \bar{\mathbf{m}}^{(\alpha)} + \bar{\mathbf{m}}^{(\alpha)} \bar{\mathbf{s}}^{(\alpha)}];$$

$$\boldsymbol{\sigma}^L = \mathbf{R}^{eT} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{R}^e \quad (4)$$

式中, $\bar{\mathbf{P}}^{(\alpha)}$ 为 Schmid 因子, $\boldsymbol{\sigma}^L$ 表示柯西应力。

Orowan 方程^[37]可以描述率相关晶体塑性的剪应变:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(\alpha)} = \rho_m^{(\alpha)} b^{(\alpha)} \bar{\mathbf{v}}^{(\alpha)} \quad (5)$$

式中, $b^{(\alpha)}$ 为柏氏向量, $\rho_m^{(\alpha)}$ 为位错密度, $\bar{\mathbf{v}}^{(\alpha)}$ 为滑移系 α 的平均位错速度。位错速度被认为与分解剪应力有关^[15]:

$$\bar{\mathbf{v}}^{(\alpha)} = v_0^{(\alpha)} \exp \left[\frac{-s_d}{(\tau^{(\alpha)} - \tau_0)} \right] \quad (6)$$

式中, $v_0^{(\alpha)}$ 为剪切波速, s_d 为牵引力, τ_0 为位错运动的

临界剪应力。位错速度小于相应剪切滑移平面处的剪切波速度。

为描述位错密度的演化规律,考虑位错产生的两种模型: 已有位错环的扩展和新位错的形核^[16]。应变率较低时,位错密度的增大主要是由于多交叉位错滑动引起已有位错环的增值^[17]; 应变率较高时,较高的剪应力集中会引起位错形核^[18]。位错密度速率为:

$$\dot{\rho}_m^{(\alpha)} = M \dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{-H \bar{\boldsymbol{\gamma}}}{\tau^{(\alpha)}} \right) + A (\tau - \tau_c) \dot{\boldsymbol{\tau}}; \quad (7)$$

$$\bar{\boldsymbol{\gamma}} = \sum_{\alpha=1}^n \int_0^t |\dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(\alpha)}| dt$$

式中, $\bar{\boldsymbol{\gamma}}$ 表示每个滑移系的累积剪应变; τ_c 是位错形核的临界剪应力, M 是位错增殖系数, H 为位错硬化系数, A 为位错形核系数。临界剪应力 τ_0 和 τ_c 受温度影响,当温度升高时,临界剪应力减小。

2.2 非线性热弹性

非线性热弹性模型包括各向异性弹性和热效应,考虑有限体积变化,用对数应变测量法描述弹性^[19]:

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e = \ln \mathbf{U}^e; \quad \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^e = \mathbf{D}^e \quad (8)$$

弹性应变和熵可确定热力学状态,单位质量的内能随着弹性应变张量和熵增大^[20]。等熵条件下,可以使用高阶弹性常数来近似描述比内能增量;

$$\rho_0 e(S, \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e) = \rho_0 e(S, 0) + \frac{1}{2} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e : \bar{\mathbf{C}} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \quad (9)$$

式中, $\bar{\mathbf{C}}(\boldsymbol{\rho}, T)$ 是压力和温度相关的二阶等熵弹性张量。无刚体转动下的柯西应力率 $\dot{\boldsymbol{\sigma}}^L$ 可通过弹性应变率 \mathbf{D}^e 得到:

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}^L = \bar{\mathbf{C}} : \mathbf{D}^e + \frac{1}{2} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e : \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} : \mathbf{D}^e - \rho T \boldsymbol{\Gamma} \dot{S}; \quad \boldsymbol{\Gamma} = - \frac{1}{\rho T} \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}^L}{\partial S} \quad (10)$$

式中, $\boldsymbol{\Gamma}$ 为各向异性 Grüneisen 张量, \dot{S} 为熵增加速率。

因此,完整的率相关本构模型方程可表示为:

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}^L = \bar{\mathbf{C}} : \mathbf{D}^e + \frac{1}{2} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e : \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} : \mathbf{D}^e - \rho T \boldsymbol{\Gamma} \dot{S} - \sum_{\alpha} (\mathbf{W}(\alpha) \boldsymbol{\sigma}^L - \boldsymbol{\sigma}^L \mathbf{W}(\alpha)) \quad (11)$$

式中, \mathbf{W} 为反对称自旋张量。式(13)中需要单晶 β -HMX 的高阶弹性常数,而目前获得的数据较少。假设 β -HMX 单晶的非线性弹性响应与温度和压力有关, $\frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} = \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} + \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} = \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial \rho} K + \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial T} \alpha$, 其中, K 为体积模

量, α 为热膨胀系数矩阵。体积模量 K 与温度和压力相关, 为了得到 $\frac{\partial C}{\partial p}$ 和 $\frac{\partial C}{\partial T}$, 崔等^[21] 通过分子动力学对 β -HMX 在 COMPASS 力场下模拟, 得到了 0 GPa, 5~555 K 和 298 K, 0~40 GPa 的体积模量和弹性系数, 由此可得压力和温度相关的弹性系数。

相变过程中, 应力与 β -HMX 和 δ -HMX 百分含量有关:

$$\sigma = \lambda \sigma_{\delta\text{-HMX}} + (1-\lambda) \sigma_{\beta\text{-HMX}} \quad (12)$$

表 1 β -HMX 的弹性模量^[23]

												GPa
C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{13}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{45}	C_{55}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{66}
20.8	4.0	26.9	13.0	6.6	17.6	2.9	3.0	3.8	0.6	-1.5	0.1	6.6

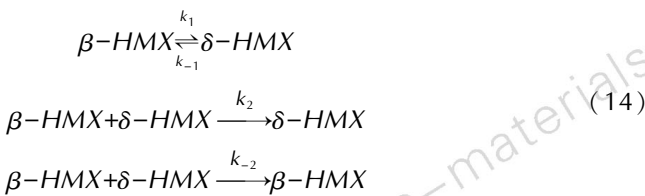
表 2 基于位错的晶体塑性模型参数^[18]

Table 2 Parameters for dislocation-based crystal plastic model^[18]

b/m	ρ_{m0}/m^{-2}	M/m^{-2}	τ_0/Pa	H/Pa	$v_0/m \cdot s^{-1}$	τ_c/Pa	$A/m^2 \cdot Pa^2$	S_d/Pa
7.1332×10^{-10}	1.4×10^{10}	1.23×10^{12}	1.2×10^6	10^{10}	3280	1.56×10^6	10^{-9}	0.17×10^9

2.3 HMX 晶体的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变模型

奥克托今 HMX 单晶相变会经历两个过程: 成核和增长。Henson 等^[5] 基于实验中 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变全过程, 建立二阶相变反应动力学模型, 一阶描述成核过程, 二阶描述增长过程。该模型的公式与二次谐波 SHG 试验^[11] 所获得的数据能得到较好的吻合, 因此能较准确地预测分析 HMX 相变过程。HMX 相变反应过程如下所示:



式中, k_1, k_2, k_{-1}, k_{-2} 是四个反应速率常数, 均与温度和压力相关, 表示如下:

$$k_i = \frac{k_B T}{h} Q_i \left[\frac{TS_i - (U_i + pV_i)}{RT} \right] \quad (15)$$

式中, k_B 是玻尔兹曼常熟, h 是普朗克常数, U_i, S_i, V_i 分别表示内能、熵和体积, R 是气体常数, Q_i 是平衡常数, 与活化过渡态的分子浓度有关。因此, 相变速度可由式(14)得到:

$$v_{ph} = k_1 + [\beta_0(k_2 - k_{-2}) - (k_1 + k_{-1})] x + \beta_0(k_2 - k_{-2}) x^2 \quad (16)$$

式中, $x = [\delta] / \beta_0$ 表示 δ -HMX 的摩尔分数, β_0 为

为完整描述热动力学性质, 温度升高速率为:

$$\rho c_V \dot{T} = k_c \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho c_V T \Gamma : \dot{\epsilon}^e + \dot{\sigma} : \dot{\epsilon}^p + \dot{Q}_{\beta-\delta} \quad (13)$$

式中, c_V 为等容比热容, 与温度相关 $c_V = 667.7 + 0.88T$ ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)^[22]。式(13)中第一项表示热传导过程产生的热量, 第二项表示由体积应变引起的体积功, 第三项表示塑性功。

模型中所需的参数如表 1 和表 2 所示。

表 3 $\beta \rightarrow \delta$ 相变模型参数^[6]

parameter	$Q / m^3 \cdot mol^{-1}$	$S / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$Ue / kJ \cdot mol^{-1}$	$V / m^3 \cdot mol^{-1}$
k_1	1.00	144.44	207.691	1.14×10^{-5}
k_{-1}	1.00	121.68	197.891	0.00
k_2	3.00×10^{-10}	149.85	79.700	2.33×10^{-5}
k_{-2}	3.00×10^{-10}	127.09	69.900	1.19×10^{-5}

β -HMX 摩尔密度, $\beta_0 = 0.0064 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变过程是吸热过程, 潜热为 $\Delta E = 9.382 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 式(13)中最后一项为相变吸热。

相变模型中的参数如表 3 所示。

表 3 $\beta \rightarrow \delta$ 相变模型参数^[6]

Table 3 Parameters related to $\beta \rightarrow \delta$ phase transition model^[6]

parameter	$Q / m^3 \cdot mol^{-1}$	$S / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$Ue / kJ \cdot mol^{-1}$	$V / m^3 \cdot mol^{-1}$
k_1	1.00	144.44	207.691	1.14×10^{-5}
k_{-1}	1.00	121.68	197.891	0.00
k_2	3.00×10^{-10}	149.85	79.700	2.33×10^{-5}
k_{-2}	3.00×10^{-10}	127.09	69.900	1.19×10^{-5}

3 结果与讨论

3.1 模型建立

采用 ABAQUS 有限元软件建立 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ HMX 烤燃试验的三维模型如图 1 所示, 并使用子程序 VUMAT 定义材料本构行为, 用 ABAQUS/explicit 计算模拟烤燃和静水压下 HMX 相变。HMX 单晶的网格尺寸为 $50 \mu\text{m}$, 总共有 8000 个单元, 网格类型为 C3D8RT (三维六面体热耦合线性插值减少积分单元)。

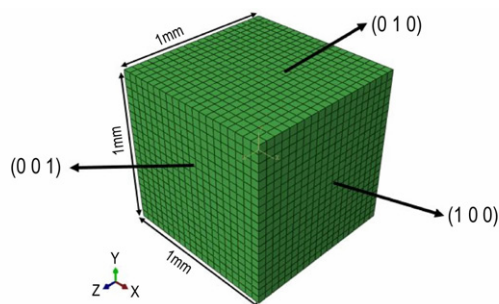


图 1 HMX 单晶有限元网格立方体

Fig.1 Finite element mesh for the HMX single crystal cube

3.2 相变的可逆性

对 HMX 晶体六个表面施加如图 2 所示温度边界, 样品从 300 K 开始以 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温, 当温度达到 500 K 时, 对样品以 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率开始降温至 300 K。

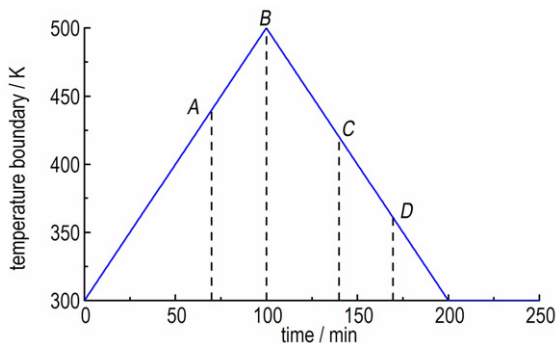


图 2 温度随时间从 300 K 升至 500 K, 再从 500 K 降至 300 K 变化

Fig.2 Time-temperature varying from 300 K to 500 K, the from 500 K to 300 K

晶体的相变百分比, 即 δ -HMX 的摩尔分数随时间变化如图 3 所示。当晶体发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时, 晶体密度由 β 相的 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 变为 δ 相的 $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 会出现晶格体积膨胀, 从而产生裂纹, 而当晶体回到 β 相时, 裂纹不会消失。因此, 相变虽然可逆, 但路径不同。除此之外, 当晶体由 δ 相变回 β 相时, 会有残余应变, 如图 4 所示。当晶体变回 β 相时, 三个主应变均不为零, 与初始时不同。这是由于 HMX 单晶在高温下的热膨胀是各向异性的, 并且 δ 相的热膨胀系数与 β 相的热膨胀系数不同。

四个不同时刻的相变云图和从晶体边界到中心的温度梯度如图 5 和图 6 所示, 这四个时刻对应图 2 中的 A、B、C、D 四点, 且图 6 的四条曲线分别对应图 5

中的四幅云图。由图 5 可看出, 晶体的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变和 $\delta \rightarrow \beta$ 相变均从边界开始, 逐渐向晶体内扩散。从图 6 中可以看出, 在 70 min 时, 晶体最高温度为 438 K, 在晶体边界处, 这时晶体边界开始发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变。由于热传导, 晶体中心的温度会逐渐升高至超过相变温度, 故相变是由边界开始, 不断向中心扩展, 最终晶体完全

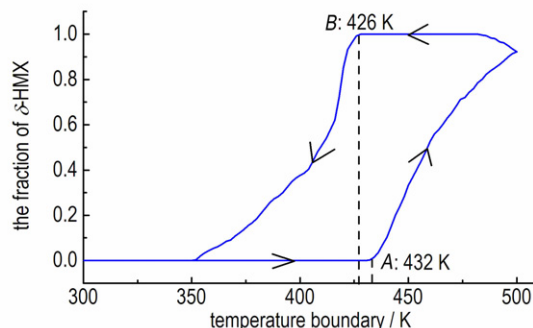


图 3 δ -HMX 的摩尔分数随时间的演化规律

Fig.3 The evolution law of the molar fraction of δ -HMX with time

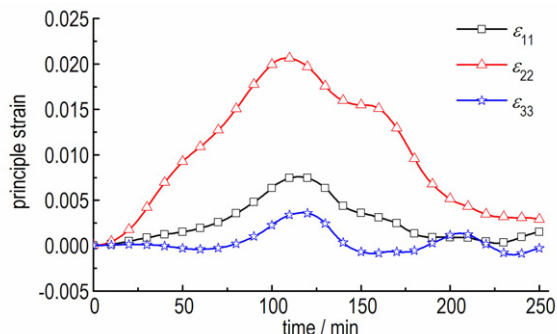


图 4 三个主应变随时间的演化规律

Fig.4 The evolution law of the three principle strain with time

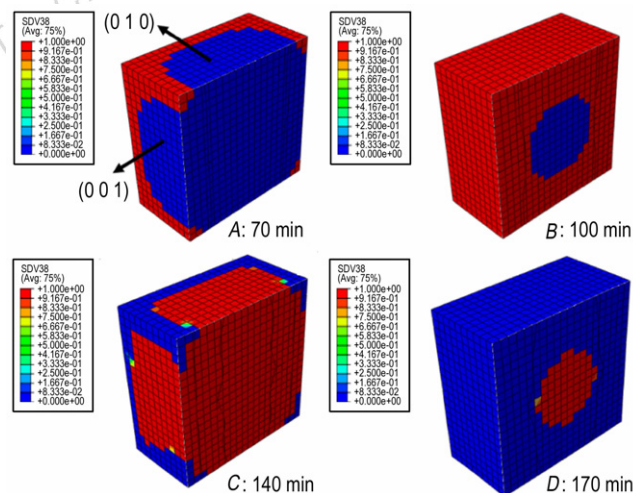


图 5 不同时刻 HMX 的相变云图

Fig.5 The phase-transition fraction contour of HMX at different time

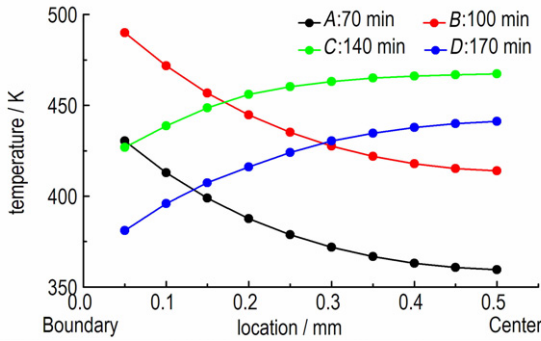


图 6 不同时刻 HMX 从边界到中心的温度梯度
 Fig.6 The temperature gradient from the boundary to center of HMX at different time

转变为 δ 相。100 min 后, 晶体外表面温度开始降低, 当温度低于相稳定温度时, 晶体开始发生逆相变, 随着热传导, 中心温度不断降低, 最终晶体重新回到 β 相。随着晶体表面温度的改变, 由于热传导, 晶体内会出现温度梯度, 温度梯度对相变有很大的影响。当温度梯度较大时, 晶体内部温度不均匀, 而相变依赖于温度, 晶体内的相变也不均匀。相变在晶体内的传播与温度的传播一致。

当升温速率不够高时, 相变不能完全进行。升温 and 降温速率为 $1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 相变百分比的演化如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 当升温速率不够高时, 如果达到峰值温度后立刻降温, β 相不能完全转化为 δ 相。当温度维持在峰值温度一段时间时, 由于热传导, 晶体内温度会逐渐均匀化, 相变百分比会增大, 而当维持时间足够长时, 相变能完全发生。由此可见, 温度均匀化有利于相变的发生。

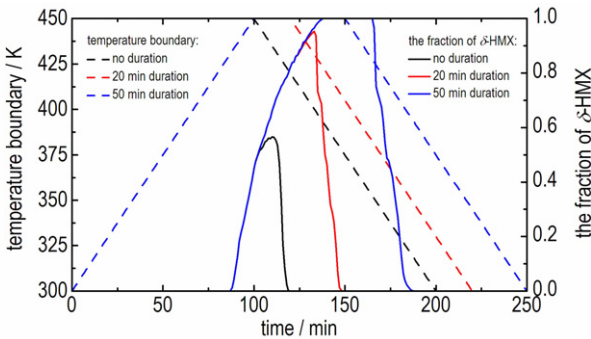


图 7 $1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 温度边界和相变百分比的演化 (图中虚线表示温度边界, 实线表示相变百分比)
 Fig.7 The evolution of temperature boundary and the percentage of phase transition at $1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (the doffed line represents the temperature boundary and the solid line represents the percentage of phase transition)

3.3 不同升温速率下的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变

烤燃下的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变对 HMX 晶体变形有很大的影响, 这部分主要研究不同升温速率下, 相变对晶体变形的影响。对晶体的六个表面施加如图 8 所示温度边界, 晶体分别以 $0.1, 0.2, 0.5, 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 300 K 加热至 500 K, 当温度达到 500 K 时保持恒温不变。

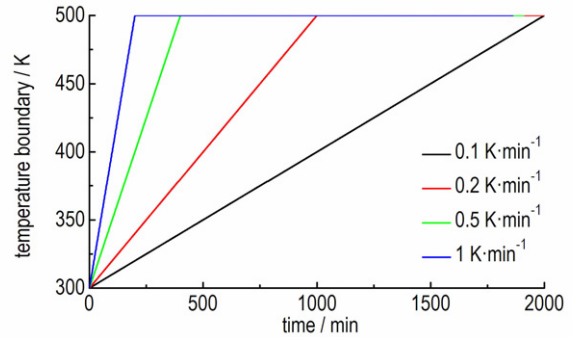


图 8 不同升温速率下的温度边界 (从 300 K 升温至 500 K)
 Fig.8 The boundary temperature at different heating rates from 300 K to 500 K

图 9a 和图 9b 分别描述了不同升温速率下相变百分比随时间和温度边界的演化历史。由图 9a 可看出, 升温速率越快, 相变速度越快。从 3.2 节可知, 温

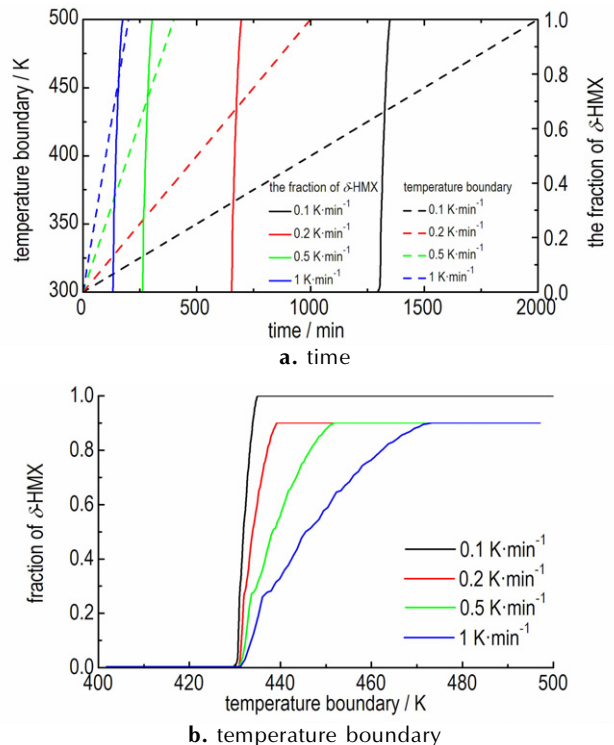


图 9 不同升温速率下相变百分比的演化历史
 Fig.9 Evolution history of phase transition percentage at different heating rates

度均匀化更利于相变的发生,升温速率越快,由于热传导,晶体内部温度梯度越大,相变越不均匀,而当晶体内部温度达到相变温度时,晶体表面的温度会更高。因此,升温速率越快,相变完全时边界温度越高,与图 9b 的结果相符。

不同升温速率下 HMX 晶体的三个主应变的演化历史如图 10 所示,由于 HMX 单晶是各向异性的,三个主应变的演化历史是不同的。晶体的总应变是由弹性应变加上塑性应变和热应变组成的,烤燃过程中,热应变起主要作用。升温速率越高,晶体的应变越大。从图 10 可看出,当升温速率分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1 K · min⁻¹ 时,应变曲线分别在 1300, 650, 260, 120 min 处出现明显拐点,这是由于 β 相的热膨胀系数和 δ 相的不同,而这些拐点对应了不同升温速率下的相变结束点。其中, ϵ_{11} 和 ϵ_{33} 曲线的拐点比 ϵ_{22} 更为明显,且 ϵ_{11} 和 ϵ_{33} 曲线在拐点后是增大,而 ϵ_{22} 曲线拐点后是略微减小,这是由于 β 相的热膨胀系数在第一和第三主方向上小于 δ 相,而第二主方向上略大于 δ 相。在晶体的第三主方向上,晶体先处于压缩状态,而相变后变为拉伸状态,晶体在该方向上易产生裂纹。相变后晶体在第三方向长时间处于较大的拉应力状态下,会发生损伤,最终导致产生裂纹。由此可知,HMX 的 $\beta \rightarrow e$ 相变会导致晶体更易产生裂纹。从图 10 中还可看出,最大主应变为 ϵ_{22} ,最小主应变为 ϵ_{33} ,而 δ 相的热膨胀系数 α_{22} 与 α_{33} 相同,因此相变后的 $\epsilon_{22} - \epsilon_{33}$ 应该保持恒定不变,而相变前则是随着时间增大。不同升温速率下最大主应变和最小主应变之差如图 11 所示,从图 11 中可看出,最大主应变和最小主应变之差保持不变一段时间后会增大,这是晶体温度升高导致的。而晶体温度升高主要是由于环境温度和晶体的体积功以及塑性功造成的,图 11 中曲线后半部分的升高主要是由于晶体内的塑性滑移系启动,从而产生塑性功导致晶体温度升高。

不同升温速率下晶体的体积应变如图 12 所示,随着温度升高,晶体呈现明显的体积膨胀。体积膨胀主要是由弹性膨胀和热膨胀导致,以热膨胀为主。从图 12 可看到明显的拐点,这些拐点代表相变点,相变后,晶体体积应变增长更快,这证明了相变会导致明显的体积膨胀。当晶体内的剪应力足够大时,晶体的滑移系会启动,产生塑性应变。不同升温速率下晶体的累积塑性剪应变的演化历史如图 13 所示。由图 13 可知,升温速率越高,晶体内部应力越大,塑性滑移系启动越早,且累积剪应变越大。

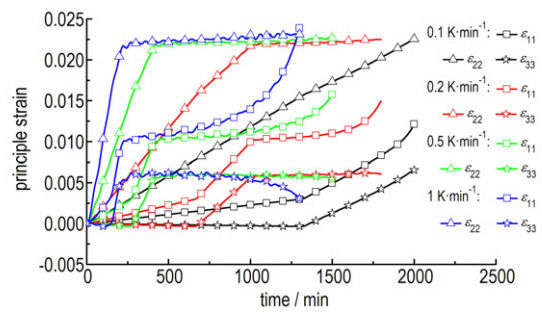


图 10 不同升温速率下三个主应变的演化历史
Fig.10 Evolution history of the three principle strain at different heating rates

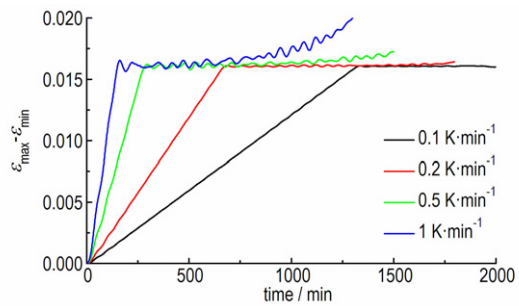


图 11 不同升温速率下最大主应变与最小主应变之差的演化历史
Fig.11 The evolution history of difference between the maximum principal strain and the minimum principal strain at different heating rates

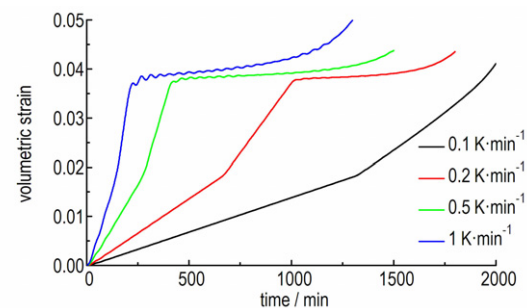


图 12 不同升温速率下 HMX 体积应变的演化历史
Fig.12 Evolution history of the volumetric strain of HMX at different heating rates

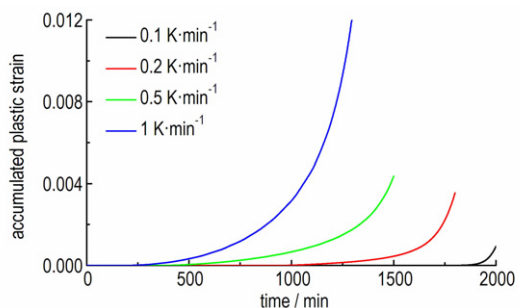


图 13 不同升温速率下累积剪应变的演化历史
Fig.13 Evolution history of the accumulated plastic strain at different heating rates

4 结 论

考虑非线性弹性、晶体塑性和温度相关的固固相变的晶体塑性本构模型,研究了烤燃下的 HMX 相变及各向异性相应。

(1) HMX 相变是可逆的,但是路径不同。因为当晶体重新回到 β 相时,会有残余应变和残余应力。此外, $\beta \rightarrow \delta$ 伴随着明显的体积膨胀,会产生裂纹等损伤,而当晶体回到 β 相时,这些损伤不会消失。同时,当高温持续时间较长时,相变更完全,温度均匀化有利于相变的发生。

(2) 当 HMX 晶体的温度高于临界温度时, HMX 开始 $\beta \rightarrow \delta$ 相变,相变会导致体积膨胀,并且相变后 δ 相的由于热膨胀会产生更大的热应变,从而产生晶体应变增大。相变后晶体内应力也会增加,当晶体内分解剪应力足够大时,晶体的滑移系启动。升温速率越高,相变越快,同时晶体内应力和应变更大。相变后晶格膨胀会导致晶体更易生成裂纹,因此升温速率越高, HMX 晶体越容易相变,并且 HMX 晶体越容易点火。

参考文献:

- [1] ChoongShik Y, HyunChae C. Equation of state, phase transition, decomposition of β -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(22): 10229-10235.
- [2] Xue C, Sun J, Kang B, et al. The β - δ phase transition and thermal expansion of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 333-338.
- [3] Chen L, Ma X, Huang Y M, et al. Multi-point temperature measuring cook-off test and numerical simulation of explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2011, 32(10): 1230-1236.
- [4] Smilowitz L, Henson B F, Asay B W. The $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: Kinetics[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(8): 3789-3798.
- [5] Asay B W, Henson B F, Smilowitz L B. On the difference in impact sensitivity of beta and delta HMX[J]. *Energetic Materials*, 2003, 21: 223-235.
- [6] Smilowitz L B, Henson B F, Asay B W. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in PBX9501[J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2001, CP620: 1077-1080.
- [7] Terrones G, Francisco J S, Michael W B, et al. The effect of cook-off on the bulk permeability of a plastic bonded explosive [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 333-342.
- [8] Chen L, Ma X, Lu F, et al. Investigation of the cook-off processes of HMX-based mixed explosives[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(2): 199-218.
- [9] Long Y, Chen J. Theoretical study of the thermodynamic properties, phase transition wave, and phase transition velocity for octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(11): 617.
- [10] Zhou, T T, Zybin, S V, Liu Y R, et al. Anisotropic shock sensitivity for β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine energetic material under compressive-shear loading from ReaxFF-reactive dynamics simulations [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(12): 345-1016.
- [11] Wu Y Q, Huang F L, Thermal mechanical anisotropic constitutive model and numerical simulations for shocked β -HMX single crystals[J]. *European Journal of Mechanics: A Solids*, 2012, 36: 66-82.
- [12] Wang X J, Wu Y Q, Huang F L, et al. Mesoscale thermal-mechanical analysis of impacted granular and polymer-bonded explosives[J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 99: 68-78.
- [13] Dick J J, Hooks D E, Menikoff R, et al. Elastic-plastic wave profiles in cyclotetramethylene tetranitramine crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(1): 374-379.
- [14] Hill R. Generalized constitutive relations for incremental deformation of metal crystals by multislip[J]. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*, 1966, 14(2): 95-102.
- [15] Gilman J J, Bikerman J J. Micromechanics of flow in solids[J]. *Physics Today*, 1971, 24(10): 57-57.
- [16] Gupta Y M, Duvall G E, Fowles G R. Dislocation mechanisms for stress relaxation in shocked LiF[J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(2): 532-546.
- [17] Hull D, Bacon D J. Introduction to dislocations[J]. *Materials Today*, 2011, 19(12): 91-92.
- [18] Gilman J J, Johnston W G. Dislocations in lithium fluoride crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(4): 147-222.
- [19] Becker R. Effects of crystal plasticity on materials loaded at high pressures and strain rates[J]. *International Journal of Plasticity*, 2004, 20(11): 1983-2006.
- [20] Wallace D C. Irreversible thermodynamics of flow in solids[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1980, 22(22): 1477-1486.
- [21] Cui H L, Ji G F, Chen X R, et al. Phase transitions and mechanical properties of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in different crystal phases by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(9): 3121-3129.
- [22] Ralph M, Thomas D S. Constituent properties of HMX needed for mesoscale simulations [J]. *Combustion Theory & Modelling*, 2002, 6(1): 103-125.
- [23] Zaug J M. Elastic constants of B-HMX and tantalum, equations of state of supercritical fluids and fluid mixtures and thermal transport determinations [C] // Eleventh International Detonation (1998) Symposium, Snowmass, CO(US), 1998.

Anisotropic Mechanical Response and Phase Transition of Cooked HMX

HU Wei-jia, WU Yan-qing, HUANG Feng-lei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

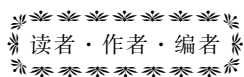
Abstract: The crystal plasticity constitutive model is developed to investigate the role of solid-solid phase transformation on the deformation mechanism of the HMX single crystal, with accounting for nonlinear elasticity, crystalline plasticity and temperature-controlled phase transition ($\beta \rightarrow \delta$ phase transition). The phase transition of HMX at various heating rates was simulated using a finite element software ABAQUS and a subprogram VUMAT. It shows that the phase transition is reversible, while the paths for $\beta \rightarrow \delta$ and $\delta \rightarrow \beta$ transitions are different from each other. Residual strain and stress occur when the crystal converts back into the β phase. In addition, cracks are generated during the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition, and maintain after the $\delta \rightarrow \beta$ phase transition. Moreover, the temperature homogenization can facilitate the phase transition, and the propagation of the phase transition and the heating proceed in a same direction. Furthermore, the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition can lead to crystal expansion. Because the thermal expansion coefficient of the δ phase is larger than that of the β phase, the crystal volume is expanded more quickly after the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition, causing a rapid increase in internal stress and slipping. Due to the anisotropic thermal expansion of the HMX single crystal, cracks occur most readily along the third principal axis after the phase transition, resulting in ready formation of hot spots. Therefore, the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition makes the HMX crystal more sensitive to cook-off.

Key words: phase transition; cook-off; chemical kinetics; thermal expansion; octogen(HMX)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.011



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部