

DOI: 10.11883/bzycj-2023-0353

HMX 基含铝压装炸药慢速烤燃 点火时刻的压力参量计算*

郭璐¹, 智小琦¹, 屈可朋², 柳星河¹, 贾杰¹, 李劲¹

(1. 中北大学机电工程学院, 山西太原 030051;

2. 西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 为了研究 HMX 基含铝压装炸药在慢烤过程中点火时刻的压力参量, 设计了 0.1 和 1.0 °C/min 升温速率下的慢烤试验, 并对炸药内部进行了多点测温。在此基础上, 基于炸药的通用烤燃模型, 将 HMX 的多步分解机制与铝粉反应相结合, 并考虑其分解中的相变过程, 建立了 HMX 基含铝压装炸药慢烤反应速率与压力相关的计算模型并进行了数值模拟。试验结果表明, 在 0.1 °C/min 的升温速率下, 端盖喷出, 壳体沿轴向撕开裂缝, 无药粉残留, 判定炸药发生爆燃反应; 在 1.0 °C/min 的升温速率下, 壳体发生轻微变形, 有部分药粉残留, 判定炸药发生燃烧反应。数值研究结果表明, 随着热刺激强度的提高, 炸药的点火温度呈对数上升趋势, 而烤燃弹的反应进度和内部压力呈现指数下降趋势, 且烤燃弹内部的反应压力在 HMX 相变前呈缓慢上升趋势, 相变后呈快速上升趋势。

关键词: 慢烤; HMX 基含铝压装炸药; 通用烤燃模型; 升温速率; 压力; 烤燃弹

中图分类号: O381

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Calculation of pressure parameters at ignition moment of HMX-based aluminized pressed explosives during slow cook-off

GUO Lu¹, ZHI Xiaoqi¹, QU Kepeng², LIU Xinghe¹, JIA Jie¹, LI Jin¹

(1. School of Electromechanical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: In order to study the pressure parameters of HMX-based aluminized pressed explosives at the ignition moment during slow cook-off, slow cook-off tests were designed at 0.1 and 1.0 °C/min heating rates, and internal multi-point temperature measurements were taken inside explosives. On this foundation, based on the universal cook-off model of explosives, combining the multi-step decomposition reaction mechanism of HMX-based explosives with the reaction of aluminum powder, and considering the phase transition process in the decomposition of HMX-based explosives, a slow cook-off calculation model for pressure-department reaction rate of HMX-based aluminized pressed explosives is proposed. The calculation model is then written as a user defined function and imported into Ansys Fluent to perform calculations. Slow cook-off tests were conducted on large aspect ratio (5 : 1) HMX-based aluminized pressed explosive charges with 4 mm shell thickness at heating rates of 0.1 and 1.0 °C/min and compared with simulation results. And then the numerical simulations of the temperature field and internal pressure changes are performed before ignition of the cook-off bomb at heating rates of 0.055, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, and 1.0 °C/min. It is found that at the heating rate of 0.1 °C/min, after the test reaction, the end cover is ejected, the shell is axially cracked, and there is no powder left, so it is judged to be a deflagration reaction; while at the heating rate of 1.0 °C/min, the shell is slightly deformed, with some powder left, indicating that a combustion reaction has occurred.

* 收稿日期: 2023-09-28; 修回日期: 2024-03-26

第一作者: 郭璐(1997—), 男, 硕士研究生, 490246049@qq.com

通信作者: 智小琦(1965—), 女, 博士, 教授, zqx4060@sina.com

The numerical calculations show that as the heat stimulus increases, the ignition temperature of the explosive tends to increase logarithmically, while the extent of reaction and internal pressure of the cook-off bomb tend to decrease exponentially. Before the HMX phase transition, the internal pressure inside the cook-off bomb grows slowly, after the HMX phase transition the pressure grow rapidly increases, and finally it rises sharply near the ignition moment.

Keywords: slow cook-off; HMX-based aluminized pressed explosives; universal cook-off model; heating rate; pressure; cook-off bomb

慢速烤燃试验和数值模拟是评估弹药安全性的重要手段,许多学者开展过热刺激强度^[1]、外约束^[2-5]、装药密度^[6]、弹药尺寸^[7-8]等因素对炸药慢速烤燃响应的研究,并得到了有意义的研究结果。HMX 作为一种高能炸药被广泛用于各种战斗部装药。因此,研究 HMX 在慢烤中的热分解过程对于弹药的安全使用具有重要意义。过去常采用单步 Arrhenius 方程来描述 HMX 的热分解,这对于深入了解 HMX 的分解反应特性具有局限性,无法实现对炸药烤燃热反应过程的准确计算和预测^[9]。为此,许多学者开展了对 HMX 热分解过程的多步研究。Dickson 等^[10]采用过渡态理论描述了 β -HMX 转变为 δ -HMX 的吸热过程,建立了 HMX 烤燃过程中的多步反应动力学模型,并用于计算其反应热。Perry 等^[11]建立了考虑 HMX 相变的四步可逆分解动力学方程,并使用 COMSOL 对 PBX9501 进行了多物理场建模,该模型计算的烤燃点火时间和烤燃点火温度与试验结果有较好的一致性。Hobbs 等^[12]基于桑迪亚仪器烤燃热点火试验建立了通用烤燃模型,反应机制由 4 部分组成,分别是干燥反应、凝聚相主导反应、气相主导反应和黏结剂反应,该模型中使用分布式活化能描述与反应速率相关的压力,利用通用烤燃模型模拟得到的慢速烤燃点火时间与试验结果吻合很好。

目前,关于 HMX 基含铝压装炸药在慢速烤燃条件下弹体内部压力的研究报道较少,而烤燃反应过程中的压力、温度变化是研究弹药热反应特性的重要参数,特别是对于点火后响应烈度的研究具有重要价值。因此,本文中,以 HMX 基含铝压装炸药为研究对象,基于通用烤燃模型的多步分解机制,考虑慢烤过程中 HMX 的晶型相变过程和相变后晶体的密度和体积变化,自编 UDF(user defined function) 程序,建立 HMX 基含铝压装炸药与压力相关的烤燃模型,计算炸药在不同升温速率下点火时刻的状态参量,分析点火温度和弹体内部压力场随升温速率的变化,以期对 HMX 基含铝压装炸药的热分解反应和热安全性研究提供参考。

1 试 验

1.1 试验设计

HMX 基含铝压装炸药由西安近代化学研究所提供,由质量分数分别为 58% 的 HMX、35% 的铝粉和 7% 的黏结剂组成。试验炸药由 5 节尺寸为 $\varnothing 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的药柱组成,装药密度为 1.860 kg/m^3 。烤燃弹壳体采用热处理后的 30CrMnSi 钢加工而成,屈服强度为 1100 MPa,抗拉强度为 1180 MPa,密度为 7.850 kg/m^3 ,热导率为 $10.1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,比热容为 $550 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ 。试验药柱与钢制壳体之间为紧密配合。壳体内径为 25 mm,壁厚为 4 mm,壳体一端为封闭端,另一端采用螺纹连接,螺纹规格为 $\text{M}27 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,长度为 14 mm(7 圈螺纹)。试验中,通过直径 1 mm 的铠装微型(WRNC)热电偶,分别测量弹体外壁面(测点 1)和药柱内不同位置(测点 2、3)的温度。试验系统包括测温与控温仪、烤燃弹、热电偶、加热带、加热套筒和石棉等。使用加热带对加热套筒进行升温,利用热电偶进行温度监测,热电偶与壳体间的缝隙采用惰性硅橡胶封填,将石棉包裹在加热套筒外部对其进行保温,弹体结构及测点位置如图 1 所示。

通过测温仪反馈的温度对炸药进行控温,共进行 2 发试验。第 1 发壳体外壁先以 $3.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $140 \text{ }^\circ\text{C}$,然后保温 1 h,再以 $0.1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至发生响应;第 2 发先以 $3.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$,同样保温 1 h,再以 $1.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至发生响应。通过观测响应后试验场的情况及回收的壳体状态,参考文献 [13],综合判定烤燃弹的响应等级。

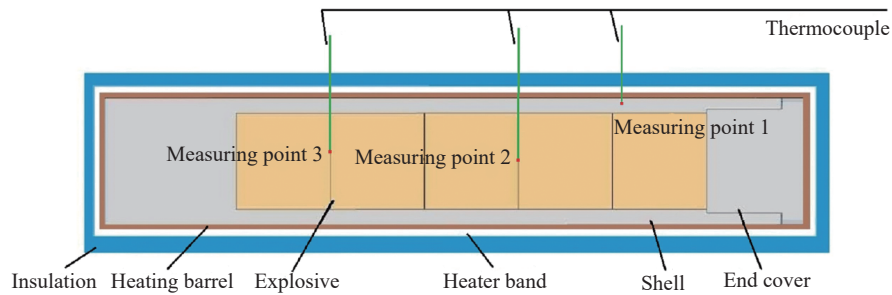


图 1 烤燃弹结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of cook-off bomb

1.2 试验结果

试验后回收的烤燃弹残骸如图 2^[14] 所示。在 0.1 °C/min 的升温速率下, 烤燃弹响应后, 其端盖螺纹被剪切, 壳体沿弹轴方向撕开了一道缺口, 如图 2(a) 所示, 现场未找到残留药粉, 结合文献 [13] 判断其响应等级为爆燃反应; 在 1.0 °C/min 的升温速率下, 烤燃弹响应后, 其壳体无明显破坏, 弹轴中间区域发生轻微变形, 外径从 33.1 mm 膨胀至 33.9 mm, 有部分药粉残留, 如图 2(b) 所示, 结合文献 [13] 判断响应等级为燃烧反应。

2 种不同升温速率下, 炸药各测点的温度-时间曲线如图 3 所示, 烤燃弹点火时刻及 3 个监测点的温度如表 1 所示。



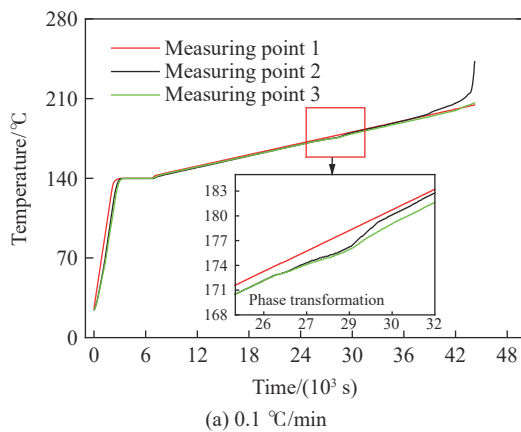
(a) 0.1 °C/min



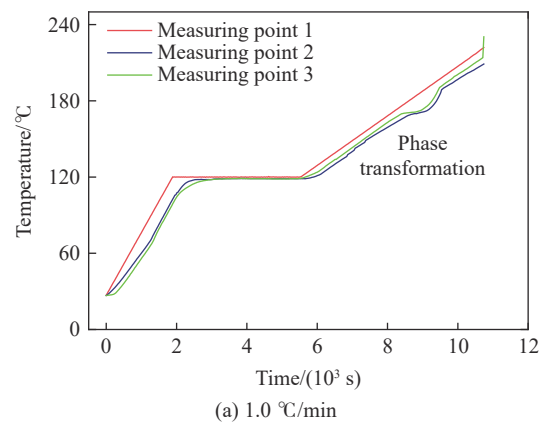
(b) 1.0 °C/min

图 2 慢速烤燃试验残骸照片^[14]

Fig. 2 Scrap photographs for slow cook-off test^[14]



(a) 0.1 °C/min



(a) 1.0 °C/min

图 3 不同升温速率下炸药各测点温度-时间曲线

Fig. 3 Temperature-time curves of explosives at various monitoring points under different heating rates

由图 3(a) 可知, 在 0.1 °C/min 的升温速率下, HMX 在 171 °C 左右发生晶型相变, 在 198 °C 左右, 药柱中心监测点 2 的温度开始发生明显的偏移。随着热积聚的进一步增加, 炸药发生点火, 监测得到的最高温度在监测点 2。图 3(b) 可知, 在 1.0 °C/min 的升温速率下, HMX 在 171 °C 左右发生晶型相变, 且温度-时间曲线的相变平台比较明显。2 种升温速率下, 监测点 1 壳体外壁的温度 T_1 在点火前一直高于药柱内部的温度, 点火后热反应急剧加快, 炸药内部温度迅速上升, 并超越外壁温度, 直至发生响应, 响应时刻监测得到的最高温度在监测点 3。

由表 1 可知, 2 种升温速率下的点火时间、点火时刻的最高温度以及点火点位置都不相同。在 0.1 °C/min 的升温速率下, 点火时刻的最高温度位于靠近药柱中心的监测点 2。而在 1.0 °C/min 的升温速率下, 点火时刻的最高温度位于靠近壳体封闭端的监测点 3, 且点火温度高于 0.1 °C/min 升温速率下的点火温度。再次表明, 升温速率降低, 弹药发生点火的温度降低。

2 数值模拟

2.1 HMX 基含铝压装炸药的烤燃模型

本文中 HMX 基含铝压装炸药的热分解计算模型依据 UCM^[12], 并考虑铝粉的反应。将该模型用 C 语言编写为 UDF 程序, 导入 FLUENT 软件以模拟弹药的慢速烤燃过程。炸药的热分解计算模型由四步化学反应组成, 分别为干燥反应^[15]、凝聚相主导反应、气相主导反应和铝粉的氧化反应^[16]。干燥反应中吸附水在产生初始压力过程中占次要地位, 但是对整个密封系统中的压力却有重要影响^[15]。凝聚相主导反应与压力无关, 气相主导反应和铝粉的氧化反应与压力相关。本文中, 采用全氧化法^[16]对铝粉受热反应进行分析, 则 HMX 基含铝压装炸药的干燥反应为:



凝聚相主导反应为:



气相主导反应为:



式中: $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$ 为炸药中吸附的水分; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为气态水; HMX 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$; Carbon 为碳; $\text{Gas}_{\text{x}1}$ 为气体产物, $10\text{Gas}_{\text{x}1} = 4\text{N}_2(\text{g}) + 3.6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2.2\text{CO}_2(\text{g}) + 0.2\text{CH}_4(\text{g})$ 。

铝粉的氧化反应为:



式中: $\text{Gas}_{\text{x}2}$ 为气体产物, $8\text{Gas}_{\text{x}2} = 4\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{N}_2(\text{g})$ 。

由反应 (1)~(3), 可以将 HMX 炸药的反应速率方程表示为:

$$r_1 = A_1 T^{m_1} \exp\left(\frac{-E_1 + \zeta_1 \sigma_1}{RT}\right) c_{\text{H}_2\text{O}(\text{a})} \quad (5)$$

$$r_2 = A_2 \lambda_2 T^{m_2} \exp\left(\frac{-E_2 + \zeta_2 \sigma_2}{RT}\right) c_{\text{HMX}} \quad (6)$$

$$r_3 = A_3 \lambda_3 T^{m_3} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{n_3} \exp\left(\frac{-E_3 + \zeta_3 \sigma_3}{RT}\right) c_{\text{HMX}} \quad (7)$$

铝粉的反应速率方程为:

$$r_4 = A_4 T^{m_4} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{n_4} \exp\left(\frac{-E_4 + \zeta_4 \sigma_4}{RT}\right) c_{\text{HMX}} c_{\text{Al}} \quad (8)$$

式中: r_i 为反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; A_i 为指前因子, s^{-1} ; λ_i 为液化加速度; T 为温度, K ; m_i 为反应的位阻因子; n_i 为压力指数; E_i 为活化能, J/mol ; $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{a})}$ 为炸药中吸附水分的初始浓度, c_{HMX} 为 HMX 的浓度, c_{Al} 为铝的浓度, mol/m^3 ; $\rho_{\text{b},0}$ 为炸药的初始密度, kg/m^3 ; ζ_i 为正态分布函数的反函数, $\zeta_1 = \text{norminv}(c_{\text{H}_2\text{O}(\text{a})}/(w_{\text{H}_2\text{O}(\text{a})}\rho_{\text{b},0}/M_{\text{H}_2\text{O}(\text{a})}))$,

表 1 点火时刻及点火时刻不同测点的温度

Table 1 Ignition moments as well as temperatures of different measuring points at ignition moments

升温速率/(°C·min ⁻¹)	点火时刻/s	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$
0.1	43920	203.9	220.2	205.3
1.0	10740	209.0	221.9	230.4

注: T_1 、 T_2 和 T_3 分别为点火时刻测点1~3的温度。

$\zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4 = \text{norminv}(c_{\text{HMX}}/(w_{\text{HMX}}\rho_{\text{b},0}/M_{\text{HMX}}))$; σ_i 为分布参数, J/mol; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; $c_{\text{H}_2\text{O(a)}} = w_{\text{H}_2\text{O(a)}}\rho_{\text{b},0}/M_{\text{H}_2\text{O(a)}}$, $c_{\text{HMX}} = w_{\text{HMX}}\rho_{\text{b},0}/M_{\text{HMX}}$, $c_{\text{Al}} = w_{\text{Al}}\rho_{\text{b},0}/M_{\text{Al}}$; $\rho_{\text{b},0} = 1790 \text{ kg}/\text{m}^3$; p 为压力(表压), MPa, 初始时刻为零; $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ 为绝对压力; 式(5)~(7) 相关参数由文献 [12] 得到: $A_1 = A_2 = A_3 = e^{35} \text{ s}^{-1}$; $\lambda_2 = \lambda_3 = 1+4.5(1+\tanh((T-530)/2))$; $m_1=0, m_2=-0.6, m_3=-0.7; n_3=0.6; E_1=212\,007 \text{ J}/\text{mol}, E_2=158\,798 \text{ J}/\text{mol}, E_3=158\,798 \text{ J}/\text{mol}; \sigma_1 = 20\,785 \text{ J}/\text{mol}, \sigma_2 = \sigma_3 = -8\,314 \text{ J}/\text{mol}$ 。 $w_{\text{H}_2\text{O(a)}} = 0.005$ 为水分初始质量分数, $w_{\text{HMX}} = 0.58(1-w_{\text{H}_2\text{O(a)}})$ 为炸药中 HMX 的质量分数, $w_{\text{Al}} = 0.35$ 为铝的初始质量分数; $M_{\text{H}_2\text{O(a)}}=18\times 10^{-3} \text{ kg}/\text{mol}$ 为水的摩尔质量, $M_{\text{HMX}} = 296.2\times 10^{-3} \text{ kg}/\text{mol}$ 为 HMX 的摩尔质量, $M_{\text{Al}} = 27\times 10^{-3} \text{ kg}/\text{mol}$ 为铝的摩尔质量。式(8) 中 $E_4=201\,864 \text{ J}/\text{mol}$ [16], $A_4 = e^{35} \text{ s}^{-1}, m_4 = 0, n_4=2, \sigma_4 = -11\,640 \text{ J}/\text{mol}$ 。

在慢烤过程中, 当温度达到 444 K 左右时, HMX 会发生晶型转变, 由性能较稳定的 β -HMX 转变为 δ -HMX, 转变过程中要吸收大量的热。Henson 等 [17] 使用了一个复杂的动力学方法, 用四步反应对 HMX 的相变过程进行描述。对于 HMX 的相变吸热过程, 本文中采用等效比热容法 [18] 对相变过程的潜热进行处理, 等效比热容等于 HMX 实际的比热容加上由相变潜热引起的比热容增量。Hobbs 等 [19] 采用有效电容法得到了 HMX 由 β 相转变为 δ 相而引起的热量变化, 以 β 相向 δ 相的转变温度 (444 ± 3) K 为中心将潜热进行正态分布, 441 K 时相变潜热为 $1\,550 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 444 K 时相变潜热为 $12\,560 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 447 K 时相变潜热为 $1\,570 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

因 HMX 基含铝压装炸药在慢烤过程中一直呈固体状态, 为方便计算, 作以下假设: (1) 炸药和壳体材料均为各向同性; (2) 炸药的自热反应可用 Arrhenius 方程描述。

基于以上假设, 炸药的传热过程可以用以下能量输运方程 [12] 进行表示:

$$\rho_{\text{b}}c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \sum_{i=1,3,4} r_i h_i (M_{\text{H}_2\text{O(a)}} + M_{\text{HMX}} + M_{\text{Al}}) \quad (9)$$

式中: ρ_{b} 为炸药的体积密度, kg/m^3 ; c_p 为炸药的比定压热容, 在低于 250 K 时为 $919 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 高于 700 K 时为 $2\,406 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 在 250~700 K 的范围内由线性插值得到; t 为时间, s; κ 为热导率, 在低于 441 K 时为 $0.33 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 高于 447 K 时为 $0.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 441~447 K 范围内由线性插值得到; h_i 为反应热, $h_1 = 44 \text{ kJ}/\text{mol}, h_2 = h_3 = -250 \text{ kJ}/\text{mol}, h_4 = -4\,540 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

由自热反应速率方程, 得到各组分浓度随时间变化的微分方程为:

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O(a)}}}{dt} = -r_1 \quad (10)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O(g)}}}{dt} = r_1 \quad (11)$$

$$\frac{dc_{\text{HMX}}}{dt} = -(r_2 + r_3 + r_4) \quad (12)$$

$$\frac{dc_{\text{Gas}_1}}{dt} = 10(r_2 + r_3) \quad (13)$$

$$\frac{dc_{\text{carbon}}}{dt} = 1.6(r_2 + r_3) + 4r_4 \quad (14)$$

$$\frac{dc_{\text{Al}}}{dt} = -5.33r_4 \quad (15)$$

$$\frac{dc_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{dt} = 2.67r_4 \quad (16)$$

$$\frac{dc_{\text{Gas}_2}}{dt} = 8r_4 \quad (17)$$

假设压力只是时间的函数, 即 $p(x, y, z, t)=p(t)$, 则用于计算热力学压力的辅助方程式为:

$$p = \frac{nRT_{\text{ave}}}{V_{\text{g}}} \quad (18)$$

气体摩尔量为:

$$n = \int_V (c_{\text{H}_2\text{O(a)}} + c_{\text{Gas}_1} + c_{\text{Gas}_2}) dV \quad (19)$$

气体温度为:

$$T_{\text{ave}} = \frac{\int_V \rho_b c_p T dV}{\int_V \rho_b c_p dV} \quad (20)$$

气体体积为:

$$V_g = \int_V \left(1 - \frac{S_f \rho_{b,0}}{\rho_c} \right) dV \quad (21)$$

炸药的密度为:

$$\rho_c = \frac{\rho_{c,0}}{1 + \beta_V (T - T_0)} \quad (22)$$

式中: c_{Gas_1} 为 HMX 热分解反应后气体产物的浓度, c_{Gas_2} 为铝氧化反应气体产物的浓度, mol/m^3 ; $\rho_{c,0}$ 为炸药的初始密度, $\rho_{c,0} = 1860 \text{ kg/m}^3$; β_V 为体积热膨胀系数, $\beta_V = 1.31 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; T_0 为初始温度, K 。

反应后固体体积分数为:

$$S_f = \frac{M_{\text{HMX}} c_{\text{HMX}} + M_{\text{Al}} c_{\text{Al}} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3} c_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{carbon}} c_{\text{carbon}}}{\rho_{b,0}} \quad (23)$$

式中: $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为氧化铝的摩尔质量, $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ g/mol}$; M_{carbon} 为碳的摩尔质量, $M_{\text{carbon}} = 12 \text{ g/mol}$; $c_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为氧化铝的浓度, 初始为零; c_{carbon} 为碳的浓度, 初始为零。

2.2 网格模型计算

基于烤燃试验弹体, 建立物理模型。由于烤燃弹体为轴对称结构, 采用 1/2 模型进行计算, 网格划分为六面体网格, 网格模型如图 4 所示。壳体内壁与药柱外壁采用耦合接触, 参考试验监测点位置, 在烤燃弹模型中设置温度监测点。为了确保烤燃模型具有网格无关性, 在 $1.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率下, 采用 3 种网格尺寸的模型进行了计算, 其计算结果如表 2 所示。由表 2 可知, 采用网格尺寸为 0.3、0.4 和 0.5 mm 的模型所计算的点火时刻外壁温度的相对误差小于 0.2%, 点火时刻内部压力的相对误差小于 3%。在 3 种网格尺寸下, 计算结果基本一致。因此, 为节约计算时间, 采用网格尺寸为 0.5 mm 的网格模型进行计算。

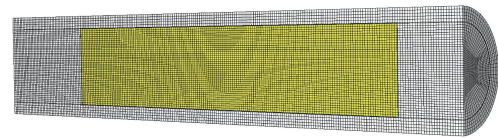


图 4 网格模型

Fig. 4 Grid model

表 2 不同网格尺寸模型的数值计算结果

Table 2 Numerically-calculated results by the models with different grid sizes

网格尺寸/mm	网格数量	外壁温度/ $^\circ\text{C}$	内部压力/MPa
0.3	2 806 242	215.26	10.65
0.4	1 196 698	215.27	10.96
0.5	734 650	214.93	11.26

2.3 结果与分析

2.3.1 模拟与试验结果对比

采用上述烤燃模型分别对 0.1 和 $1.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率下的点火时间及点火时刻测点的温度进行了计算, 并与试验结果进行了对比, 如表 3 所示。

由表 3 可见, 在 0.1 和 $1.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率下, 点火时间计算结果与试验结果的相对误差的绝对值分别为 4.14% 和 3.91%, 各测点点火时刻温度计算结果与试验结果的最大相对误差绝对值分别为 3.92% 和 2.84%, 计算结果与试验值吻合较好。这表明, 参数选取合理, 建立的模型可信。

表 3 2 种升温速率下点火时间及监测点温度计算值与试验值的对比

Table 3 Comparison of calculated and experimental values of ignition time and temperature at monitoring points under two different heating rates

升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	点火时间			T_1			T_2			T_3		
	试验值/s	计算值/s	误差/%	试验值/ $^{\circ}\text{C}$	计算值/ $^{\circ}\text{C}$	误差/%	试验值/ $^{\circ}\text{C}$	计算值/ $^{\circ}\text{C}$	误差/%	试验值/ $^{\circ}\text{C}$	计算值/ $^{\circ}\text{C}$	误差/%
0.1	43 920	42 100	4.14	203.9	200.39	1.72	220.2	218.97	0.56	205.3	213.34	-3.92
1.0	10 740	11 160	-3.91	209.0	214.93	-2.84	221.9	227.26	-2.42	230.4	228.40	0.87

2 种升温速率下测点温度历程曲线和弹体内压历程曲线计算结果如图 5 所示。由图 5 可见, 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下测点 2 和 1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下测点 3 的温度历程计算曲线与试验曲线吻合较好。

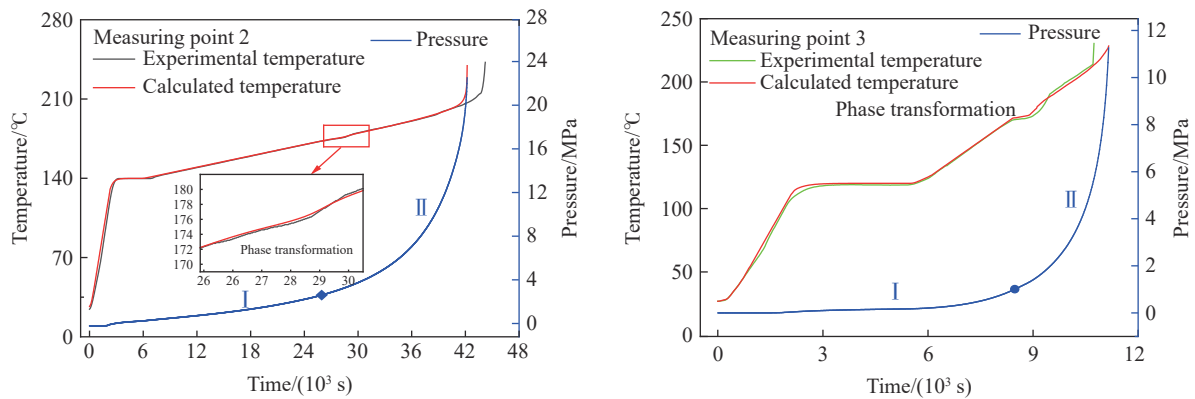


图 5 不同升温速率下监测点温度及弹体内部压力曲线

Fig. 5 Curves of monitoring-point temperature and internal pressure of the bomb at different heating rates

HMX 由 β 相转变为 δ 相后稳定性降低, 其能垒也相应降低, 而随着温度的持续上升, 有效碰撞分子增加, 能够突破能垒的分子也增多。Dickson 等^[10] 和 Tarver 等^[20] 将 HMX 晶型转变的开始作为其热分解的起始点, 对 HMX 在慢烤过程中的分解进行了研究。压力影响气相反应速率, 进而影响自热反应进程, 本文将炸药相变前的热分解作为缓慢分解阶段, 而将相变开始到点火时刻的热分解认为是快速分解阶段。此外, Bao 等^[21] 根据升压速率的不同, 使用最大升压速率和平均升压速率对容器内爆炸性气体非线性压力增长进行了描述, 韦世豪等^[22] 采用平均升压速率衡量不同容器内油气爆炸升压速率, 获得了较好的效果。为便于分析, 本文中也将采用平均升压速率对慢速烤燃进程中的压力增长快慢进行描述。

进一步, 根据 HMX 基含铝压装炸药烤燃过程中的缓慢分解和快速分解, 本文中采用平均升压速率对压力变化的 2 个阶段进行描述, 分别使用 I 和 II 表示。由图 5(a) 可见, 在 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下, 第 I 升压阶段为反应开始到 25 980 s, 温度和反应速率随时间增长较缓慢, 此阶段压力的升高也相对缓慢, 平均升压速率为 1.085×10^{-4} MPa/s, 最终压力为 2.82 MPa; 第 II 升压阶段为 25 980~42 100 s, 即相变开始点到炸药点火时刻, 该阶段升压速率有所增加, 平均升压速率为 1.12×10^{-3} MPa/s, 第 II 阶段平均升压速率为第 I 阶段的 10.33 倍, 烤燃弹发生点火时的压力为 20.89 MPa。压力-时间拟合曲线为:

$$p = 0.7121 + 0.03757 \exp\left(\frac{t}{6881.51}\right) \quad R^2 = 0.985 \quad (24)$$

式中: 压力 p 的单位为 MPa, 时间 t 的单位为 s。

同理, 由图 5(b) 可见, 在 1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下, 第 I 升压阶段为反应开始到 8 480 s, 温度和反应速率随时间升高较慢, 此阶段压力的升高也同样缓慢, 平均升压速率约为 1.19×10^{-4} MPa/s, 最终压力为 1.01 MPa; 第 II 升压阶段为 8 480~11 160 s, 该阶段内压力随温度和反应速率的变化迅速升高, 平均升压速率为 3.82×10^{-3} MPa/s, 为第 I 阶段的 32.10 倍, 最终烤燃弹发生点火时的压力为 11.26 MPa。压力-时间拟合曲线为:

$$p = 0.1386 + 1.2197 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{t}{993.662}\right) \quad R^2 = 0.988 \quad (25)$$

式中: 压力 p 的单位为 MPa, 时间 t 的单位为 s。

2.3.2 反应速率和气体产物的变化

在慢烤过程中, 升温速率不同, 烤燃弹受热不同, 从而导致其反应速率、气体产物的质量和弹体内压不同。联立式 (6)~(8) 计算得到了 0.1 和 1.0 °C/min 升温速率下 HMX 的反应速率随时间的变化曲线, 如图 6 所示。由式 (19) 计算可得到气体物质的量随时间的变化曲线, 如图 7 所示。

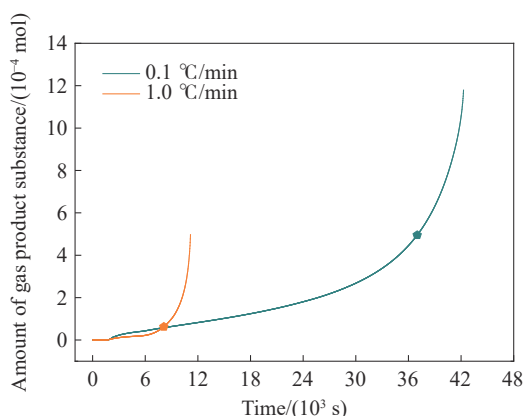


图 6 气体产物物质的量-时间曲线

Fig. 6 Amount of gas substance-time curves

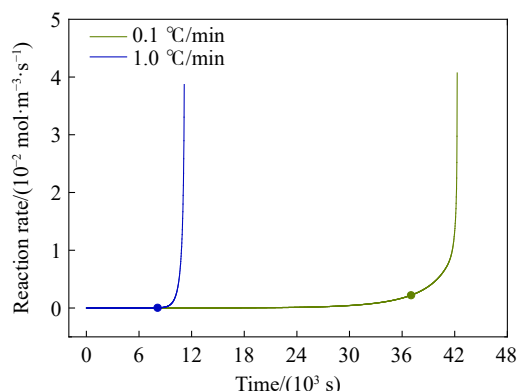


图 7 HMX 的反应速率-时间曲线

Fig. 7 Reaction rate-time curves of HMX

由图 6 可见, 在 0.1 和 1 °C/min 升温速率下, 气体产物物质的量随时间变化趋势都呈现前期增速缓慢、后期快速增加的趋势。其中, 升温速率为 1.0 °C/min 时, 在 7980 s 左右, 气体产物开始迅速增加, 最终, 点火时刻气体产物物质的量为 4.97×10^{-4} mol。而 0.1 °C/min 的升温速率下, 在 37040 s 左右, 气体产物增加较快, 点火时刻气体产物物质的量达到 1.09×10^{-3} mol, 且该升温速率下, 烤燃时间为 37040 s 时, 其气体产物物质的量已经等于 1.0 °C/min 下的, 随着时间的累积, 该升温速率下气体产物物质的量进一步增多, 到点火时刻已经达到 1.0 °C/min 升温工况下的 2.38 倍。

由图 7 可知, 0.1 和 1.0 °C/min 升温速率下, HMX 在初始阶段, 热分解的反应速率都较低。当升温速率为 1.0 °C/min 时, HMX 的反应速率在 7980 s 开始发生明显变化, 最终点火时刻达到 $0.0387 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; 而升温速率为 0.1 °C/min 时, HMX 的反应速率在 37040 s 后开始明显提高, 最终反应速率达到 $0.0407 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$, 比 1.0 °C/min 升温速率下的反应速率更高。由反应速率方程可知, 温度越高, 反应速率越高。但在接近点火时刻, 1.0 °C/min 升温速率下的反应速率较 0.1 °C/min 升温速率下的反应速率更低。这是由于, 本文中所采用的反应速率方程与压力和温度均相关。接近点火时刻, 0.1 °C/min 升温速率下的压力远高于 1.0 °C/min 升温速率下的压力, 促进了反应速率的提高, 继而在最终时刻 0.1 °C/min 升温速率下的反应速率高于 1.0 °C/min 升温速率下的反应速率。

由反应进度计算公式^[23] 计算得到 0.1 °C/min 升温速率下 HMX 的化学反应进度为 2.60×10^{-4} mol, 1.0 °C/min 升温速率下的反应进度为 8.21×10^{-5} mol。由此可知, HMX 在 0.1 °C/min 升温速率下的反应进度是其在 1.0 °C/min 升温速率下反应进度的 3.17 倍左右。这说明, 点火时刻, 在 0.1 °C/min 的升温速率下 HMX 的反应量更多。

2.3.3 点火位置

点火位置是烤燃过程中的重要参量。以端盖处为零点、弹体中轴线为 X 轴, 建立坐标系, 对 0.1 和 1.0 °C/min 升温速率下烤燃弹点火时刻的温度分布进行数值计算, 如图 8 所示。点火时刻烤燃弹中轴线位置-温度计算曲线如图 9 所示。从图 9 可见, 在升温速率为 0.1 °C/min 的工况下, 点火位置位于烤燃弹中轴线上距壳体端盖 89.1 mm 处, 该点温度为 219.07 °C。而升温速率为 1.0 °C/min 时, 计算得到的点火

位置位于烤燃弹中轴线距壳体端盖 130.9 mm 处, 该点的温度为 231.02 °C。可见, 升温速率不同, 点火位置也不同。

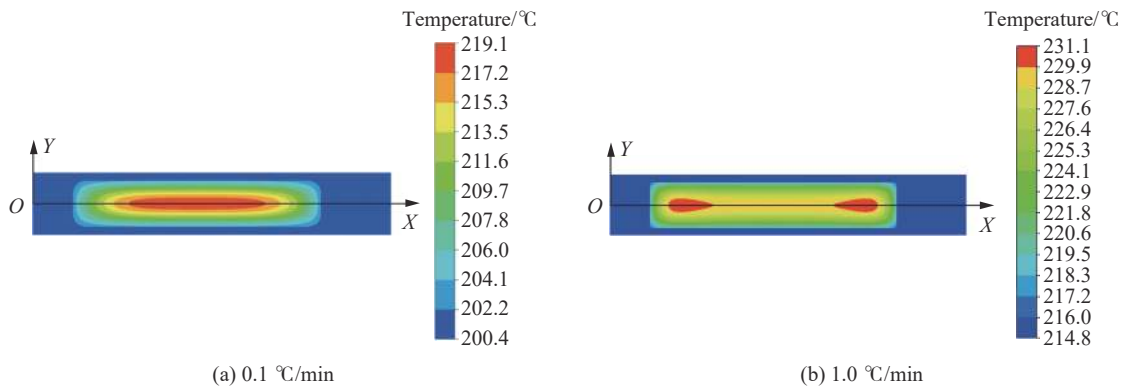


图 8 不同升温速率下点火时刻温度梯度示意图

Fig. 8 Temperature gradient diagram of ignition moment at different heating rates

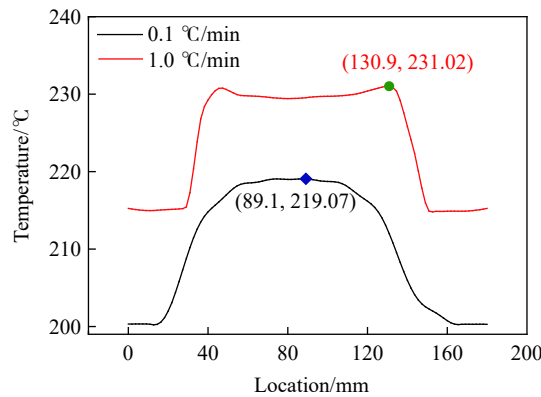


图 9 点火时刻烤燃弹体中轴线上的温度分布

Fig. 9 Temperature distribution on the central axis of the cook-off bomb at ignition moment

2.3.4 热刺激强度对点火温度和压力的影响

为了研究热刺激强度对 HMX 基含铝压装炸药在慢烤条件下温度和压力的影响, 对以下工况点火时刻的温度和压力进行数值计算: 首先以 3.0 °C/min 升温至 120 °C, 并保温 1 h, 然后分别以 0.055、0.1、0.2、0.3、0.5 和 1.0 °C/min 的升温速率进行加热。计算结果如图 10 所示, 可以看出, 随着升温速率 H 的增大, 炸药点火时刻的温度呈现对数上升, 而压力呈指数下降。点火温度-升温速率拟合曲线和压力-升温速率拟合曲线分别为:

$$T = 228.07 + 4.912 \ln(H - 0.016) \quad R^2 = 0.984 \quad (26)$$

$$p = 6.379 \left[\exp\left(-\frac{H}{0.159}\right) + \exp\left(-\frac{H}{0.177}\right) + \exp\left(-\frac{H}{0.194}\right) \right] + 11.194 \quad R^2 = 0.987 \quad (27)$$

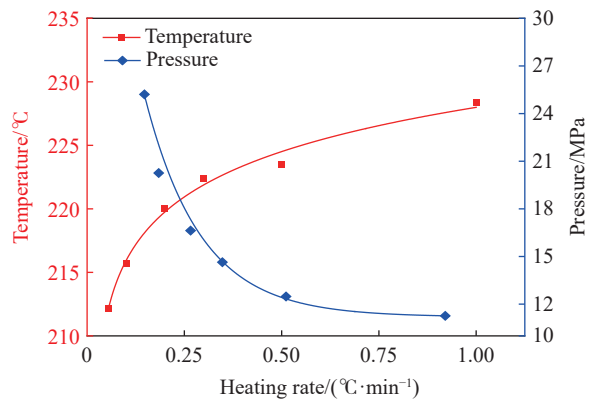


图 10 不同热刺激强度下烤燃弹点火时刻的温度及内部压力曲线

Fig. 10 Temperature and internal pressure curves of the cook-off bomb at ignition moment under different thermal stimulation intensities

式中: 温度 T 的单位为 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 H 的单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 压力 p 的单位为 MPa 。

热刺激强度为 0.055、0.1、0.2、0.3 和 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 长径比为 5 : 1 的烤燃弹的点火位置始终位于药柱中心, 而热积聚所形成的点火区域在药柱中心呈杆条状对称分布, 如图 11 所示。热刺激强度提高至 1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 炸药在两端出现热积聚, 随着热积聚的增加, 在端部位置形成点火区域, 最终发生点火。

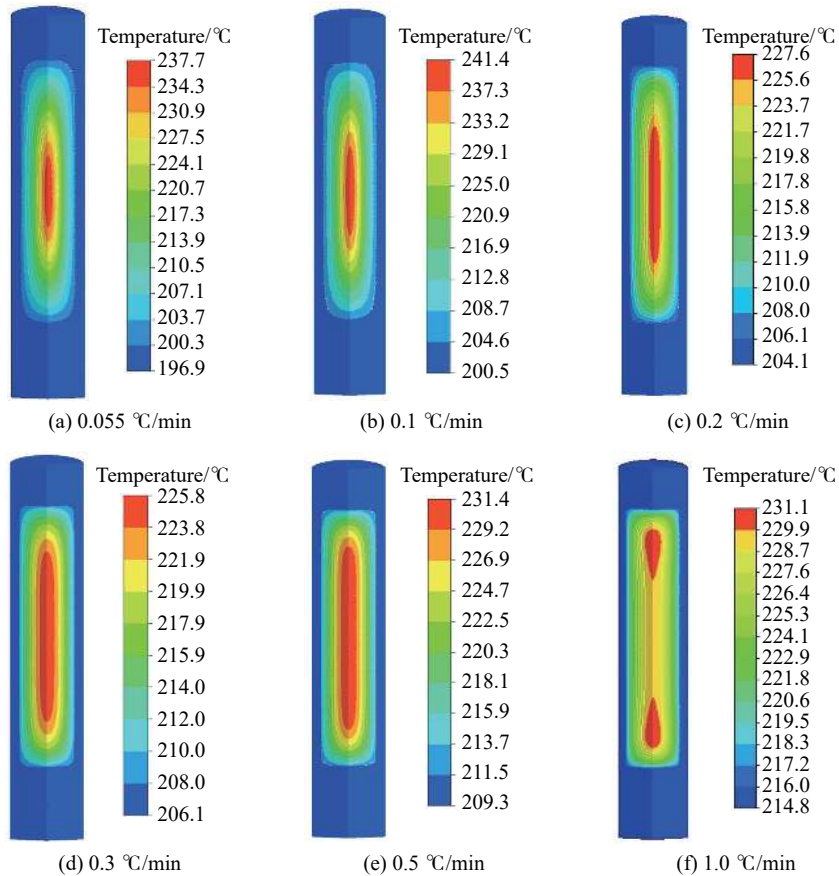


图 11 不同热刺激强度下烤燃弹点火时刻的温度分布

Fig. 11 Temperature distribution in the cook-off bomb at ignition moment under different thermal stimulation intensities

2.3.5 不同热刺激强度下烤燃弹的反应进度

对于以 3.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h, 再分别以 0.055、0.1、0.2、0.3、0.5 和 1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温的工况, 由反应进度计算公式^[23] 计算了 HMX 基含铝压装炸药的反应进度, 得到了反应进度随热刺激强度的变化曲线, 如图 12 所示。由图 12 可见, 随着热刺激强度的提高, HMX 基含铝压装炸药的反应进度呈指数降低。反应进度-升温速率拟合曲线为:

$$\xi = 1.256 \times 10^{-4} \left[\exp\left(-\frac{H}{0.177}\right) + \exp\left(-\frac{H}{0.197}\right) + \exp\left(-\frac{H}{0.217}\right) \right] + 7.97 \times 10^{-5} \quad R^2 = 0.969 \quad (28)$$

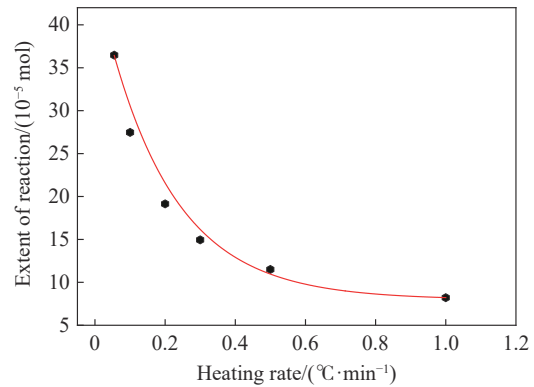


图 12 不同热刺激强度下烤燃弹反应进度曲线

Fig. 12 Extents of reaction of the cook-off bomb under different thermal stimulation intensities

式中:反应进度 ξ 的单位为 mol,升温速率 H 的单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

升温速率为 $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,烤燃弹的反应进度最小,为 $8.21\times 10^{-5}\text{ mol}$ 。而升温速率为 $0.055\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,反应进度最大,为 $3.647\times 10^{-4}\text{ mol}$,约为 $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下反应进度的 4.44 倍。这说明,随着热刺激强度的提高,炸药的反应量呈减小趋势。因此,点火时刻弹体内部生成的气体量更少,压力也更低。

3 结 论

针对长径比为 5 : 1 的 HMX 基含铝压装炸药,开展了不同升温速率下的慢速烤燃试验,并依据 UCM 建立了 HMX 基含铝压装炸药的四步化学反应动力学模型,进行了慢烤数值模拟,得到的主要结论如下。

(1) 升温速率是影响慢烤响应烈度的重要因素。升温速率分别为 0.1 和 $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的试验结果表明,升温速率越快,响应烈度越低。本试验中, $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率的响应烈度为爆燃反应, $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率的响应烈度为燃烧反应。

(2) 在确定的升温速率下,壳体内部压力随慢烤时间推移呈指数上升趋势;随着升温速率的增大,点火时刻的壳体内部压力和反应进度呈指数下降趋势。

参考文献:

- [1] 曾稼,智小琦,于永利,等.热刺激强度对 DNAN 基熔铸炸药烤燃响应特性的影响 [J]. *火炸药学报*, 2018, 41(2): 131–136. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2018.02.005.
ZENG J, ZHI X Q, YU Y L, et al. Effect of thermal stimulation intensity on cook-off response characteristics of DNAN based casting explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(2): 131–136. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2018.02.005.
- [2] 李凌峰,韩秀凤,沈飞,等.典型约束环境下 HMX 基温压炸药内爆释能特性 [J]. *火工品*, 2022(2): 48–53. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.02.011.
LI L F, HAN X F, SHEN F, et al. Internal explosion energy release characteristics of HMX-based thermos-baric explosive in typical confined environment [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2022(2): 48–53. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.02.011.
- [3] 智小琦,胡双启,李娟娟,等.不同约束条件下钝化 RDX 的烤燃响应特性 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(3): 22–24, 34. DOI: 10.3969/j.issn.1007-7812.2009.03.007.
ZHI X Q, HU S Q, LI J J, et al. Cook-off response characteristics of desensitizing RDX explosive under different restriction conditions [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(3): 22–24, 34. DOI: 10.3969/j.issn.1007-7812.2009.03.007.
- [4] 董泽霖,屈可朋,胡雪垚,等.约束方式和强度对 HMX 基压装含铝炸药慢烤响应特性的影响 [J]. *火炸药学报*, 2023, 46(10): 897–904. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.202212010.
DONG Z L, QU K P, HU X Y, et al. Effect of restraint mode and strength on slow cook-off response characteristics of HMX-based pressed aluminized explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2023, 46(10): 897–904. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.202212010.
- [5] 沈飞,王胜强,王辉.不同约束条件下 HMX 基含铝炸药的慢烤响应特性 [J]. *火炸药学报*, 2019, 42(4): 385–390. DOI: 10.14077/7812.2019.04.012.
SHEN F, WANG S Q, WANG H. Slow cook-off response characteristics of HMX-based aluminized explosives under different constraint conditions [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 42(4): 385–390. DOI: 10.14077/7812.2019.04.012.
- [6] 智小琦,胡双启.炸药装药密度对慢速烤燃响应特性的影响 [J]. *爆炸与冲击*, 2013, 33(2): 221–224. DOI: 10.11883/1001-1455(2013)02-0221-04.
ZHI X Q, HU S Q. Influences of charge densities on responses of explosives to slow cook-off [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2013, 33(2): 221–224. DOI: 10.11883/1001-1455(2013)02-0221-04.
- [7] 赵亮.尺寸效应对炸药烤燃响应特性影响的研究 [D].太原:中北大学,2018.
ZHAO L. Research on the effect of size effect on the flaming characteristics of explosives [D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [8] 刘子德,智小琦,王帅,等.几何尺寸对 DNAN 基熔铸炸药慢烤响应特性的影响 [J]. *火炸药学报*, 2019, 42(1): 63–68. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2019.01.010.

- LIU Z D, ZHI X Q, WANG S, et al. Effect of geometric dimensions on slow cook-off response characteristics of DNAN-based melt-casting explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 42(1): 63–68. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2019.01.010.
- [9] 马欣, 陈朗, 鲁峰, 等. 烤燃条件下 HMX/TATB 基混合炸药多步热分解反应计算 [J]. *爆炸与冲击*, 2014, 34(1): 67–74. DOI: 10.11883/1001-1455(2014)01-0067-08.
- MA X, CHEN L, LU F, et al. Calculation on multi-step thermal decomposition of HMX- and TATB-based composite explosives under cook-off conditions [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2014, 34(1): 67–74. DOI: 10.11883/1001-1455(2014)01-0067-08.
- [10] DICKSON P M, ASAY B W, HENSON B F, et al. Measurement of phase change and thermal decomposition kinetics during cookoff of PBX9501 [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2000, 505(1): 837–840.
- [11] PERRY W L, GUNDERSON J A, DICKSON P M. Application of a four-step HMX kinetic model to an impact-induced fraction ignition problems[C]//14th International Detonation Symposium. Coeur d'Alene, Idaho, United States, 2010.
- [12] HOBBS M L, KANESHIGE M J, ERIKSON W W. A universal cookoff model for explosives[C]//50th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT. Karlsruhe, Germany, 2019.
- [13] 范士锋, 董平, 李鑫, 等. 国外海军弹药安全性研究进展 [J]. *火炸药学报*, 2017, 40(2): 101–106. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2017.02.019.
- FAN S F, DONG P, LI X, et al. Research progress in the safety of foreign naval ammunition [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2017, 40(2): 101–106. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2017.02.019.
- [14] 董泽霖, 屈可朋, 胡雪垚, 等. 升温速率对 HMX 基大长径比压装炸药烤燃特性的影响研究 [J]. *火工品*, 2023(4): 56–60. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.04.011.
- DONG Z L, QU K P, HU X Y, et al. Study on the effect of heating rate on the cook-off characteristics of HMX-based pressure charge with large aspect ratio [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2023(4): 56–60. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.04.011.
- [15] 封雪松, 冯晓军, 赵娟, 等. 铝粉含量和粒度对 HMX 基炸药空爆性能的影响 [J]. *爆破器材*, 2018, 47(4): 10–15. DOI: 10.3969/j.issn.1001-8352.2018.04.002.
- FENG X S, FENG X J, ZHAO J, et al. Effect of content and particle size of aluminum powder on the air blast property of HMX-based explosive [J]. *Explosive Materials*, 2018, 47(4): 10–15. DOI: 10.3969/j.issn.1001-8352.2018.04.002.
- [16] HOBBS M L, KANESHIGE M J. Ignition experiments and models of a plastic bonded explosive (PBX 9502) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(12): 124203. DOI: 10.1063/1.4869351.
- [17] HENSON B F, SMILOWITZ L, ASAY B W, et al. The β - δ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine: thermodynamics [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(8): 3780–3788. DOI: 10.1063/1.1495398.
- [18] 周建兴, 刘瑞祥, 陈立亮, 等. 凝固过程数值模拟中的潜热处理方法 [J]. *铸造*, 2001, 50(7): 404–407. DOI: 10.3321/j.issn:1001-4977.2001.07.010.
- ZHOU J X, LIU R X, CHEN L L, et al. The approaches of latent heat treatment [J]. *Foundry*, 2001, 50(7): 404–407. DOI: 10.3321/j.issn:1001-4977.2001.07.010.
- [19] HOBBS M L, KANESHIGE M J, ERIKSON W W. Modeling the measured effect of a nitroplasticizer (BDNPA/F) on cookoff of a plastic bonded explosive (PBX 9501) [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 173: 132–150. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.08.014.
- [20] TARVER C M, TRAN T D. Thermal decomposition models for HMX-based plastic bonded explosives [J]. *Combustion and Flame*, 2004, 137(1/2): 50–62. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.01.002.
- [21] BAO Q, FANG Q, ZHANG Y D, et al. Effects of gas concentration and venting pressure on overpressure transients during vented explosion of methane-air mixtures [J]. *Fuel*, 2016, 175: 40–48. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.084.
- [22] 韦世豪, 杜扬, 王世茂, 等. 不同形状受限空间内油气爆燃特性的实验研究 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2017, 13(5): 41–47. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2017.05.007.
- WEI S H, DU Y, WANG S M, et al. Experimental study on deflagration characteristics of gasoline-air mixture in confined space with different shapes [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2017, 13(5): 41–47. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2017.05.007.
- [23] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(上) [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 99–103.

(责任编辑 张凌云)