从数量级分析看含能材料的 临界热能密度[。]

张泰华 丁雁生 陈 力

(中国科学院力学研究所非线性连续介质力学开放研究实验室 北京 100080)

摘要 从能量角度用数量级估计的方法分析数种重要的感度试验数据,提出临界热能密度的 概念。对几种公认的冲击作用下热点形成机理,估计其吸收的热能密度能否达到临界值。从化学 分解动力学的角度分析临界热能密度的本质。初步认为临界热能密度可能是含能材料引发的本 征参量。

关键词 含能材料 感度 引发 临界热能密度 中图法分类号 TQ564.3

1 引 言

长期以来,人们在研究各种外界刺激作用对含能材料引发的影响时,建立了相应的感度试验。它解决了一些安全性和可靠性的工程问题,但并不尽如人意^[1]。在测定感度的高低时,通常以典型的外界刺激量来表示,如药球试验、爆发点试验的环境温度,撞击试验、摩擦试验中的临界落高,隔板试验中的隔板厚度,飞片试验中的冲击压力和脉宽,激光试验中的激光能量等。 用典型的外界刺激量描述感度的高低,从工程角度来看,比较简单,易于操作。然而,这无法真正反映受试含能材料吸收多少能量。含能材料对不同形式的外界刺激表现出选择性,所以感度不是其特征参量,而是对环境的一种反映^[2],各种感度之间无当量关系。

大量试验表明,含能材料的感度不仅取决于外界刺激形式,而且和它的物理性质(热容量、 导热率等)、化学性质(化学结构、活化能等)、装药条件和物理状态等有密切关系,这些性质对 含能材料吸收能量和引发化学反应有重要影响。含能材料的感度试验是从宏观物理角度出 发,研究引发难易程度的一种工程方法。感度在相当程度上取决于物理因素(外界刺激形式、 装药的物理性质、状态、装药条件等)——能量的吸收。我们着重从含能材料吸收能量的角度 出发,用新的概念重新分析典型感度试验数据。主要目的在于尝试寻找反映含能材料引发的 特征参量,分析其物理、化学本质,研究各种感度的内在联系,探讨引发机理。这些问题对含能 材料的安全性和可靠性研究都具有极其重要的意义。

2 引发时热能密度的数量级估计

热、机械、激波、光、化学、射线等作用都能导致含能材料的引发。虽然作用形式不同,但实 质上可归结为热作用^[3]。这里,我们关注在外界刺激作用下含能材料吸收多少热能。定义热能

 ^{*} 张泰华:男,1966年4月生,博士研究生。
1998-07-17收到原稿,1998-10-20收到修改稿。

密度为含能材料在外界刺激作用下单位质量吸收的热能。下面以目前广泛应用的 TNT、RDX、 B 炸药为例,对常用感度试验的引发热能密度进行数量级估计,并解释一些试验现象。

2.1 热感度试验

2.1.1 药球(ODTX)试验^[4]

把 12.7mm(质量为 2.2g)的含能材料药球置于预热到一定温度 *T* 的击砧表面之间,加密 封限制。电加热击砧,用热电偶反馈控制温度。测量不同的温度 *T* 和引发延滞时间 *t*。设含 能材料的比热容 *c* 为常量,TNT、RDX、B 炸药的比热容分别为 1.51、1.13、1.25kJ/(kg·K),初始 温度 *T*₀ 为 293K,以下相同。热能密度 $e = c(T - T_0) = c T$,试验数据见表 1。

表 1	ODTX试验数据和热能密度的估计
~ -	

Table 1 Data for ODTX tests and estimated results for thermal energy densities

	TNT			RDX			B 炸药	
<i>t</i> / s	<i>T</i> / K	e/ (kJ/g)	<i>t</i> / s	<i>T</i> / K	<i>e</i> / (kJ/g)	t/ s	<i>T</i> / K	<i>e</i> / (kJ/g)
6920	190	0.28	7590	159	0.18	7940	153	0.19
2290	210	0.32	1740	161	0.18	3980	157	0.20
832	230	0.35	759	163	0.18	3970	158	0.20
302	243	0.37	525	171	0.19	3020	160	0.20
115	263	0.40	363	173	0.20	1200	161	0.20
39.8	277	0.42	302	179	0.20	380	170	0.21
15.8	290	0.44	191 〇	181	0.20	251	172	0.21
			120	182	0.21	110	177	0.22
			87.1	186	0.21	50.1	189	0.24
			45.7	198	0.22	25.1	198	0.25
			28.8	207	0.23	16.1	207	0.26
			14.5	214	0.24	12.0	220	0.27

2.1.2 爆发点试验^[5]

把 20mg 的含能材料试样松装在 8 号雷管壳中,然后快速放入温度为 T 的恒温器中。经 过延滞时间 t 后,可观察到引发现象。这时的温度称为爆发点(又称爆燃温度或发火点)。爆 发点是在一定试验条件下,加热含能材料引发所需的最低温度。试验数据见表 2。

表 2	爆发点试验数据和热能密度的估计

	TNT		RDX		B 炸药			
<i>t</i> / s	<i>T</i> / K	e/ (kJ/g)	<i>t</i> / s	<i>T</i> / K	<i>e</i> / (kJ/g)	<i>t</i> / s	<i>T</i> / K	<i>e</i> / (kJ/g)
10	445	0.67	15	215	0.24	10	235	0.29
5	455	0.69	10	220	0.25	5	258	0.32
1	500	0.76	5	240	0.27	1	348	0.44
0.1	550	0.83	1	296	0.33	0.1	506	0.63
			0.1	385	0.44			

Table 2 Data for explosion point tests and estimated results for thermal energy densities

2.1.3 高压热引发试验^[6]

Velicky 设计高压热引发试验。把电阻 *R* = 1 ,直径 *d* = 63.5µm 的铂丝放置于加有类似静 水压力的 B 炸药中。通过放电注入一定的热能,来模拟在一定外界热能作用下的引发,从而 判断配方的抗热点引发能力。

铂丝放出的热量

$$Q = UIt = (U^2/R) t$$

注热时间

 $t = Q \cdot R / U^2 - 4.0 \mu s$

B 炸药的质量
$$m_{\rm B} = 0.75$$
g,密度 $_{\rm B} = 1.69$ g/ cm³,药片直径 $D = 1.27$ cm,则药片厚度

$$h = m_{\rm B}/(B_{\rm B} D^2/4) = 0.35 {\rm cm}$$

B 炸药的热传导系数 = 0.26W/(m·K),注热时间 = 4.0µs,则在铂丝加热时间内,B 炸药中 的散热厚度

$$= \sqrt{/(B_B c_B)} = 0.70 \mu m$$

铂丝的电阻率 =0.105µ m.则铂丝的长度

$$l = S \cdot R = (d^2/4) \cdot (R/) = 3.0 \text{cm}$$

散热厚度内的 B 炸药质量

$$m_{\rm B} = {}_{\rm B} \cdot [(d+2)^2 - d^2] \cdot L/4$$

铂丝的质量

$$m_{\rm Pt} = {}_{\rm Pt} \cdot d^2 \cdot L/4$$

设铂丝和散热厚度内的 B 炸药为同一温度,铂丝 _P = 21.44g/ cm³, c_P = 138J/ (kg·K),则 B 炸药内所获得的热量

$$Q_{\rm B} = Q[c_{\rm B} m_{\rm B}/(c_{\rm B} m_{\rm B} + c_{\rm Pt} m_{\rm Pt})] = 0.03 Q$$

热能密度

试验数据见表3。

$$e = Q_{\rm B}/m_{\rm B}$$

表 3 高压热引发试验数据和热能密度的估计

Table 3 Data for hot ignition test with high pressure and estimate results for

al onergy densities

tiki nki chergy tensitiks								
电压/V	热能/J	阈值压力/ MPa	$t/\mu_{\rm S}$	<i>e</i> / (kJ/g)				
90	0.0288	126.6	4.0	0.13				
110	0.0517	96.6	4.0	0.23				
130	0.0690	83.0	4.0	0.31				
150	0.0950	71.0	4.0	0.42				

2.2 机械感度试验^[7]

Boyle 等人用高压激励器进行摩擦引发敏感性试验,试验装置如图 1。摩擦试样的半径 R= 6.35mm,长 L = 12.7mm。试验时最大压力约 1.0 CPa;最大剪切速度约 80m/s;作用时间基本 一致,约为1.0ms。试验结果见图2.结论是压力和速度强烈影响引发。

由于冲击作用压力远大于含能材料的屈服强度,径向压力等于轴向压力,所以摩擦功

$$W = f \cdot vt/2 = 2 RL \cdot (p/2) \mu vt/2$$

式中:p为最大作用压力,v为冲头的最大速度,t为作用时间, μ 为摩擦系数。平均摩擦力和 平均滑动速度分别取冲头的最大作用压力和最大速度的一半。尼龙-钢的动摩擦系数在 0.3~ 0.5 之间,加润滑剂后在 0.05~0.1 之间^[8]。借鉴尼龙-钢的摩擦数据,考虑 TNT 和 B 炸药的熔





试验数据见表 4。上式反映了压力和速度强烈影响引发的结论,且与试验结果(见图 2)相符,可作为引发判据。这里给出物理意义明确的具体判据表达式,比文献[7]前进一步。

Fig. 2(b) Data for Comp. B sliding

Fig. 2(a) Data for TNT sliding

Table 4 Date for explosive sliding tests and estimated results for thermal energy densities									
炸药	c/ (kJ/ (kg ⋅K))	/ (kg/ m ³)	/ (W/(m·K))		/ ((m ² ·s)/kg)	p∕ G₽a	v/ (m/ s)	e/ (kJ/g)	
TNT B 炸药	1.51 1.25	1600 1690	0.30 0.26	0.06 0.05	5.0 ×10 ⁻⁵ 3.7 ×10 ⁻⁵	0.9 0.8	20 22	0.9 0.7	

表 4 摩擦试验数据和热能密度的估计

2.3 冲击波感度试验

2.3.1 冲击波试验^[3]

冲击波起爆 TNT、RDX 晶体的延滞时间、压力、温度、热能密度,见表 5。

表 5 冲击波试验数据和热能密度的估计

Table 5	Data for shock wave	tests and estimated result	s for thermal	energy densities	
炸药	<i>t</i> / (µs)	p/ MPa	<i>T</i> / K	e/ (kJ/g)	
TNT	0.7	18.0	707	J. 1	
RDX	1.0	17.0	477	0.5	

2.3.2 爆轰波试验[9]

用 ZND 模型估计爆轰前驱激波的热能密度。设反应份额 =0 时,

 $e(p,v,) - e(p_0,v_0) = \frac{p_{\rm H}^2}{2 {}^2_0 D^2} = \frac{(p_{\rm J})^2}{2 {}^2_0 D^2}$

式中: ⁰为初始密度, *D*为爆速, *p*,为 CJ 压力, =0.9为前驱激波压力和热压折算系数。对于一般的凝聚态炸药来说,爆轰波波阵面中的化学反应时间大约在 10⁻⁸ ~ 10⁻⁶ s 之间。对 TNT、RDX、B 炸药三种炸药,化学反应时间都小于 10⁻⁷ s^[10]。这里, 取 $t = 10^{-8}$ s。试验数据见表 6。

表 6 爆轰波试验数据和热能密度的估计

Table 6	Data for	detonation	wa ve	tests and	estimated	results for	thermal	energy	densities
---------	----------	------------	-------	-----------	-----------	-------------	---------	--------	-----------

炸药	$_{0}/(\text{kg/m}^{3})$	D/ (m/ s)	p₁/ G₽a	e/ (kJ/g)
TNT	1634	6930	19.1	1.2
RDX	1767	8700	33.8	2.0
B 炸药	1720	7990	29.5	1.9

2.4 激光引发 RDX 试验^[11]

用 300W CO₂-激光器引发 RDX。脉冲激光 经透镜后变成半径 R = 0.9mm 的平行光束,然 后照射在 RDX 试件上。在 3MPa 压力下试验。 试样 10mm × 2.5mm, m = 300mg, = 1.64 g/ cm³ (90 % TMD), c = 1.13kJ/(kg·K), K = 0.2W/(m·K)。考虑到热量在试件内沿激光束 的侧向也传导,加热区为一球台,如图 3 所示。

在引发延滞时间 t内,RDX中的加热深度

$$= \sqrt{t/a}$$





加热的球台体积

$$V = \frac{1}{6} \cdot \left\{ 3[(R + 1)^{2} + R^{2}] + \frac{1}{2} \right\}$$

RDX 的热能密度

e = Q/m = Q/V

试验数据见表 7。

Table 7

表 7 激光试验数据和热能密度的估计

Data for lasor tasts and actimated results for thermal energy densities

	Hable / Data 161 la	ser tests and estima	ted results for the	a nun energy densit	iles
 波长 / µm	波数 / cm ^{- 1}	吸收深度 /μm	能量 / mJ	热能密度 / (kJ/g)	延滞时间 / ms
9.29	1076	55.6	162.9	0.7	28.6
9.50	1052	27.2	130.3	1.1	6.9
9.64	1037	11.8	72.2	1.4	1.3
10.27	973	31.8	120.8	0.9	9.4
10.59	944	11.4	56.3	1.2	1.2
10.76	929	6.8	30.7	1.1	0.4

根据上述引发时热能密度的数量级估计结果,见图 4。图例编号对应于文中节号。由于 数据来源不同,试验方法不同,估计方法也很粗,这些曲线只能说明大致趋势。引发时的热能 密度越高,延滞时间越短;不论外界刺激形式如何,延滞时间可在很宽的数量级上变化,而热量 密度在同量级内变化不大。由此可以估计,引发时的热能密度可能是一临界值,当吸收的热能 密度超过它时才可能引发。定义临界热能密度为引发时含能材料从外界吸收的最少热能密 度。







3 冲击含能材料热点形成机理的热能密度

在冲击作用下,非均相含能材料不均匀地被加热,形成热点,然后逐渐发展成爆轰波。关于热点形成机理,一般认为有^[3]:

(1) 装药内所含空洞或气泡的压缩;

(2) 装药的摩擦;

-7

(3) 空穴或气孔的表面能转化为热能:

(4) 晶体的位错和缺陷。

可分别估计这四种机理的热点形成时局部区域所吸收的热能密度的数量级。对于第一种 机理,将另文详细讨论。对于第二种机理,可见2.2节。这里讨论第三、四种机理。

3.1 空穴或气孔表面能转化为热能^[3]

一般的含能材料装药中含有空穴或气孔。在冲击波等强动载作用下,空穴或气孔被压缩, 随着其表面积的减少或完全消失,表面能就会释放出来加热周围的含能材料。

可认为表面能 E 是材料的特征常数。要获得含能材料的 E 必须通过试验来测定。若 无测定值,也可用经典公式近似确定

$$E_{\rm s} = 0.1 \, Ea$$

式中: E 为含能材料的弹性模量, a 为分子力作用距离或分子间的平均线性距离。若弹性模量 采用含声速的表达式

$$E_{\rm s} = c^{2} c^{2/3} (Mm)^{1/3}$$

式中: M 为分子量, m 为单位原子量的质量, $m = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 为晶体密度, c 为声速。 热能密度

$$e = E_{\rm s} A / V = 3 E_{\rm s} / (r)$$

式中: $r = 1 \mu m$ 。热能密度的估计见表 8。

表 8 表面能转化为热能的数据和热能密度的估计 Tabel 8 Data for thermal energy translated from surface energy

and estimated results for thermal energy densities								
炸药	М	/ (kg/m ³)	c/ (km/ s)	$E_{\rm s}/({\rm J/m}^2)$	<i>e</i> / (kJ/g)			
TNT	227	1.64	2.08	435	0.8			
RDX	222	1.80	2.62	728	1.2			
B 炸药	224	1.75	2.42	612	1.0			

3.2 晶体形变产牛热能^[3]

晶体的变形是由运动产生的,同时伴随着位错的增长。但在平面滑移发展的同时,在强切 变区内,可能出现具有相反帕格斯矢量的位错对,它们发生相互作用而消失,产生完整的结构 并释放位错带有的能量。粗略估计,在一个原子距离内,位错的能量

$$E \qquad Gb^2 a$$

式中:G为剪切模量,b为帕格斯矢量,a为原子间距。设 G=0.1 GPa,b=1nm,TNT的 a= 0.15nm,由上式得 $E = 1.5 \times 10^{-20}$ J。由于原子的近距离作用,释放能量的范围应限制在原子间 距范围内。在压紧的情况下不会超过 8~12 个原子。因此,在消失区每个原子的能量约为 E $=1.5 \times 10^{-21}$ J.则热能密度 E=0.9kJ/g。

4 临界热能密度的化学本质

4.1 从键能角度分析

2

引发的根本原因是含能材料分子中原子键的破裂。原子团的稳定性对感度有很大影响。 常用含能材料如 TNT(C,H,N3O6)、RDX(C,H,N6O6)及以其为主的混合炸药等都是由 C、H、O、N 组成的。分子中包括弱键(约 210kJ/mol)和强键(约 420kJ/mol),见表 9^[12]。

这里键能值与临界热能密度值接近,见表9及表 10。 *E* 为活化能,*e* 为估计的引发热能密度。由前面的药球和爆发点试验可知,含能材料的温升仅在 500 以下;这两种热分解试验的临界热能密度估计值与含能材料分子中的弱键键能值相近;热分解为分子中最不稳定的那部分键断开¹⁰⁰。对强刺激作用如爆轰波,其化学反应区中的温升在 1000 以上,并有几十个 GPa 压力的作用,分子中的弱键和强键都会断开,因此临界热能密度的估计值与分子中的强键键能值相近。

表9	含能材料常见键	齛
		_

Table 9 Some common bond energy for energetic materials

键名	键能 / (kJ/ mol)	键名	键能 / (kJ/mol)	键名	键能 / (kJ/mol)	键名	键能 / (kJ/mol)	键名	键能 / (kJ/mol)	键名	键能 / (kJ/mol)
C - N N - N O - N	226 113 255	C - O C - C O - O	314 263 146	C - H N - H H - H	359 347 431	O - H C = N N = N	460 351 334	O = N $C = C$ $O = O$	451 422 489	$C = O$ $C - NO_2$ $N - NO_2$	627 1003 966

表 10 活化能与临界热能密度估计值

Table 10 Activation energy and estimated results for critical thermal energy densities

炸药	E/ (kJ/mol)	<i>E</i> / (kJ/g)	<i>e</i> / (kJ/mol)	<i>e</i> / (kJ/g)
TNT	143.8	0.63	63.5~272.5	0.28~1.2
RDX	196.9	0.89	40.1~443.9	0.18~2.0
B炸药	180.2	0.80	42.6~425.5	0.19~1.9

4.2 从活化能角度分析

活化能是衡量物质反应能力的主要参数,它是含能材料点火的能栅,其值表示含能材料热 分解进行的难易程度。

对比较简单的气相硝基化合物的热分解,由于气体分子间的影响较小,可认为是由 C--N、 N-N、O--N 等键断裂开始的,其活化能值与 C--N、N-N、O-N 等的键能值相近。对凝聚相 含能材料尤其是固相的来说,分子间距离小,彼此分子间键的相互作用强,反应变得异常复杂。 由于凝聚相分子间的键、固相体系的几何性质和局部化学性质等因素的影响,尽管热分解的初 始产物仍是 NO₂,但初始的活化能值就不可能与相应的 C--N、N--N、O--N 等的键能值相近。 它应是分子中原子键和上述影响因素相耦合的宏观表现。实际上,活化能一般由试验测定,故 又称表观活化能。对炸药来说,活化能值通常在 125.4~250.8kJ/mol 之间。

前面估计出的临界热能密度值与其分子中原子间的键能、活化能值相近。由此可知,要使 含能材料发生分解反应,必须首先从外界吸收一定的能量,才能使其分子活化或原来结构破 坏,重新组合成新的产物分子。这一临界能量可用临界热能密度来表示。由此看来,临界热能 密度作为分解判据的必要条件,从化学分解动力学上来讲可能是正确的,它反映了爆炸的本 质。它可能是含能材料引发的一种本征参量。

5 初步结论

综上所述,从物理上讲,临界热能密度是导致含能材料引发的从外界刺激作用下吸收的最小激发能量;从化学上讲,它是导致含能材料化学键断裂的最小能量。含能材料从外界吸收的

能量必须达到使其键断开或分子活化程度,才可能引发。不论激发形式如何,临界热能密度变 化不大。它可能是反映含能材料引发能力的本征参量。

含能材料的引发过程非常复杂。临界热能密度可能是含能材料引发的必要条件之一,影 响它的因素有初温、压力等。含能材料的引发同时也取决于化学反应生热和散热之间的关系, 还与某些特征尺度和特征时间等因素有关。

工作初期曾得到郑哲敏院士的指导;西安近代化学研究所的刘培德研究员、赵壮华研究员、尹孟超研究员 提出不少建议。在此一并表示感谢!

参考文献

- 1 北京工业学院一系 831,811 教研室,合编.爆炸物理基础:[内部资料].北京:北京理工大学,1974.40
- 2 James J. Some Unsolved Problems of Explosive Sensitivity. UCRL-7898, 1964
- 3 章冠人,陈大年.凝聚炸药起爆动力学.北京:国防工业出版社,1991.126~128
- 4 Dobratz B M.LLNL Explosives Handbook. UCRL-52997, 1981
- 5 钟一鹏,胡雅达,江志宏.国外炸药性能手册.北京:兵器工业出版社,1990.6,76,117
- 6 Velicky R W, Voigt H W. A Holistic Approach Directed toward Controlling the Inbore Deflagration. ADA196635, 1988.5,6,14
- 7 Boyle V, Frey R, Blake O. Combined Pressrue Shear Ignition of Explosives. In: Proceeding of the 9th Symposium on Detonation. Porland Oregon: [s n.], 1989. 1~11
- 8 《机械设计手册》联合编写组.机械设计手册 第一分册上册.第2版.北京:化学工业出版社,1979.5
- 9 丁 儆.爆轰.见:中国大百科全书.力学.北京:中国大百科全书出版社,1985.7~11
- 10 《炸药理论》编写组.炸药理论.北京:国防工业出版社,1982.129,47~49,65~69
- 11 Ostmark H. Laser Ignition Explosives : Bfects of Laser Wavelength on the Threshold Ignition Energy. Energetic Materials, 1994, 12:63 ~ 83
- 12 鲍姆,斯达纽柯维奇,谢赫捷尔.爆炸物理学.众智,译.北京:科学出版社,1964.74

STUDY ON CRITICAL THERMAL ENERGY DENSITY FOR ENERGETIC MATERIALS BY MAGNITUDE ORDER ANALYSIS

Zhang Taihua , Ding Yansheng , Chen Li

(Laboratory for Nonlinear Mechanics of Continuous Media, Institude of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

ABSTRACT Data on several important sensitivity tests are analyzed again by a method of magnitude or der estimation ,then a concept on the critical thermal energy density is formulated. It is estimated whether thermal energy densities absorbed to its threshold for generally recognized mechanism of shock-induced hot spot formation. Its essence is probed into by chemical kinetics. It is considered that the critical thermal energy density may be the characteristic parameter for energetic material ignition.

KEY WORDS energetic materials, sensitivity, ignition, critical thermal energy density