



国防科工委“十五”规划专著

有限空间内爆炸和 点火的理论与实验

王丽琼 冯长根 杜志明 编著

北京理工大学出版社

北京航空航天大学出版社 西北工业大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

全书主要由二维热爆炸、热点火、冲击波点火和激光点火等内容组成,共分 10 章。

本书提出了一维、二维和三维热爆炸数学模型和求解典型形状二维热爆炸的稳定态和非稳定态问题的数值计算方法。介绍了几种炸药的热爆炸临界温度、热爆炸延滞期及温度历程。讨论了单反应系统和平行放热系统的临界性问题,并与实测值进行了对比。建立了有限空间电热丝点火的一维圆柱模型,计算给出了临界值和转变值。建立了一种评价中等感度或钝感点火热药、烟火药和延期药冲击波点火感度的新方法,研究了松装黑火药和压装 B/ KNO_3 的冲击波点火阈值和相应的点火延迟期。建立了激光二极管点火实验装置及测试系统,分析了含能材料的粒度、密度、组成配方、激光波长、强度和约束条件等因素对点火的影响。

图书在版编目(CIP)数据

有限空间内爆炸和点火的理论与实验/王丽琼,冯长根,杜志明编著. —北京:北京理工大学出版社,2005.4

国防科工委“十五”规划专著. 兵器科学与技术

ISBN 7-5640-0450-9

I. 有… II. ①王…②冯…③杜… III. ①爆炸-武器试验②点火-武器试验 IV. TJ01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 012174 号

有限空间内爆炸和点火的理论与实验

王丽琼 冯长根 杜志明 编著

责任编辑 董双洪 责任校对 陈玉梅

北京理工大学出版社出版发行

北京市海淀区中关村南大街 5 号(100081) 发行部电话: 010—68944990

<http://www.bitpress.com.cn>

chiefedit@bitpress.com.cn

北京圣瑞伦印刷厂印制 各地新华书店经销

开本:850×1168 1/32 印张:9.75 字数:243 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月第 1 次印刷 印数:2000 册.

ISBN 7-5640-0450-9 定价:16.00 元

国防科工委“十五”规划专著编委会

(按姓氏笔画排序)

主任：张华祝

副主任：陈一坚 屠森林

编委：王文生 王泽山 卢伯英 乔少杰

刘建业 张华祝 张近乐 张金麟

杨志宏 杨海成 肖锦清 苏秀华

辛玖林 陈一坚 陈鹏飞 武博祎

侯深渊 凌 球 聂 武 谈和平

屠森林 崔玉祥 崔锐捷 焦清介

葛小春

第 1 章 绪 论

1.1 热爆炸研究简史

化学反应过程涉及能量的变化。对于大多数放热化学反应，反应速率与温度的关系通常遵循 Arrhenius 定律。也就是说，即使是在常温下产生放热化学反应的系统，在一定的条件下也会导致热量的积累，使系统内温度升高，而温度升高又会进一步加剧化学反应的进行，使系统内的温度变得更高。这就是非线性化学动力学中所称的“热反馈”。若能量不损失，热反馈继续进行的结果将使系统出现失控，导致自动点火或发生化学热爆炸（简称热爆炸）。

从化学反应动力学角度看，热爆炸起因于非线性化学动力学，即放热反应系统中出现的热反馈。对于大多数放热反应，热产生速率与温度的关系是强非线性的（例如 Arrhenius 定律），而热损失速率通常是线性或接近线性的（例如 Newton 冷却定律），一旦系统产生的热量不能全部从系统散失于环境中或损失掉，系统就会出现热量积累，“连续”的热反馈会使系统出现失控，导致自动点火或发生化学爆炸。由于系统能量的突然释放起因于“热”，因此把这类现象称为热爆炸。

文献中一般认为，对热爆炸现象的早期的定性认识可追溯到 1884 年，当时 Van't Hoff^[1] 指出了点火与系统的热失衡有关。热爆炸近代理论的初始形态见于法国，Taffanel 和 Le Floch^[2] 在 1913 年就给出了清晰的、现在被称为热图的曲线。这些早期结果被前苏联著名科学家 Semenov^[3] 在 1928 年重新独立地发现了。Semenov 的重大贡献在于他把数学引入了研究之中。尽管从今天的水平看，他应用的数学方法并不复杂，但他第一次建立了热爆炸的临界条件，在数学上给出了定量关系式。他被普遍确认为热爆



炸近代理论之父。由于 Semenov 的贡献,也由于化学动力学的迅速发展,在 20 世纪 30 年代,热爆炸现象引起了研究者的极大兴趣,这方面的工作进展很快。最著名的有 Todes、Rice 和 Frank - Kamenetskii 等人的工作。其中,前苏联的 Frank - Kamenetskii^[4] (1939)建立的温度具有空间分布的热爆炸理论产生了深远的影响,直到今天仍为各国科学家所重视。后来,英国 Thomas^[5] (1958)提出了新的边界条件,建立了包含 Semenov 和 Frank - Kamenetskii 理论在内的更为普遍的理论。热爆炸理论的贡献和应用越来越广泛,开始进入综述的年代。20 世纪六七十年代,相继出现了关于热爆炸研究的高质量综述文章,较著名的有英国科学家 Gray 和 Lee^[6] (1967)以及前苏联科学家 Dubovitskii 和 Merzhanov^[7] (1966)的文章。

在理论研究的同时,针对含能材料和其他热不稳定性的化学系统也开展了大量的实验研究工作。Rogers^[8~10]对炸药的热分解以及热爆炸进行了非常有成效的研究,测得了常用炸药的部分热物理、热化学和化学动力学参数。在对自热过程、化学系统的不稳定性以及灾害性控制等方面的实验研究中,Thomas 和 Bowes^[11,12]、Gray P 和 Harper^[13] (1959)、Merzhanov^[14] (1967)等都做了很重要的工作,这些工作验证和推动了热爆炸理论的研究和发展,也为理论与实践相结合开辟了道路。

从热爆炸理论诞生以来,也已出版了一些与热爆炸研究有关的重要书籍^[15,16]。热爆炸理论研究的内容得到不断的充实和完善,成为一门独立的、系统的学科^[17,18]。

20 世纪 60 年代,在中国出版过一些反映热爆炸最经典结果的化学动力学著作^[19~22]。当时,在浙江大学也开展了热爆炸研究,并有综述性文章发表^[23]。这以后,国内有许多单位开展了热爆炸的实验和理论研究。中国工程物理研究院的章冠人、陈大年研究了热点起爆的机理^[24,25],楚士晋^[26] (1994)针对含能材料的热分解和热爆炸进行了长期的实验研究,原兵器工业部 204 所的胡荣祖^[27~29]对炸药及相关物的热分解过渡到热爆炸等重要问题进



行过探讨,北京理工大学的 Ding Jing, Xiu Gengguang and Du Xia^[30] (1987), Lao Yunliang, Li Zhen yu 和 Gao Xiang^[31] (1991), 陈福梅^[32] (1990) 等都炸药或起爆药的热爆炸问题进行过研究。此外,华北工学院的张景林^[33] (1991) 也曾做过有关高能炸药的热爆炸实验。北京理工大学的冯长根教授^[34] (1983) 在英国利兹大学物理化学系研究扩展的热爆炸理论, 获得了博士学位。1988 年, 科学出版社出版了他的专著《热爆炸理论》^[17]。该书系统总结了国内外热爆炸的研究成果。由于放热反应物质(如可燃气体、爆炸性或可燃性液体与固体)几乎出现于各行各业, 因此, 热爆炸理论在石油、化工、煤炭、冶金、国防、消防等领域得到了广泛的应用。

热爆炸理论按其内容可以分为稳定态理论和非稳定态理论。热爆炸稳定态理论研究不考虑反应物消耗时放热与散热的临界平衡问题, 从数学的角度讨论临界条件的定义、临界点的确定、各种情况下系统的爆炸判据和临界温度。热爆炸非稳定态理论则考虑热爆炸问题中与时间有关的问题, 这些问题包括反应物消耗的影响、反应物的温度历程等。从研究的对象来看, 热爆炸理论所研究的放热反应系统可分为两类, 一类是内部温度不随空间位置变化的系统——均温系统, 另一类是温度具有空间分布的系统——非均温系统。后者研究的重点是无限大平板、无限长圆柱和球(这三类形状在热爆炸理论中称为 A 类形状), 关于这方面的理论研究成果在新出版的《热爆炸理论》和《Thermal Theory of Explosion and Ignition》等专著^[35]中已作了全面的介绍。

在实践中遇到的放热反应系统有可能是非 A 类形状的, 如有限长圆柱、立方体、圆锥、圆台、椭球体等。但关于非 A 类形状放热反应系统的热爆炸理论研究得还不够, 所做的工作也较少。1940 年, Harris^[36] 提出了用加权平均的方法估算“球帽圆柱”中心处的热爆炸判据。1955 年, Frank - Kamenetskii 假设在准稳定态时圆柱中心处的温度变化速率与球心的温度变化速率相等, 从而导出了等高圆柱的热爆炸判据。Wake 和 Walker^[38] 在 1961 年提



出了“当量球”模型,并使用稳定方法和非稳定方法得到了等高圆柱、八面棱柱和正方体的热爆炸判据。Gray 和 Lee^[6]也使用了当量球的方法。他们建议采用两种办法来确定当量球的半径,一是物理分析方法,二是 Frank - Kamenetskii 使用过的方法。1970 年,Bowes^[39]将 Thomas 提出的、用于估算满足 Thomas 边界条件的 A 类形状放热反应系统的热爆炸判据的准稳态方法扩展到了无限长方形杆和正方体。上述几种方法在数学处理中都采用了一种近似,即认为热产生速率不随温度的变化而变化,在文献^[37]中还都假设了系统满足 Frank - Kamenetskii 边界条件。Boddington 等人^[40]在 1971 年则提出了一种指数近似时求解满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的、中心对称的、任意形状的放热反应系统热爆炸判据的一般近似方法,并将这一方法推广到满足 Thomas 边界条件的系统中。同一时期,他们还提出了一种上下限估算方法^[41],得到了采取指数近似时等高圆柱、无限长方形杆和正方体满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的热爆炸判据的上限和下限。Hardee 等人^[42,43]使用一种温度分布近似方法估算满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的正方体、圆柱和圆锥体的热爆炸判据。Zaturska^[44]提出一种阶梯函数反应速率近似法,并由此得到了采取指数近似时,满足 Frank - Kamenetskii 边界条件或 Thomas 边界条件的无限长方形杆、圆柱和长方体的热爆炸判据。Tam^[45]利用非线性抛物线方程导出的超越函数,得到了圆柱和长方体在满足 Thomas 边界条件或非均温边界条件下的热爆炸判据和转变值。Zaturska 和 Banks^[46]使用类似于 Boddington 等人用过的方法,得到了采用指数近似时无限长方形杆和无限长半圆柱在部分表面处于绝热状态,而其余表面保持一定温度时的热爆炸判据上下限以及无限长方形杆、无限长椭圆柱、椭球体和无限长三棱柱在满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时的热爆炸判据上、下限。秦承森等^[47,48]将变分原理用于热爆炸临界参数的计算,估算出了采取指数近似时,满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的无限长方形杆、等高圆柱和长方体的热爆炸判据及其在临界状态下中心处的



量纲为 1 的温升。那么由上述各种不同方法得到的热爆炸临界参数的精度有多高呢?这还需要与用数值解法得到的结果加以比较来评判。Parks^[49]最早使用数值解法得到满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的等高圆柱和正方体的热爆炸判据,但由于他使用的方法是一种间接的逼近方法,所以计算工作量相当大,且精度较差。20 世纪 70 年代初,Anderson 和 Zienkiewicz^[50]使用有限元方法得到了采用指数近似时,满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的有限长圆柱、无限长方形杆、无限长等边三棱柱、圆锥(母线等于底圆直径)、无限长半圆柱、无限长椭圆柱(长轴与短轴长度之比为 2)、椭球体(长轴与短轴长度之比为 2)和圆环台等满足 Thomas 边界条件的、等高圆柱的热爆炸判据,该数值解法是一种直接的逼近方法,计算工作量比 Parks 使用的方法要小,但算起来还是比较费时。之后,一些从事计算数学的学者在研究非线性方程组的极值解问题时提出了一种可直接求得极值解的数值方法,并将这种方法用于热爆炸理论的研究,得到了采用指数近似时,满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的无限长方形杆的爆炸判据^[51~54]以及其在部分表面处于绝热状态而其余表面保持一定温度时的稳定解和热爆炸判据^[55]与满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的有限长圆柱的热爆炸判据和转变值^[56]。

以上概述的前人在非 A 类形状放热反应系统热爆炸理论方面所做的工作均属于热爆炸稳定态理论的研究范畴,而涉及热爆炸非稳定态理论研究成果(热爆炸延滞期、反应物的温度历程和反应物消耗的影响等)的文献极少^[50]。而且主要注意力在一维反应物的热爆炸理论研究,对于二三维反应物的热爆炸理论研究较少。

在研究热爆炸理论的同时,人们对热爆炸实验也展开了大量的研究工作,包括热爆炸临界温度、热爆炸延滞期和反应物的温度历程的实验测定等。热爆炸实验研究的目的是有两个,一是对热爆炸理论进行实验验证;另一个是为了实际的需要(如用于放热反应物质的热自燃危险性评价、含能材料的耐热性能评价等)。热爆炸实验研究的放热反应物质有气相物质和凝聚相物质,凝聚相物质



研究的重点是含能材料。下面就文献中报道的含能材料热爆炸实验研究作一个回顾。

含能材料的热爆炸实验研究可追溯到 19 世纪,当时只是一种定性的研究。定量的、系统的研究始于 20 世纪 50 年代末、60 年代初。

从试样的形状可归纳为:

① 平板类。Zinn 和 Rogers^[57]测定了 TNT、HMX、AN、RDX、TETRYL、PETN 等在不同环境温度下的热爆炸延滞期。Rogers^[10]测定了 HMX、RDX、TNT、PETN、TATB、DATB、BTF、NQ、PATO 和 HNS 的热爆炸临界温度。楚士晋^[58]测定了 RDX、2[#]A、2[#]B、TATB 和 PETN 的热爆炸临界温度及其在不同环境下的热爆炸延滞期。他们所使用的测试方法基本相同,都是将少量的试样压入一定金属管壳内呈薄片状,然后将试样管置于一定温度的金属液内,测定到发生热爆炸的时间。Jaeger^[59]测定了 PBX9501 和 TNT 平板一端裸露在空气中而另一端与加热板紧密接触时不同深度的温度历程。

② 圆柱类。Zinn 和 Mader^[60]测定了 RDX、TNT、75/25Cyclotol、50/50Pentolite 的热爆炸延滞期。Schimts 和 Faubion^[61]测定了 LX-10、PBX9501 等塑料黏结炸药的热爆炸延滞期。这两组实验方法相似,都是将密封在金属壳内的试样放入加热到一定温度的空气浴中,测定到发生热爆炸的时间。

③ 球类。Catalno 等人^[62]、Tarver 等人^[63]和 Campbell 等人^[64]测定了 TNT、TATB、LX-10 等高能炸药的热爆炸临界温度和热爆炸延滞期,其方法是将试样密封在两个具有半球空腔的圆柱形铝块中间(加热到一定温度),测定到发生热爆炸的时间。Castille 等人^[65]使用类似的方法测定了 TATB 和 HMX/TATB 混合物的热爆炸临界温度和热爆炸延滞期。Jaeger^[66]测定了裸露 PBX9501 和 PBX9502 在一定温度的热空气流介质中,其中心、边界及二分之一半径处的温度历程。



④ 有限长圆柱。Anderson 和 Parkulak^[67]测定了由铝箔包着的 PBXC-116 和 PBXC-117 在一定温度的热空气浴中到发生热爆炸的时间及其中心处的温度历程。Schmits 和 Faubion^[68]测定了密封在铝管内的塑料黏结炸药 (LX-10、PBX9501、X-0298、RX-26-AF 等) 在一定温度的热空气介质中的热爆炸延滞期。Kent 和 Rat^[69]测定了 C1~C9 和 DB1~DB3 推进剂在裸露状态下,从置于一定温度的热空气流加热介质中到发生热爆炸的时间及试样中心处的温度历程。Hutchinson 测定了密封在铝合金壳体内的 Tetryl、HNS/Kel-F、PBX9503 和 BX Compounds 等炸药的热爆炸临界温度、热爆炸延滞期及试样中心和边界处的温度历程,其方法是将试样置于加热至一定温度的、连续充氮搅拌的石蜡油或硅油中进行测试。杜霞和徐更光测定了裸露 HMX 和 HMX 与各种添加剂混合物从置于一定温度的热空气流加热介质中到发生热爆炸的时间和 HMX 药柱中心处的温度历程。胡荣祖、松全才等^[27]测定了三硝基甲烷从装入一定温度、一端敞口的圆柱形反应器中到发生热爆炸的时间。Castille 等人^[65]测定了以 0.5 °C/s 的速度连续加热加热板时,一端与加热板紧密接触而其他面为临空的圆柱形炸药 X1 药柱不同深度处的温度历程。杜志明^[70]还测定了尺寸为 15 mm×15 mm、由铝箔包着的 RDX 的热爆炸延滞期。

表 1.1 总结了上述工作,表 1.2 给出了相关炸药名称的中英文对照。

表 1.1 含能材料的热爆炸实验研究情况表

作 者	年份	延滞期	临界温度	温度历程
Zinn and Rogers ^[57]	1962	✓		
Rogers ^[10]	1975	✓		
楚士晋 ^[58]	1985	✓	✓	
Jaeger ^[59]	1978			✓



续表

作 者	年份	延滞期	临界温度	温度历程
Zinn and Mader ^[60]	1960	✓		
Schmits and Faubion ^[61]	1980	✓		
杜志明 ^[70]	1993	✓	✓	
Catalno and McGuire ^[62]	1976	✓	✓	
Tarver and McGuire ^[63]	1987	✓	✓	
Campbell and Flaugh ^[64]	1981	✓	✓	
Castille ^[65]	1989	✓	✓	✓
Jaeger ^[66]	1980			✓
Anderson and Parkulak ^[67]	1976			✓
Schmits and Faubion ^[68]	1982	✓		✓
Kent and Rat ^[69]	1982	✓		✓
胡荣祖 松全才 ^[27]	1987	✓		

表 1.2 炸药名称一览表

英文缩写	中文名称
AN	硝酸铵
BTF	苯基三唑氮氧化合物
DATB	二氨基三硝基苯
HMX	环四甲撑四硝胺(奥克托今)
HNS	六硝基均二苯基乙烯(六硝基芪)
NQ	硝基胍
NTO	3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮
PATO	3-苦氨基-1,2,4-三唑
PETN	季戊四醇四硝基酯(泰安)
RDX	环三甲撑三硝胺(黑索今)
TATB	三氨基三硝基苯
Tetryl	2,4,6-三硝基甲基硝胺(特屈尔)
TNT	三硝基甲苯(梯恩梯)
2# 炸药	重(β,β,β -三硝基乙基-N-硝基)乙二胺
Cyclotol	黑索今与梯恩梯组成的混合炸药(赛克洛托)
LX-10	含 HMX 的塑性黏结炸药
PBX9502	含 RDX、DNPAP 塑料黏结炸药
Pentolite	泰安与梯恩梯组成的混合炸药(彭托利特)
RX-26-AF	含 TATB 耐高温塑料黏结炸药
X-0298	含 TATB95 的混合炸药



1.2 热点火研究简史

发生化学热爆炸的本质是化学反应进行过程中“自发”出现的热积累和热反馈。这是一个系统内部的过程。倘若从环境中增加了促进这一过程的条件,那么,化学热爆炸就会加快出现。这类问题称为热点火。

要求具有潜在化学反应能力的系统在短时间内能迅速激起激烈的化学反应,而后再快速达到燃烧或爆炸状态是工程实践中的重要课题。为了达到这个目的,需要在系统自身热量积累的基础上,对系统提供附加的能量以激发或促成系统自身的快速反应。在工程中,这种情况被称为“点火”。由于起因是热,又称为热点火。激发能有各种各样的形式,热点火问题在实践中也是多种多样的,例如由光能、电能、冲击能、高温表面或热气流等提供的热能均可引起点火。热点火问题是燃烧、爆炸安全等领域的重要课题,也是兵器、航空、宇航以及国民经济许多部门中最重要的工程问题之一。

热爆炸与热点火的基本区别在于,热爆炸是指一个具有内热源的物质,处于高温环境下,不存在外界能量对系统的刺激,而是在散热不好的情况,从热分解、升温到热量积累,最终导致点火或爆炸的现象。而热点火则是在外界局部能量的刺激下,形成热点并发生分解反应而不断扩大范围,最终导致点火或爆炸的现象。这两种过程在本质上有许多共同之处。但在细节上,则各有特色。

从本质上说,热爆炸与热点火都与系统内热量的释放与耗散的相互竞争密切相关。由于热反馈机理在其中扮演了最重要的角色,热爆炸与热点火之前都经过热积累这一过程和相应的延滞时间。它们的作用机理是非线性的。因此,热点火和热爆炸两者的研究常常相关联,甚至有时候,两者之间都没有严格的界限。例如热爆炸的一个主要特征是化学热爆炸常常发生在系统内散热最不



利的地方,即系统的中心。而点火的特征则是点火发生在初始能量激发的边界点(层)附近。但随着点火初始激发能的降低,点火点会从表面向中心推移。所以,对于临界点火问题,点火点也可能出现在系统的中心。

热点火理论是在热爆炸研究不断深入的基础上发展起来的。第一位探讨热点火问题的研究者是前苏联科学家 Zeldovich^[71],他把热爆炸稳定态理论扩展到壁面具有不同温度的平板容器中,并在这种系统中确定了热点火临界条件。类似的方法不仅在点火理论中而且在热爆炸理论中也得到了进一步发展。Seager^[72]第一次计算了点火时的非稳定温度场,他利用电子计算机对半无限大空间热点火方程进行了数值积分,结果得到了点火物质中不同时刻的温度分布。后来,Cook^[73]和 Hicks^[74]进行了进一步计算,他们的计算涉及各种不同参数对点火延滞期的影响。这些文献提出的非稳定热点火模型为热点火问题更进一步的研究提供了基础。以后,又有许多关于热点火研究的文章发表^[75~78]。这些文章发展了热点火理论,或用实验实现了其中一部分理论结果。冯长根等人曾对强光点火问题进行过深入的研究^[79~80],确定了平板强光点火(起爆)的临界条件和转变条件。1991年,由吉林科学技术出版社出版了《热点火理论》^[18]。

1.3 冲击波点火研究历史与背景

一、冲击波点火研究历史

冲击波感度这一概念过去一直是针对高能炸药而言的。冲击波起爆感度通常是指炸药在外界冲击波作用下发生爆炸的难易程度。有关猛炸药冲击波激发感度和机理的研究文章相当多,相应地评价冲击波感度的实验技术也有许多^[25],例如最小起爆药试验、“猎枪试验”、殉爆试验、高速射流引起的起爆试验、持续脉冲起



爆楔试验、平面波撞击试验(落锤、抛射体碰撞试验和隔板试验)、激光和电子束以及爆炸箔和轻气炮技术等等。

上述各种方法以不同的形式产生冲击波,而且用不同的参数来定性或定量地评价炸药的冲击波敏感度。

从 20 世纪 70 年代起,人们便开始对烟火剂、点火药的冲击波激发产生了兴趣。

关于烟火剂、点火药等混合物的冲击波点火特性研究,最早是由美国 Lockheed Palo Alto Research Laboratories 的 Alexander 和 Martinson 在 1974 年提出的。他们利用大电容通过电线放电(12 000 J),使铝箔蒸发驱动厚度为 0.36 mm 的 Mylar 膜或有机玻璃,使其以很高的速度撞击待测样品,样品表面覆盖一层膜,以免烟火剂直接暴露于高温等离子体。通过超高速扫描摄像机记录“飞片”的发光表面情况,从而确定碰撞速度。实验给出了所研究的烟火剂混合物冲击波点火的速度阈值,估算了临界激发条件下样品所储存的内能,并与热自燃能量进行了对比。同时根据混合物理理论和已知金属的 Hugoniot 参数,计算和外推出烟火药的 Hugoniot 关系。结果认为,烟火剂的冲击波激发属于热激发机理,其激发所需的冲击波能量和使药剂温度升至点火温度所需要的焓变相等。

Lee 和 Schwarz^[81]于 1980 年就密度为 2 000~2 250 kg/m³的氢化钛(TiH_{0.65})与高氯酸钾(KClO₄)混合物(33/67)的冲击波响应进行了研究,他们根据撞击界面阻抗的匹配条件,由石英传感器测得的压力大小推断出撞击面的压力。实验中发现,在 1 μs 时间内没有观察到反应的迹象。

为了更好地了解烟火剂的冲击波响应和过程,美国圣地亚国家实验室 Sheffield 和 Schwarz^[82]于 1982 年用不同的加载方式又对 TiH_{0.65}/KClO₄进行了实验研究。他们测得了质点速度与时间的关系。测试结果表明,当承受 4.7 GPa 冲击波压力时,样品大约经过 2 μs 的延迟时间后便发生反应,且燃烧是在压缩介质中以



0.4~0.7 km/s 的速度传播的。他们得出的结论认为,长脉冲与短脉冲的激发过程有明显的区别;烟火剂的冲击波激发在某些方面类似于猛炸药的冲击波激发,但较猛炸药反应速度慢;多孔烟火剂在冲击波作用下,经历冲击、破碎和颗粒间运动等几个过程后在局部形成热点,而发生反应并扩散至整个反应物。

法国 Lombard 等人^[83]于同年用隔板法研究了若干种烟火剂的冲击波点火原理以及药剂成分、比例、装填密度、隔板厚度以及激发方式对冲击波点火感度的影响。

Sychev^[84]1985 年着重研究了液体气泡化学反应性系统(包括非反应性液体-反应性气泡系统,液体燃料-气泡-氧化剂系统,反应性液体-非反应性气泡系统和反应性液体-反应性气泡系统)的冲击波点火现象。冲击波是利用混合气体燃烧产生的高压气体冲破隔膜而形成的,冲击波的强度通过调节混合气体的初始压力来实现。他们指出,气体系统的冲击波点火主要是由于冲击波的作用气泡出现坍塌并成为更小的二次气泡而被点火的。

1986 年,美国 Hornig 等人^[85]介绍了固体氧化剂和可燃剂混合物在冲击波作用下被点燃的压力和诱发时间。

20 世纪 90 年代初,美国圣地亚实验室 Weirich^[86,87]对复合推进剂和 NC 基火炮发射药进行了冲击波加载实验。由 VISAR 测试系统获得的 $u_p - t$ 曲线特征来判断推进剂的反应情况,结果说明,两种推进剂的冲击波点火感度相近,反应压力阈值为 2.07~2.61 GPa(延迟期为 3.5 μs)。

此外,日本的 Kenji Aoki 等人^[88]介绍了包括黑火药、B/ KNO_3 在内的几十种中等感度烟火药的冲击波点火感度的研究结果(隔板升降法),对比结果可知,B/ KNO_3 冲击波点火感度较黑火药冲击波点火感度低,并指出采用落锤法评价中等感度烟火药点火感度的可靠性相当低,落锤法不能分辨出不同烟火剂间的感度区别,而冲击波点火试验是评价这类含能材料的更为有效的办法。



国内有关冲击波点火方面的研究开始于 20 世纪 90 年代。陈志明、沈季宁^[89]用隔板法研究了延期药冲击波引燃的规律并提出冲击波用来激发延期药不仅可以提高点火的瞬时性和可靠性而且还是提高延期药秒量精度的一种科学的技术途径。研究发现,当冲击波很强时,延期药经过一定时间的延迟,冲击波所到之处的延期药均以冲击波的速度燃烧;在用中等强度冲击波激发时,点火端面一段产生爆燃,之后便以反应波阵面的速度传播;当冲击波很弱但足以点燃延期药时,延期药则以燃烧波的速度传递燃烧。Zhang Jinglin 等人^[33]又介绍了黑火药 50% 发火和临界发火的隔板厚度。

就目前的研究状况和文献的报道来看,由于烟火剂、点火药和延期药的冲击波点火是一个相当复杂的过程,所以,用实验的办法直接观察还是相当困难的,只能借助于间接的测量和分析来解释其点火过程。冲击波点火的研究尚停留在探索和定性的研究水平和研究阶段上,当前,建立一种定量评价点火药和烟火药冲击点火的实验方法,加强冲击波点火机理方面的研究工作十分重要。同时利用已建立的相应的数值模拟程序进行理论预测,还可大大降低昂贵的实验费用。

二、冲击波点火的应用背景

微电子与计算机技术、光电子技术、精确制导技术、新材料技术和自动化制造技术等高新技术的发展,给现代常规兵器带来革命性的变化,对武器的要求也越来越高。发展高技术兵器的关键之一是发展高技术的火工品以及点火、起爆技术。火工品是一切爆炸燃烧装置的起始能源,是常规兵器弹药的重要组成部分,是引信爆炸序列的起点。火工品可靠性是武器正常作用的保证,而火工品的安全性又是武器安全性的关键所在。只有利用现代高新技术设计和制造火工品,发展高水平的点火、起爆技术才能满足高技术兵器的要求,推动现代兵器的发展。现代高技术兵器要求火工



品、点火系统要向着微型化、多功能、高可靠性和高安全性的方向发展。

实现这一目标的关键是改变以烟火剂、点火药和延期药等敏感药剂作为核心药剂的传统火工品和点火系统的现状,实现火工品及点火系统药剂的钝感化。钝感化可有两途径,一是研制新型配方以满足不同感度的需求。火工品经历近一个世纪的发展,药剂的基本成分变化不大,要设计研制出一种新型的单质火工药剂具有一定的难度,同时需要较长的研究周期;二是对已有药剂进行改性,从而达到钝化的目的。

药剂的钝感化给点火系统的点火技术带来新的要求,迫切需要研究和开发与此相适应的高能量点火新技术,以实现可靠的点火和起爆。近年来,已经出现了一批新型起爆技术^[90]。

冲击波点火可通过诸如激光、爆炸桥丝、爆轰波和爆炸箔等形式来完成。它们有以下共同点:

①其本身需要外部提供很高的能量或脉冲方可正常工作,如爆炸网络必须在爆轰波或者冲击波作用下起爆,因此具有相当高的固有安全性;

②输出能量高,可显著提高火工品、点火系统激发的瞬发度和延期精度,保证点火的可靠性;

③具有比较窄的发火与不发火转变区域,点火阈值重现性好;

④传爆序列结构可得到简化,减少影响安全性和可靠性的因素。

由于这些特点,使这些技术已经、正在或者将要广泛地应用于现代兵器的火工品、点火系统中。

传统的爆炸序列中都含有敏感元件,因此在勤务处理及发射引起的冲击震动和电磁环境下,不能排除偶然发火的可能性。为确保传爆序列的安全性,对传爆序列的结构和药剂有了新的要求即取消敏感元件,采用钝感药剂,爆炸序列无需隔爆机构,这种序列被称为“直列式爆炸序列”。直列式爆炸序列要求点火系统的输出能量高,因此,冲击波点火技术是直列式爆炸序列点火的几种形



式之一。

火炮在现代军事武器和战争中占有非常重要的地位。由于近几十年科学技术的迅猛发展,尤其是各种制导技术的广泛应用,反坦克导弹和反坦克火箭筒从诞生以来一直发挥着巨大的作用。20世纪70年代开始,发达国家相继研究成功各种结构的装甲并广泛用于现代主战坦克上,主要有复合装甲、屏蔽装甲和反应装甲,使坦克的防护能力大大提高,甚至使各类武器所发射的破甲弹完全失效。我国炮兵反坦克武器目前在一定程度上还存在着武器有效射程近、武器威力不足、机动能力差和弹配比不协调等问题。随着现代军事科学技术的进一步发展,未来高技术战场环境武器装备将有重大的变革和发展,其中具有代表性的有:高技术头盔、智能侦察工具、战场系统化电子设备、战场机器人、尖端武器和作战模拟等6个部分。未来火炮武器系统仍然是地面战场上的重要装备和地面火力支柱。随着坦克装甲车辆反侵彻能力的加强和飞机航速的加快,现代战争对火炮的综合性能提出了更高的要求:远射程、大威力、高初速、高射速以及机动性等。因此,迫切需要进一步提高穿甲、破甲技术,进一步提高动能穿甲弹的性能,即发展反坦克火炮,特别是高膛压火炮。高膛压火炮具有发射高初速动能弹的能力,可以弥补反坦克导弹和火箭筒的不足。

所以,在药室容积、身管长度、最大压力和弹丸质量保持不变的情况下,如何大幅度提高弹丸的发射初速,是目前火炮设计的重要课题。要提高火炮射程或提高火炮初速,首先要提高火炮的膛内压力,这意味着要增加发射药的总能量和提高发射药的能量利用率。

为适应未来战争对火炮提出的要求,目前,在火炮设计中普遍通过提高发射药的装填密度和增加装药量实现提高初速的目的。装填密度从传统的 $600 \sim 700 \text{ kg/m}^3$ 提高到 900 kg/m^3 甚至 $1\,000 \text{ kg/m}^3$,但仍然沿用原有的传统点火、传火技术,造成多次重大事故。在事后的研究分析中发现,弹丸在发射过程中产生了异



常超高压,这一结果往往与膛内存在强烈的压力波有密切关系。由此可知,用增加装填密度和装药量的办法提高弹丸速度会带来一系列新的问题。比如,高装填密度使点火感度降低;同时,高装填密度还会带来高膛压、膛内压力严重波动甚至发生火炮膛炸等问题。对于大口径、高膛压火炮来说,这一问题更为严重。这是人们在发展高性能火炮中遇到的严重的安全问题。即使是已经研究定型的 120 mm 滑膛炮、120 mm 滑膛自行反坦克炮和 125 mm 滑膛坦克炮系统也仍然面临这一问题的困扰。未来高膛压反坦克炮的初速还将提高到 2 000 m/s,膛内压力波问题将更为突出。

压力波动程度可由膛内产生的第一个负压差的大小来衡量。而压力波动的强弱是压力波强度和由于挤压造成燃气生成速率的增大效应共同作用和叠加的结果。许多学者认为,产生压力波的因素主要在于点火系统。不均匀点火和局部燃气生成速率的不均匀性是压力波形成和发展的重要原因,前者是由于装药及点火系统不理想造成的,后者则是由于药床结构的不合理造成的。

凡是引起不均匀点火或点火同时性差的因素都会使药床中相应地产生或大或小的压力梯度,即产生压力波动和火药床的挤压。如局部点火(底部点火)、火药的装填密度过高或过低、火药颗粒尺寸较小、点火起始压力过高、火药起始气体生成速率过快和机械强度较低等因素都会使压力波增强。如果在点火阶段没有局部的猛燃区,且点火的一致性和均匀性又比较好,药床中的压力梯度在点燃初期可以得到缓和,药床的挤压和移动较弱,因此形成的压力波较小。

火炮膛内压力波的存在对火炮性能的影响和危害极大。压力波动严重时会导致膛内最大压力的增加;而轻度的压力波动可导致膛内产生不稳定燃烧,从而影响火炮弹道性能的稳定性,严重的压力波动甚至会使膛内压力反常增加,导致弹丸早炸、引信失灵甚至发生严重的膛炸事故。特别是在第 4 代大口径主战坦克炮的研究中,由于药室容积受到限制,这一问题更为突出。目前如何减小



火炮的膛内压力波动已成为各国火炮工作者关注的焦点。美国也已把膛内压力波作为一项安全标准列入弹药验收规程中。

改善和消除压力波有多种途径。概括起来主要可从 3 个方面入手,一是研制高能量、低烧蚀、火药力在 $(120 \sim 250) \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ 的发射药;二是在现有发射药的基础上,研究和改进装药结构及装填技术;三是改进或更新点火方式和点火系统的结构。而研制一种新型的发射药,无论是实验研制还是工艺性试验及生产均需要很长的周期,不能满足现代火炮系统飞速发展的要求。目前主要通过第二种途径改善火炮的膛内压力波。改进装药结构及装填技术可改善压力波动的状况,但效果不明显。解决不均匀点火和压力波问题应从装药结构、点火方式上着手。

改变点火方式的关键是解决点火的均匀性和同时性,而改善火炮点火的均匀性和同时性必须提高点火系统的点火速度并实现多点点火。实现这一要求的技术途径有激光多点点火、爆轰波和冲击波多点点火。

激光网络多点点火技术和电网络多点点火技术正是为解决火炮发射药床的点火一致性问题提出来的。激光网络多点点火技术包含由光导纤维束构成的网络,每根光导纤维一端连接点火药包,另一端连接激光发生器。点火药包的分布根据装药结构的要求而设计,激光将每个点火药包几乎同时点燃,从而实现均匀点火。这项技术在原理上是可行的,但实际应用时有较大难度,它需要把火炮系统中传统的击发点火改成激光输出装置,火炮的击发机构必须彻底改造并配置专门的适合实战条件的小型激光器。

电网络多点点火技术和激光网络多点点火有相似之处,它由连接按空间分布的各点火药包和电源的电导线构成网络,点火药包由电点火管点燃。这种点火技术的抗射频、抗电子干扰能力较差,不能满足安全性要求且可靠性不高。国外在这方面进行了尝试和研究,但似乎没有应用于火炮系统中。

冲击波点火的研究正是基于这一应用背景。

第 2 章 二维热爆炸稳定理论

本章从理论上研究二维热爆炸稳定态问题,包括二维热爆炸的临界特性及其表达式,热爆炸判据及其在临界状态下量纲为 1 的温升的数值解法,并给出不同形状的放热反应物质在各种条件下的热爆炸判据数值。

2.1 热爆炸理论研究中的维数概念

非均温放热反应系统的能量守恒微分方程

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.1)$$

式(2.1.1)是热爆炸理论研究的基本方程,其中 σ 、 c_v 、 k 和 c 分别表示反应物密度 (kg/m^3)、热容 [$\text{J}/(\text{kgK})$]、导热系数 [$\text{J}/(\text{mKs})$] 和浓度 (kg/m^3), n 为反应级数, Q (J/kg)、 A ($1/\text{s}$)、 E (J/mol) 分别表示放热反应的反应热、指前因子和活化能, R 为气体常数 [$\text{J}/(\text{molK})$], ∇^2 为 Laplace 算子。在直角坐标系、柱坐标系和球坐标系中(见图 2.1),上式可分别写成如下形式^[1]

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.2)$$

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.3)$$

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \tan \Psi} \frac{\partial T}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.4)$$

在适当的坐标系中,如果所研究系统的温度仅在一个坐标轴方向

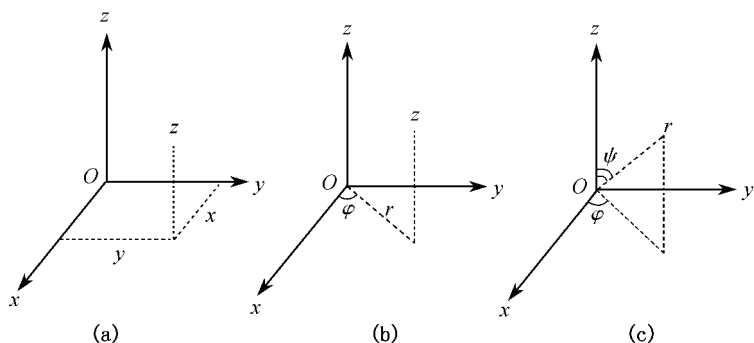


图 2.1 各种坐标系

(a) 直角坐标系; (b) 柱坐标系; (c) 球坐标系

上发生变化,就式(2.1.2)~式(2.1.4)来看,这在数学上属于一维问题,在这种情况下所研究的热爆炸问题称为一维热爆炸问题。同理,如果所研究系统的温度在二个或三个坐标轴方向上有变化,则可分别称为二维或三维热爆炸。

下面举例来看一下什么样形状的放热反应系统的热爆炸属于一维、二维或三维热爆炸。

一、一维热爆炸问题

① 无限大平板、表面各处散热条件相同的无限长圆柱和球,式(2.1.2)~式(2.1.4)可分别写成

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.5)$$

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.6)$$

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.7)$$

这就是在热爆炸理论中研究最多的 A 类形状放热反应系统的能量守恒方程。



② 内表面各处的散热条件相同、外表面各处的散热条件也相同的无限长空心柱和空心球能量守恒方程分别为式(2.1.6)和式(2.1.7)。

③ 有一对对称面处于绝热状态的无限长方形杆或有两对对称面处于绝热状态的长方体,在这种情况下,系统的温度仅在垂直于非绝热表面的法线方向上有变化,能量守恒方程同式(2.1.5)。

④ 两个端面处于绝热状态、侧表面各处的散热条件相同的有限长圆柱,这种情况下系统的温度仅在径向上有变化,能量守恒方程同式(2.1.6)。

⑤ 断面绝热、外表面各处的散热条件相同的无限长半圆柱和半球,系统的温度仅在径向上有变化,能量守恒方程同式(2.1.6)和式(2.1.7)。

二、二维热爆炸问题

① 无限长棱柱的系统温度在长度方向上没有变化,能量守恒方程式(2.1.2)成为

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_c^n A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.1.8)$$

② 上端面、下端面及侧表面各处的散热条件各自相同或全部相同的有限长圆柱系统的温度仅在轴向和径向有变化,能量守恒方程为

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_c^n A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.1.9)$$

③ 底面和侧面各处的散热条件各自相同或全部相同的圆柱体,其系统的温度与角度 φ 无关,能量守恒方程同式(2.1.9)。

④ 上底面、下底面和侧表面各处的散热条件分别相同或完全相同的圆台和无限长截头三棱柱能量守恒方程分别为式(2.1.9)和式(2.1.8)。



⑤ 底面和侧面各处的散热条件分别相同或完全相同的球冠, 其系统的温度与角度 φ 无关, 能量守恒方程式(2.1.4)成为

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \tan \psi} \frac{\partial T}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.10)$$

⑥ 表面各处的散热条件不完全相同的无限长圆柱, 在这种情况下, 系统的温度仅在轴向上无变化, 能量守恒方程式(2.1.3)变为

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right) + Qc^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1.11)$$

⑦ 无限长椭圆柱在直角坐标系或柱坐标系中, 系统的热能量守恒方程同式(2.1.8)或式(2.1.9)。

⑧ 表面各处的散热条件相同的椭球体在球坐标系中系统的温度与角度 φ 无关, 能量守恒方程同式(2.1.10)。

三、三维热爆炸问题

① 多面体系统的温度在 x, y, z 三个方向上都有变化, 能量守恒方程即式(2.1.2)。

② 侧表面各处的散热条件不完全相同的有限长圆柱和圆锥, 系统的温度不仅与 r 和 z 有关, 还与角度 φ 有关, 能量守恒方程即式(2.1.3)。

③ 表面各处的散热条件不完全相同的球和椭球体, 系统的温度与 r, ψ 和 φ 都有关, 能量守恒方程即式(2.1.4)。

从上面列举的例子可以看出, 热爆炸的维数不仅与物质的形状有关, 还与其表面的散热情况有关, 只有将两者结合起来考虑才能确定一个系统的热爆炸维数。对于 A 类形状系统, 在某些表面散热的情况下, 有可能属于二维或三维的热爆炸问题; 对于非 A



类形状系统,在一定的散热情况下也可能属于一维热爆炸问题。可见,将维数的概念引入到热爆炸理论研究中后,避免了按形状分类带来的局限性,为系统地研究热爆炸理论提供了方便。本章主要研究二维热爆炸理论的临界问题。

2.2 二维热爆炸的临界性和临界条件

热爆炸的一个显著特点是自热。由于自热而引起的着火、燃烧、爆炸等现象都属于热爆炸问题。从化学反应动力学的角度来看,所有这些现象的特征是由缓慢反应突然变成快速反应。这些现象发生与否的分水岭称为临界性。由临界性的物理意义推导出来的数学表达式,称为临界条件。再由临界条件经数学运算得到的反应物的物理、化学和热参数之间的相关值,称为热爆炸判据。对 A 类形状的放热反应系统来说,热爆炸稳定理论研究的基本方程——稳定态热平衡方程,经无量纲为 1 的处理后可写成如下形式^[2]

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{j}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) = 0 \quad (2.2.1)$$

且满足边界条件

$$\rho = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho} = 0 \quad (\text{对称加热条件}) \quad (2.2.2)$$

$$\rho = 1, \theta = 0 \quad (\text{Frank - Kamenetskii 边界条件}) \quad (2.2.3)$$

或
$$\rho = 1, \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + Bi\theta = 0 \quad (\text{Thomas 边界条件}) \quad (2.2.4)$$

其中 $j=0,1,2$ 分别对应于无限大平板、无限长圆柱和球,无量纲为 1

$$\rho = r/a_0$$

$$\theta = (T - T_a)/(RT_a^2/E)$$

$$\epsilon = RT_a/E$$



$$\delta = \frac{a_0^2 Q E c_0^n A \exp(-E/RT_a)}{k R T_a^2}$$

式(2.2.1)~式(2.2.2)和式(2.2.4)的定性解^[3]见图2.2。对于无限大平板式(1.2.1)~式(2.2.3)的定量解^[4]见图2.3。图中横坐标 θ_0 表示中心处($\rho=0$)的温升 θ 。

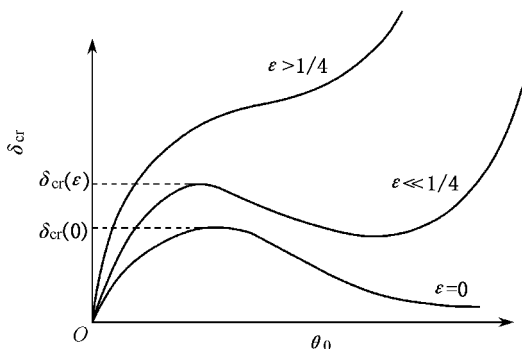


图 2.2 δ 与 θ_0 的定性关系

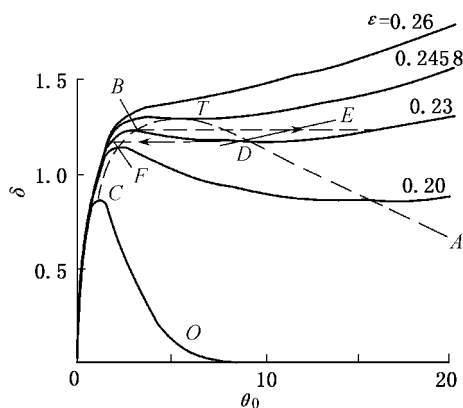


图 2.3 δ 与 θ_0 的定量关系



从图 2.2 和图 2.3 可以看出,当 $\epsilon=0$ 时,曲线有一个极值点(图 2.3 中的 C 点),就其物理意义讲,它对应于热爆炸。因为过了该点,式(2.2.1)就没有对应的解了,这意味着在 C 点上式(2.2.1)达到临界状态,过 C 点则进入“点火状态”。当 ϵ 超过某个值 ϵ_{tr} 时, δ 随 θ_0 的变化而连续变化,极值点不再存在。这种情况下,热爆炸的典型特性消失,放热反应不再出现向爆炸的转变,整个反应处于连续的变化中。由于 ϵ_{tr} 表示系统由爆炸性向连续性的转变,故叫转变点^[4~6], ϵ_{tr} 是转变值。 $0<\epsilon<\epsilon_{tr}$ 时,曲线既有极大点又有极小点,它表示 θ_0 较小时, θ_0 随 δ 增加而增加,但当 δ 达到 δ_{cr} 时(图 2.3 中的 B 点), θ_0 突然发生不连续跳跃,从较低的数值跳到较高的数值,这一导致温度大大增加的现象与热爆炸现象相对应, B 点为对应的点火点。如果系统开始就处于高温状态(θ_0 的值很大), δ 下降时 θ_0 也下降,达到图中曲线的极小点 D 点时,若 δ 值进一步下降,则温度也发生不连续跳跃,从较高温度跳到较低温度,这与熄火现象相对应, D 点为对应的熄火点。

在热爆炸理论中,中心问题是热爆炸临界参数,即 δ_{cr} 和 $\theta_{0,cr}$ 。根据以上分析,热爆炸临界条件可定义为

$$\frac{\partial \delta}{\partial \theta_0} = 0 \quad (2.2.5)$$

$$\frac{\partial^2 \delta}{\partial \theta_0^2} = 0 \quad (2.2.6)$$

式(2.2.5)和式(2.2.6)定义的热爆炸临界条件是针对一维热爆炸问题得到的。对于二维热爆炸问题,热爆炸临界条件又该如何定义呢?定性地讲,与一维热爆炸相同。

一、二维热爆炸物理模型及其数学描述

二维热爆炸的物理模型与一维热爆炸的物理模型^[2]基本相同,下面列出所考虑的模型的基本特性。



① 除了化学反应放热外,物质中没有体积热源。物质与环境的热交换仅发生在体系的表面上,且满足 Newton 冷却定律;

② 点火时反应物质的转变率很低,因此假定反应物质从整个自热到爆炸的过程中反应初始浓度(c_0)的变化可忽略不计,因此化学反应动力学规律可由所谓的“零级反应”来描述^[3],且遵守 Arrhenius 定律;

③ 物质内部各向同性。物质的物理性质(导热系数 k 、密度 σ 、比定容热容 c_v)、化学性质(表征活化能 E 、指前因子 A 、反应热 Q)及物质与环境之间的换热条件(表面换热系数 χ 、环境介质温度 T_a 、反应物的形状和尺寸)在整个自热到爆炸的过程中保持不变;

④ 在整个过程中物质不会发生相变;

⑤ 物质内部的传热由导热引起,反应物质无相对运动,因此没有对流传热。

描述上述热爆炸物理模型的基本方程为能量守恒方程,对于半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱(见图 2.4)在柱坐标系中的守恒方程形式为

$$\sigma c_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q c_0^n A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.2.7)$$

对于宽度为 $2a_0$ 、高宽比为 H 的无限长方形杆(见图 2.5)在直角坐标系中守恒方程为

$$\sigma c_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q c_0^n A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.2.8)$$

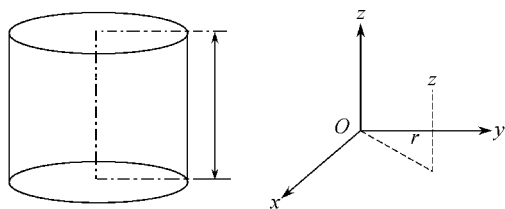


图 2.4 有限长圆柱

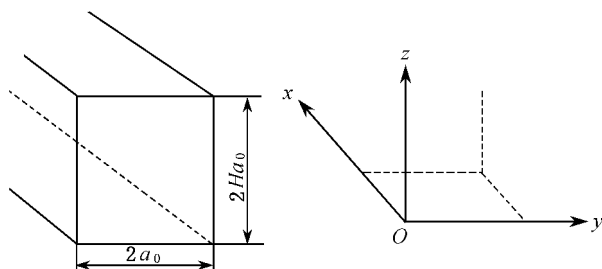


图 2.5 无限长方形杆

当反应物质的表面 χ 各处的换热系数相同时,如果令 R_1 和 R_2 分别表示 r 和 z (有限长圆柱)或 y 和 z (无限长方形杆),则式 (2.2.7) 和式 (2.2.8) 可简化合并为

$$\sigma c_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R_1^2} + \frac{j}{R_1} \frac{\partial^2 T}{\partial R_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial R_2^2} \right) + Qc_0^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.2.9)$$

且满足边界条件

$$R_1 = 0, \frac{\partial T}{\partial R_1} = 0 \quad (0 \leq R_2 \leq Ha_0) \quad (2.2.10)$$

$$R_2 = 0, \frac{\partial T}{\partial R_2} = 0 \quad (0 \leq R_1 \leq a_0) \quad (2.2.11)$$

$$R_1 = a_0, k \frac{\partial T}{\partial R_1} + \chi(T - T_a) = 0 \quad (0 \leq R_2 \leq Ha_0) \quad (2.2.12)$$

$$R_2 = Ha_0, k \frac{\partial T}{\partial R_2} + \chi(T - T_a) = 0 \quad (0 \leq R_1 \leq a_0) \quad (2.2.13a)$$

及初始条件

$$t = 0, T = T_i(R_1, R_2) \quad (2.2.13b)$$

其中 $j=0,1$ 分别对应于无限长方形杆和有限长圆柱。以上边界条件暗示了反应物的最大温度出现于反应物的几何中心处,即相应的导数为零。



引入如下量纲为 1 的参数

$$\begin{aligned}\rho_1 &= R_1/a_0 \\ \rho_2 &= R_2/Ha_0 \\ \theta &= (T - T_a)/(RT_a^2/E) \\ \epsilon &= RT_a/E \\ \delta &= \frac{a_0^2 Q E c_0^n A \exp(-E/RT_a)}{k R T_a^2} \\ Bi &= a_0 \chi/k\end{aligned}$$

其中 θ 、 ϵ 、 Bi 和 δ 与一维热爆炸理论中的定义^[2]一样,分别称为量纲为 1 的温升、量纲为 1 的活化能、 Bi 数和 Frank - Kamenetskii 参数。

如果仅考虑稳定态($\frac{\partial T}{\partial t}=0$)的情况,则式(2.2.9)~式(2.2.13)变为

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} + \delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) = 0 \quad (2.2.14)$$

$$\rho_1 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.2.15)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.2.16)$$

$$\rho_1 = 1, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + Bi\theta = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.2.17)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} + HBi\theta = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.2.18)$$

这就是无限长方形杆和有限长圆柱放热反应系统的量纲为 1 的稳定态热平衡方程。显然,式(2.2.14)~式(2.2.18)的定态解 $\theta(\rho_1, \rho_2)$ 无法由解析的方法得到,需要使用数值解法。

二、定态解的数值解法

1. 差分格式及差分方程

采用等步长 h 对区域 $(0 \leq \rho_1 \leq 1, 0 \leq \rho_2 \leq 1)$ 进行离散,如图 2.6 所示。用 (m, n) 表示节点位置,节点 (m, n) 处的 θ 表示成 $\theta_{m,n}$, 使用五点差分格式^[7],并用中心差商来近似一阶和二阶偏导数,则



可写出式(2.2.14)~式(2.2.18)对应于各节点的差分方程,其内节点差分方程为

$$-2(1+1/H^2)\theta_{m,n} + (1/H^2)(\theta_{m,n+1} + \theta_{m,n-1}) + \left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,n} + \left[1 - \frac{j}{1(m-1)}\right]\theta_{m-1,n} + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,n}}{1 + \epsilon \theta_{m,n}}\right) = 0 \quad m, n = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.2.19)$$

对边界节点则需要作一些适当处理。因为边界条件式(2.2.15)~式(2.2.18)中 θ 对 ρ_1 (或 ρ_2)的偏导数都是一阶的,如果用一阶向前或向后差商去近似,则由此得到的差分方程截断误差为 $O(h)$,而内节点的差分方程式(2.2.19)截断误差为 $O(h^2)$,这样,在一个差分格式中的不同方程,它们的截断误差在数量级上有差别,这显然会影响到最后的计算精度。为了提高整个离散方程的计算精度,对边界节点应作进一步处理。常用的方法之一是用中心差商代替边界上的一阶偏微分商,为此在边界外设虚假节点^[8],如图2.7所示。这样便可以写出各边界节点对应的差分方程,以下是具体形式。

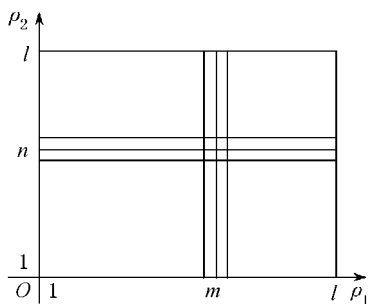


图 2.6 区域离散化

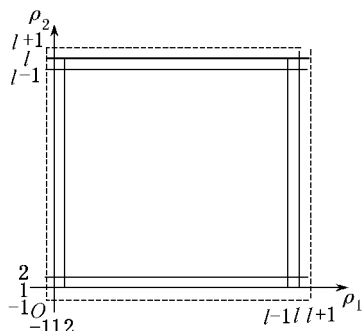


图 2.7 虚假节点

当 $\rho_2 = 0$ ($0 \leq \rho_1 \leq 1$)时,式(2.2.14)对应于各节点的差分方程为



$$\begin{aligned}
 & -2(1+1/H^2)\theta_{m,1} + (1/H^2)(\theta_{m,2} + \theta_{m,-1}) + \\
 & \left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,1} + \left[1 - \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m-1,1} + \\
 & h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,1}}{1 + \epsilon \theta_{m,1}}\right) = 0 \quad m = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.2.20)
 \end{aligned}$$

根据边界条件式(2.2.16), 有

$$\frac{\theta_{m,2} - \theta_{m,-1}}{2h} = 0 \quad \text{即} \quad \theta_{m,2} - \theta_{m,-1} = 0, \theta_{m,2} = \theta_{m,-1}$$

将上式代入式(2.2.20)并整理后得

$$\begin{aligned}
 & -2(1+1/H^2)\theta_{m,1} + (2/H^2)\theta_{m,2} + \\
 & \left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,1} + \left[1 - \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m-1,1} + \\
 & h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,1}}{1 + \epsilon \theta_{m,1}}\right) = 0 \quad m = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.2.21)
 \end{aligned}$$

当 $\rho_1 = 0$ ($0 \leq \rho_2 \leq 1$) 时, 式(2.2.14)中 $\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1}$ 一项出现了奇异

点, 但根据洛必达法则可知

$$\lim_{\rho_1 \rightarrow 0} \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = \lim_{\rho_1 \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} \Big|_{\rho_1 = 0}$$

这样式(2.2.14)又可写成

$$(1+j) \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} = -\delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right)$$

它对应于各节点的差分方程则为

$$\begin{aligned}
 & -2(1+j+1/H^2)\theta_{1,n} + (1/H^2)(\theta_{1,n+1} + \theta_{1,n-1}) + \\
 & (1+j)(\theta_{2,n} + \theta_{-1,n}) + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,n}}{1 + \epsilon \theta_{1,n}}\right) = 0 \\
 & n = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.2.22)
 \end{aligned}$$

根据边界条件式(2.2.13), 有

$$\frac{\theta_{2,n} - \theta_{-1,n}}{2h} = 0 \quad \text{即} \quad \theta_{2,n} - \theta_{-1,n} = 0, \theta_{-1,n} = \theta_{2,n}$$

代入式(2.2.22)得



$$\begin{aligned}
& -2(1+j+1/H^2)\theta_{1,n} + (1/H^2)(\theta_{1,n+1} + \theta_{1,n-1}) + \\
& 2(1+j)\theta_{2,n} + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,n}}{1+\epsilon\theta_{1,n}}\right) = 0 \quad n = 2, 3, \dots, l-1
\end{aligned} \quad (2.2.23)$$

当 $\rho_1=0$, $\rho_2=0$ 时, 式(2.2.14)对应于节点(1,1)的差分方程为

$$\begin{aligned}
& -2(1+j+1/H^2)\theta_{1,1} + (1/H^2)(\theta_{1,2} + \theta_{1,-1}) + \\
& (1+j)(\theta_{2,1} + \theta_{-1,1}) + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,1}}{1+\epsilon\theta_{1,1}}\right) = 0
\end{aligned} \quad (2.2.24)$$

根据边界条件式(2.2.15)和式(2.2.16)有

$$\begin{aligned}
\theta_{1,-1} &= \theta_{1,2} \\
\theta_{-1,1} &= \theta_{2,1}
\end{aligned} \quad (2.2.25)$$

代入式(2.2.24)得

$$\begin{aligned}
& -2[(1+j) + 1/H^2]\theta_{1,1} + (2/H^2)\theta_{1,2} + 2(1+j)\theta_{2,1} + \\
& h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,1}}{1+\epsilon\theta_{1,1}}\right) = 0
\end{aligned} \quad (2.2.26)$$

当 $\rho_1=0$ ($0 \leq \rho_2 \leq 1$) 时, 式(2.2.14)对应于各节点差分方程为

$$\begin{aligned}
& -2(1+1/H^2)\theta_{l,n} + (1/H^2)(\theta_{l,n+1} + \theta_{l,n-1}) + \\
& \left[1 + \frac{j}{2(l-1)}\right]\theta_{l+1,n} + \left[1 - \frac{j}{2(l-1)}\right]\theta_{l-1,n} + \\
& h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{l,n}}{1+\epsilon\theta_{l,n}}\right) = 0
\end{aligned} \quad (2.2.27)$$

根据边界条件式(2.2.17)得

$$\frac{\theta_{l+1,n} - \theta_{l-1,n}}{2h} + Bi\theta_{l,n} = 0$$

$$\text{即} \quad \theta_{l+1,n} = -2hBi\theta_{l,n} + \theta_{l-1,n}$$

代入式(2.2.27)得

$$\begin{aligned}
& -2[2hBi(1+jh/2) + 2(1+1/H^2)]\theta_{l,n} + \\
& (1/H^2)(\theta_{l,n+1} + \theta_{l,n-1}) + 2\theta_{l-1,n} + \\
& h^2 \exp\left(\frac{\theta_{l,n}}{1+\epsilon\theta_{l,n}}\right) = 0 \quad n = 2, 3, \dots, l-1
\end{aligned} \quad (2.2.28)$$



当边界点为 $(l, 1)$ 时, 式(2. 2. 14)对应于节点 $(l, 1)$ 的差分方程为

$$\begin{aligned} & -2(1 + 1/H^2)\theta_{l,1} + (1/H^2)(\theta_{l,2} + \theta_{l,-1}) + \\ & \left[1 + \frac{j}{2(l-1)}\right]\theta_{l+1,1} + \left[1 - \frac{j}{2(l-1)}\right]\theta_{l-1,1} + \\ & h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{l,1}}{1 + \epsilon \theta_{l,1}}\right) = 0 \end{aligned} \quad (2. 2. 29)$$

根据边界条件式(2. 2. 16)和式(2. 2. 17)

$$\begin{aligned} \theta_{l,2} &= \theta_{l,-1} \\ \theta_{l+1,1} &= -2hBi\theta_{l,1} + \theta_{l-1,1} \end{aligned} \quad (2. 2. 30)$$

将式(2. 2. 30)代入式(2. 2. 29), 经整理后得

$$\begin{aligned} & -[2hBi(1 + jh/2) + 2(1 + 1/H^2)]\theta_{l,1} + (2/H^2)\theta_{l,2} + \\ & \theta_{l-1,1} + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{l,1}}{1 + \epsilon \theta_{l,1}}\right) = 0 \end{aligned} \quad (2. 2. 31)$$

当 $\rho_2 = 1 (0 \leq \rho_1 \leq 1)$ 时, 式(2. 2. 14)对应于各节点的差分方程为

$$\begin{aligned} & -2(1 + 1/H^2)\theta_{m,l} + (1/H^2)(\theta_{m,l+1} + \theta_{m,l-1}) + \\ & \left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,l} + \left[1 - \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m-1,l} + \\ & h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,l}}{1 + \epsilon \theta_{m,l}}\right) = 0 \quad m = 2, 3, \dots, l-1 \end{aligned} \quad (2. 2. 32)$$

根据边界条件式(2. 2. 18)有

$$\frac{\theta_{m,l+1} - \theta_{m,l-1}}{2h} + HBi\theta_{m,l} = 0$$

即
$$\theta_{m,l+1} = 2hHBi\theta_{m,l} + \theta_{m,l-1}$$

代入式(2. 2. 32)得

$$\begin{aligned} & -[2(1 + 1/H^2) + 2hBi/H]\theta_{m,l} + (2/H^2)\theta_{m,l-1} + \\ & \left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,l} + \left[1 - \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m-1,l} + \\ & h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,l}}{1 + \epsilon \theta_{m,l}}\right) = 0 \quad m = 2, 3, \dots, l-1 \end{aligned} \quad (2. 2. 33)$$



当边界点为 $(1, l)$ 时, 式(2. 2. 14)对应于节点 $(1, l)$ 的差分方程为

$$-2(1+j+1/H^2)\theta_{1,l} + (1/H^2)(\theta_{1,l+1} + \theta_{1,l-1}) + (1+j)(\theta_{2,l} - \theta_{-1,l}) + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,l}}{1 + \epsilon \theta_{1,l}}\right) = 0 \quad (2. 2. 34)$$

根据边界条件式(2. 2. 15)和式(2. 2. 18)有

$$\begin{aligned} \theta_{-1,l} &= \theta_{2,l} \\ \theta_{1,l+1} &= -2hHBi\theta_{1,l} + \theta_{1,l-1} \end{aligned}$$

将上两式代入式(2. 2. 34), 经整理后得

$$-2(1+j+1/H^2 + hBi/H)\theta_{1,l} + (2/H^2)\theta_{1,l-1} + 2(1+j)\theta_{2,l} + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,l}}{1 + \epsilon \theta_{1,l}}\right) = 0 \quad (2. 2. 35)$$

当边界点为 (l, l) 时, 式(2. 2. 14)对应于节点 (l, l) 的差分方程为

$$\begin{aligned} &-2(1+1/H^2)\theta_{l,l} + (1/H^2)(\theta_{l,l+1} + \theta_{l,l-1}) + \\ &\left[1 + \frac{j}{2(l-1)}\right]\theta_{l+1,l} + \left[1 - \frac{j}{2(l-1)}\right]\theta_{l-1,l} + \\ &h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{l,l}}{1 + \epsilon \theta_{l,l}}\right) = 0 \end{aligned} \quad (2. 2. 36)$$

根据边界条件式(2. 2. 17)和式(2. 2. 18)有

$$\begin{aligned} \theta_{l+1,l} &= -2hHBi\theta_{l,l} + \theta_{l-1,l} \\ \theta_{l,l+1} &= -2hHBi\theta_{l,l} + \theta_{l,l-1} \end{aligned}$$

将上两式代入式(2. 2. 36), 经整理后得

$$-2[2(1+1/H^2) + 2hBi/H + 2hBi(1+jh/2)]\theta_{l,l} + 2/H^2\theta_{l,l-1} + 2\theta_{l-1,l} + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{l,l}}{1 + \epsilon \theta_{l,l}}\right) = 0 \quad (2. 2. 37)$$

这样, 由差分方程式(2. 2. 19)、式(2. 2. 21)、式(2. 2. 23)、式(2. 2. 25)、式(2. 2. 27)、式(2. 2. 29)、式(2. 2. 31)、式(2. 2. 33)、式(2. 2. 35)和式(2. 2. 37)便构成了一个包含有 $2+l^2$ 个变量的非线性方程组。当 ϵ 给定后, 再就 $\theta_{l,l}$ 取不同的值, 则可通过解这个 $l \times l$ 维非线性方程组得到对应的 δ 值, 即量纲为1的稳定态热平衡方程式(2. 2. 14)的定态解, 从而得到 $\delta(\theta_0)$ 。



2. 非线性方程组的数值解法——同伦延拓法

这种方法的详细讨论见文献[9]。

令 $\theta_{m,n} = \theta_k$, $k = m + (n-1) \times l$, $N = l \times l$, 则上述非线性方程组可写成如下形式

$$\begin{aligned} f_1(\theta_1, \theta_2, \dots, \epsilon, \delta) &= 0 \\ &\vdots \\ f_N(\theta_1, \theta_2, \dots, \epsilon, \delta) &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.38)$$

其中 ϵ, θ_1 为已知参数。为了下面讨论的方便, 再设 $\delta = x_1$, $\theta_m = x_m$ ($m=2, 3, \dots, N$), 这样式(2.2.38)可写成一般形式

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_N) &= 0 \\ &\vdots \\ f_N(x_1, x_2, \dots, x_N) &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.39)$$

其中 f_i ($i=1, 2, \dots, N$) 是定义在 N 维 Euclid 空间 R^N 中开域 D 上的实质函数。若用向量记号, 令

$$F(x) = \begin{bmatrix} f_1(x) \\ \vdots \\ f_N(x) \end{bmatrix}, \quad x = \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix}, \quad 0 = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

则上述方程可写为

$$F(x) = 0 \quad (2.2.40)$$

这里 F 表示定义在 R^N 中开域 D 上的非线性映像, 记为

$$F: D \subset R^N \rightarrow R_N$$

若存在 $x^* \in D$, 使 $F(x^*) = 0$, 则 x^* 称为方程组(2.2.40)的解。

(1) 延拓法与延拓性

使用一般的迭代法求解方程组(2.2.40)的解是很困难的, 因为它们都要求初始近似 x^0 与解 x^* 充分接近, 才能使迭代序列 $\{x^k\}$ 收敛于 x^* 。实际情况中要找到要求的迭代初值 x^0 往往很难做到, 特别是在高维情况下。为了解决这个问题, 可用延拓法(Continuation)从任一点出发求解方程组(2.2.40)的解, 它对 x^0 没有严格限制。因此, 延拓法作为扩大收敛范围的一种算法是比



较有效的。

延拓法的思想就是对所考虑的问题引入参数 t , 构成一簇映像 H , 使当 t 为某一特征值 (例如 $t=1$) 时, H 的映像就是映像 F ; 而当 $t=0$ 时, 得出方程 $F_0(x)=0$ 的解 x^0 。确切地说, 就是构成一簇映像 $H: D_x[0,1] \supset R^{N+1} \rightarrow R^N$, 代替单个映像 F , 使 H 满足条件

$$H(x_0, 0) = F_0(x), \quad H(x, 1) = F(x), \quad \forall x \in D \quad (2.2.41)$$

其中 $F_0(x)=0$ 的解 x^0 为已知, 而式 $H(x, 1)=0$ 就是原来的非线性方程式 (2.2.40)。现在就把问题变成同伦方程

$$H(x, t) = 0, \quad t \in [0, 1], \quad \forall x \in D \quad (2.2.42)$$

的解 $x=x(t)$, 这里 $x: [0,1] \rightarrow R^N$ 连续依赖于 t 。当 $t=0$ 时, 式 (2.2.42) 的解 x^0 为已知, 当 $t=1$ 时, 式 (2.2.42) 的解 $x=x(1)$ 就是式 (2.2.40) 的解。换句话说, 若有连续映像 $x: [0,1] \rightarrow D \supset R^N$, 使

$$H(x(t), t) = 0, \quad \forall t \in [0, 1] \quad (2.2.43)$$

则 $x=x(t)$ 表示 R^N 内一条空间曲线 C , 它的一端表示某个给定点 x^0 , 另一端是 $F(x)=0$ 的解 $x^*=x(1)$ 。映像 $H: D_x[0,1] \supset R^{N+1} \rightarrow R^N$ 称为同伦映像。延拓法就是把求式 (2.2.40) 的解转变为求同伦方程 (2.2.42) 的解, 故又称为同伦 (Homotopy) 法。

构造满足式 (2.2.41) 的同伦映像可以是各种各样的, 例如, 可令

$$H(x, t) = tF(x) + (1-t)F_0(x), \quad x \in D, \quad t \in [0, 1] \quad (2.2.44)$$

其中 F_0 为已知映像, $F_0(x)=0$ 的解 x^0 已知, 可取为

$$H(x, t) = F(x) + (t-1)F(x^0), \quad t \in [0, 1], \quad x \in D \quad (2.2.45)$$

它是式 (2.2.44) 中取 $F_0(x)=F(x)-F(x^0)$ 得到的, 若取 $F_0(x)=A(x-x^0)$, A 为 N 阶非奇异矩阵, 则得

$$H(x, t) = tF(x) + (1-t)A(x-x^0), \quad (2.2.46)$$



由此可以看到,用延拓法求式(2.2.40)的解,可构成不同的同伦 H ,并通过解同伦方程式(2.2.42)得到。

(2) 同伦延拓法

同伦延拓法是采用一种预报-校正算法跟踪曲线 C 的,它从 $y^0 = (x^0, t_0) \in R^{N+1}$ 开始,计算曲线上一串点 y^1, y^2, \dots , 使得每个点是由 $y^i(x^i, t_i) \in R^{N+1}$ 通过预测步(如切线长的 Euler)求得 z^0 , 再经 Newton 迭代实现校正而得。下面讨论预测方向的选择,取下一个预测点为

$$z^0 = y^i + \delta_i u^i \quad (2.2.47)$$

其中 $\delta_i > 0$ 是一个确定的步长, $u^i \in R^{N+1}$ 是方程

$$\begin{bmatrix} H'(y^i) \\ (u^i)^T \end{bmatrix} u^i = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.48)$$

的解,它满足

$$(u^{i-1})^T u^i > 0 \quad (2.2.49)$$

其中 0 是 N 维零向量。如果 y^i 是 H 的一个正则点,则 $\text{rank}(H'(y^i)) = N$ (rank 表示行列式的秩),因此式(2.2.48)的解 u^i 是从 $H'(y^i)$ 的零空间出发的两个单位向量,条件式(2.2.49)保证了沿不变的方向跟踪曲线 C 。可使用稳定的数值方法求解线性方程组式(2.2.48),例如可用行和列旋转的 Gauss 矩阵消元法,不稳定时可用 Householder 变换。

如果要求曲线 C 按弧长参数 s 变化,即

$$\begin{aligned} C = \{y(s) = (x(s), t(s)) \mid H(y(s)) = 0, \\ y(0) = (x^0, t_0), s = [0, s]\} \end{aligned}$$

则对 $H(y(s)) = 0$ 关于弧长微分得到

$$\begin{bmatrix} H'(y(s)) \\ y(s)^T \end{bmatrix} y(s) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \text{ 其中 } y = dy/dt \quad (2.2.50)$$

记矩阵

$$A(y(s)) = \begin{bmatrix} H'(y(s)) \\ y(s)^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_x(y(s)) \\ x^T(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_t(y(s)) \\ t(s) \end{bmatrix}$$



这里 H_x 、 H_t 分别表示 H 对 x 和 t 的偏导数。假定 C 由 H 的正则点组成,故 $A(y(s))$ 非奇异,从 z^0 出发用 Newton 步进行迭代校正,解下列方程

$$\begin{aligned} H'(z^0)\omega^k &= -H(z^k) \\ (u^i)^T \omega^k &= 0 \\ z^{k+1} &= z^k + \omega^k \end{aligned} \quad k = 0, 1, \dots \quad (2.2.51)$$

这里 z^0 是由式 (2.2.47) ~ 式 (2.2.49) 得到的预测点。从 $k=0$ 开始迭代,直到满足

$$|H(z^k)| \leq \epsilon |H'(z^0)| \quad (2.2.52)$$

时停止,并令 $y^{i+1} = z^{k+1}$,如图 2.8 所示,在跟踪过程中,为了避免不必要步骤及远离曲线而自动进行加速或减速。

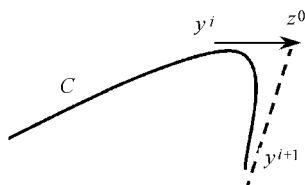
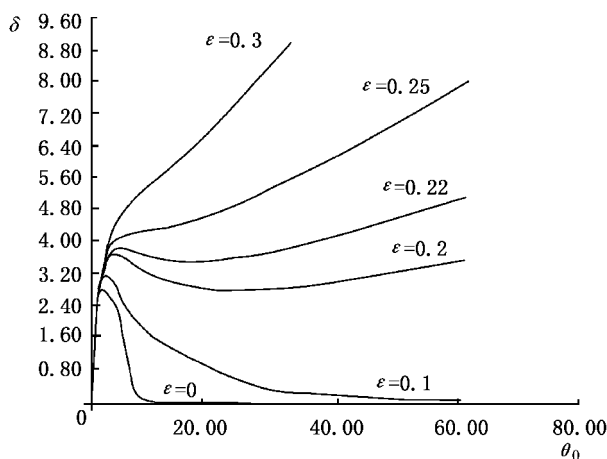


图 2.8 对曲线 C 的跟踪

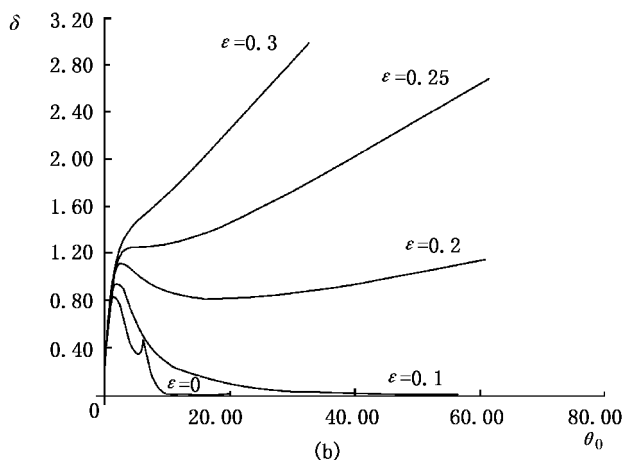
(3) 计算结果及讨论

使用前面介绍的同伦延拓法求解方程组 (2.2.38)。

从图 2.9 与图 2.10 中可以看出,等高圆柱和无限长方形杆的定态解与 A 类形状的定态解(见图 2.2 ~ 图 2.3)是类似的,惟一的不同之处是,对于等高圆柱,当 $\epsilon=0$ 时 $\delta-\theta_0$ 曲线出现了第二个极大点。为了进一步观察这一特性,对等高圆柱的定态解又作了更详细的计算,结果见图 2.11 ~ 图 2.12。可见,第二个极大点的出现是有条件的, ϵ 一定时, Bi 太小(如 $\epsilon=0$ 时 Bi 小于 0.1)或 Bi 一定时, ϵ 太大(如 $Bi=1$ 时 ϵ 大于 0.07)都不会产生这一现象;在第二个极大点上,一定的 δ 值对应着 3 个 θ_0 值($\epsilon=0$)或 4 个 θ_0 值($\epsilon>0$),在数学上这一点是不稳定的。因此,第二个极大点没有实际物理意义。



(a)



(b)

图 2.9 等高圆柱的定态解

(a) $Bi=10^4$; (b) $Bi=1$

二维热爆炸问题的定态解与一维热爆炸问题的定态解有着相似的特性,基于同样的物理分析,可给出二维热爆炸的临界条件为



$$\frac{\partial \delta}{\partial \theta_0} = 0 \quad (2.2.53)$$

$$\frac{\partial^2 \delta}{\partial \theta_0^2} = 0 \quad (2.2.54)$$

至此,通过数值分析的方法,得到了二维热爆炸的临界条件,它与一维热爆炸的临界条件的形式完全一样。

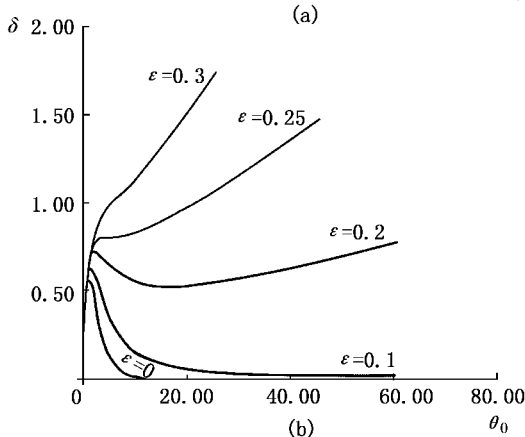
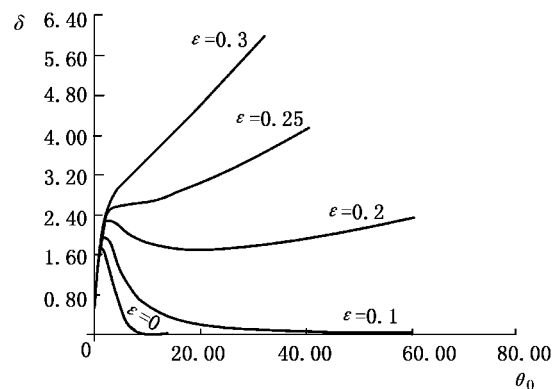


图 2.10 无限长方形杆的定态解

(a) $Bi=10^4$; (b) $Bi=1$

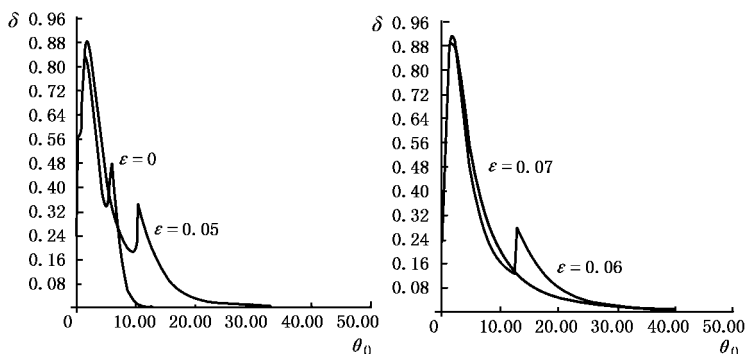


图 2.11 $Bi=1$ 时等高圆柱在 ε 取不同值时的定态解

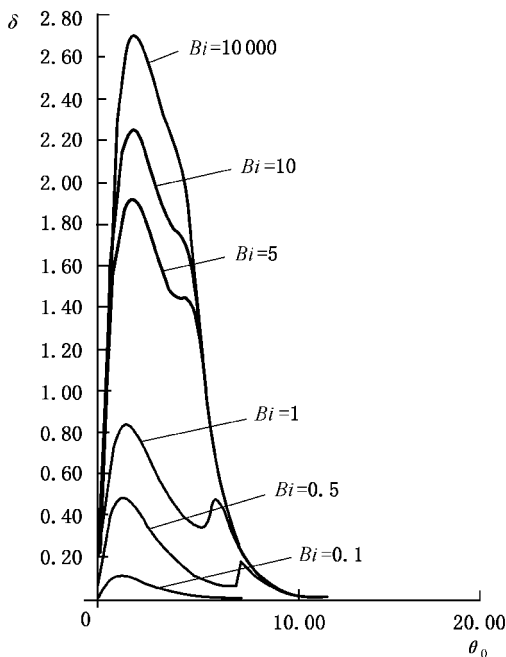


图 2.12 $\varepsilon=0$ 时等高圆柱在 Bi 取不同值时的定态解



2.3 二维热爆炸临界参数

二维稳定态热平衡方程在满足临界条件式(2.2.53)和式(2.2.54)时 δ 的解 δ_{cr} 是一个表征放热反应系统能否发生热爆炸的临界值。如果系统的 δ 值小于或等于 δ_{cr} , 则热爆炸不会发生; 如果系统的 δ 值大于 δ_{cr} , 则将发生热爆炸, 故又将 δ_{cr} 称为热爆炸判据, 它是热爆炸理论在实际应用中最有意义的参数之一。

本节以有限长圆柱、无限长方形杆、圆锥体、无限长等腰三棱柱、圆台和无限长截头等腰三棱柱放热反应系统为例, 给出求解二维热爆炸问题爆炸判据的数值计算方法及各种系统热爆炸判据的值, 同时还可以得到临界状态下系统内部各点温升的值。

一、有限长圆柱和无限长方形杆

1. 满足 Frank - Kamenetskii 边界条件

Frank - Kamenetskii 边界条件表示反应物表面的温度等于环境温度^[10], 其物理意义是假定反应物边界是热的良导体, 热流阻力完全在反应物内部的导热过程中。满足 Frank - Kamenetskii 条件时, 半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱放热反应系统和宽度为 $2a_0$ 、高宽比为 H 的无限长方形杆放热反应系统的稳定态热平衡方程同式(2.2.14), 即

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} = -\delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) \quad (2.3.1)$$

它满足边界条件

$$\rho_1 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.2)$$

$$\rho_2 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0, (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.3.3)$$

$$\rho_1 = 1, \theta = 0, (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.4)$$

$$\rho_2 = 1, \theta = 0, (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.3.5)$$



其中 $j=0,1$ 分别对应着无限长方形杆和有限长圆柱。

在 ϵ 取值一定时 ($\epsilon < \epsilon_{cr}$)，式(2.3.1)~式(2.3.5)在满足临界条件式(2.2.53)和式(2.2.54)时的解 δ_{cr} 和 θ_{cr} 就是本节要求的值。显然， δ_{cr} 和 θ_{cr} 没有解析解，需要使用数值解法来解得。

(1) 差分格式及差分方程

采用 2.2 节中使用的差分格式及对边界点的处理方法，可写出式(2.3.1)~式(2.3.5)对应于各节点的差分方程，具体形式为

$$-2(1+1/H^2)\theta_{m,n} + (1/H^2)(\theta_{m,n+1} + \theta_{m,n-1}) +$$

$$\left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,n} + \left[1 - \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m-1,n} +$$

$$h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,n}}{1 + \epsilon \theta_{m,n}}\right) = 0 \quad m, n = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.3.6)$$

$$-2(1+1/H^2)\theta_{m,1} + (2/H^2)\theta_{m,2} +$$

$$\left[1 + \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m+1,1} + \left[1 - \frac{j}{2(m-1)}\right]\theta_{m-1,1} +$$

$$h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{m,1}}{1 + \epsilon \theta_{m,1}}\right) = 0$$

$$m = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.3.7)$$

$$- [2(1+j) + 1/H^2]\theta_{1,n} + (1/H^2)(\theta_{1,n+1} + \theta_{1,n-1}) +$$

$$2(1+j)\theta_{2,n} + h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,n}}{1 + \epsilon \theta_{1,n}}\right) = 0$$

$$n = 2, 3, \dots, l-1 \quad (2.3.8)$$

$$-2(1+j+1/H^2)\theta_{1,1} + (2/H^2)\theta_{1,2} + 2(1+j)\theta_{2,1} +$$

$$h^2 \delta \exp\left(\frac{\theta_{1,1}}{1 + \epsilon \theta_{1,1}}\right) = 0 \quad (2.3.9)$$

$$\theta_{m,1} = 0, \quad m = 1, 2, \dots, l \quad (2.3.10)$$

$$\theta_{1,n} = 0, \quad n = 1, 2, \dots, l \quad (2.3.11)$$

(2) 求解 δ_{cr} 和 θ_{cr}

令 $\theta_{m,n} = \theta_k, k = m + (n-1)(l-1), N = (l-1)(l-1)$ ，则式(2.3.6)~式(2.3.9)可写成一般形式



$$f_i(\epsilon, \delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.3.12)$$

当 ϵ 的值给定后, 式(2.3.12)包含着 $N+1$ 个变量, 即 $\delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N$ 。根据分歧理论中的隐函数定理^[11,12]可知, 式(2.3.12)出现极值解(即 $\delta - \theta_0$ 曲线上极大点的值)的必要条件是

$$f_{N+1}(\epsilon, \delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) = \det \mathbf{J}(\epsilon, \delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) = 0 \quad (2.3.13)$$

其中 \mathbf{J} 是 Jacobi 矩阵, 它的元素是

$$g_{ij} = \frac{\partial f_i(\epsilon, \delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)}{\partial \theta_j} \quad i, j = 1, 2, \dots, N$$

这样原式(2.3.12)和必要条件式(2.3.13)一起构成了一个 $N+1$ 维非线性方程组, 它的解就是 δ_{cr} 和 θ_{cr} 。

非线性方程组(2.3.12)和(2.3.13)的求解比较困难, 这是因为 $\det \mathbf{J}$ 的值对 $(\delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)$ 比较敏感, 特别是在 N 值较大的情况下。为了解决这一困难, 可使用 Seydel^[13] 提出的替换法, 即用式(2.3.14)和式(2.3.15)代替式(2.3.13)

$$f_{i+N}(\epsilon, \delta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) = \sum_{j=1}^N g_{ij} \Phi_j = 0 \quad (2.3.14)$$

$$\Phi_1 - 1 = 0 \quad (2.3.15)$$

这样 δ_{cr} 和 θ_{cr} 的求解最后就归结为求解由式(2.3.12)、式(2.3.14)和式(2.3.15)构成的 $2N+1$ 维非线性方程组的问题了, 这里仍旧使用在 2.2 节中提到的同伦延拓法。同伦延拓法虽然是一种目前求解非线性方程组最为有效的方法, 但当方程组的数目太大时, 求解起来还是比较困难的。

差分方程式(2.3.6)~式(2.3.9)的截断误差均为 $O(h^2)$ 。为了提高计算精度, 必须减小 h , 即增大 $l(l=1/h)$, 这样, 方程的数目必然要急剧增加, 这从 N 与 h 之间所遵循的关系 $2N+1=2(h^{-1}-1)^2+1$ 可以看出。为了既能提高计算精度, 又不至于使所解方程组的数目太大, 可使用 Richardson 外推法^[14,15]。具体到这里的情况就是, 先分别求出步长取 $1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2$ 时 δ_{cr} 和



θ_{cr} 的值, 然后按照下面的公式(2.3.16)来外推精度更高的相应值, 但外推对象仅适应于 δ_{cr} 和 θ_0 (中心处的量纲为 1 的温升), 对于其他节点, θ_{cr} 的值不能每次都得到, 因而无法实施外推法。

$$\alpha_{cr} = \frac{b_4 - (6/5)^8 a_4}{1 - (6/5)^8} \quad (2.3.16)$$

其中, α_{cr} 表示 δ_{cr} 或 $\theta_{0,cr}$ 。

$$a_4 = \frac{b_3 - (6/5)^6 a_3}{1 - (6/5)^6}$$

$$b_4 = \frac{c_3 - (5/4)^6 b_3}{1 - (5/4)^6}$$

$$a_3 = \frac{b_2 - (6/5)^4 a_2}{1 - (6/5)^4}$$

$$b_3 = \frac{c_2 - (5/4)^4 b_2}{1 - (5/4)^4}$$

$$c_3 = \frac{d_2 - (4/3)^4 c_2}{1 - (4/3)^4}$$

$$a_2 = \frac{\alpha_{cr}(1/5) - (6/5)^2 \alpha_{cr}(1/6)}{1 - (6/5)^2}$$

$$b_2 = \frac{\alpha_{cr}(1/4) - (5/4)^2 \alpha_{cr}(1/5)}{1 - (5/4)^2}$$

$$c_2 = \frac{\alpha_{cr}(1/3) - (4/3)^2 \alpha_{cr}(1/4)}{1 - (4/3)^2}$$

$$d_2 = \frac{\alpha_{cr}(1/2) - (3/2)^2 \alpha_{cr}(1/3)}{1 - (3/2)^2}$$

计算表明, 按式(2.3.16)外推出来的值其精度可达 10^{-8} 。

(3) 计算结果及讨论

① H 的大小对临界值的影响。

取 $\epsilon=0$ (指数近似), 不同 H 值对应的 δ_{cr} 和 $\theta_{0,cr}$ 的计算结果见表 2.1。

表 2.1 H 的大小对临界值的影响($\varepsilon=0$)

H	无 限 长 方 形 杆		圆 柱	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
0.1	88.106	1.229	88.451	1.292
0.5	4.261	1.374	5.262	1.594
1	1.702	1.392	2.765	1.614
2	1.066	1.375	2.156	1.572
3	0.952	1.347	2.054	1.523
5	0.898	1.296	2.011	1.458
10	0.881	1.228	2.000	1.404
15	0.879	1.205	—	—
∞	0.878	1.187	2.000	1.386

注:表中最后一行为无限大平板和无限长圆柱的值,数据来自于文献[2]。

从表 2.1 可以看出,无限长方形杆和有限长圆柱的 δ_{cr} 值都随 H 增大而减小,分别趋于无限大平板和无限长圆柱的 δ_{cr}^0 。通过对 $(\delta_{cr} - \delta_{cr}^0)^{1/2}$ 与 $1/H$ 进行线性回归,发现无论对无限长方形杆,还是对有限长圆柱, δ_{cr} 与 H 之间满足下面的关系

$$(\delta_{cr} - \delta_{cr}^0)^{1/2} = -0.053 + 0.937/H, r = 1.00 \quad (2.3.17)$$

其中 r 表示 $(\delta_{cr} - \delta_{cr}^0)$ 与 $1/H$ 的线性相关系数。

当 $H=5$ 时,无限长方形杆(有限长圆柱)的 δ_{cr} 值比无限大平板(无限长圆柱)的仅偏高 5%(0.5%)左右。因此,在实际处理热爆炸临界性问题时,可将高宽之比大于 5 的无限长方形杆和长径比大于 5 的圆柱作为无限大平板和无限长圆柱来对待。

对于无限长方形杆,当高宽比为 0.1(即 $H=0.1$)时, $\delta_{cr} = 88.106$,这是以其宽度的 1/2 为特征长度(见图 2.13(a))时的值。如果把高度的 1/2 作为特征长度(见图 2.13(b)),则此时热爆炸判据为

$$\begin{aligned} \delta_{cr}(a_0) &= \frac{(a'_0)^2 c_0^n QEA \exp(-E/RT_a)}{kRT_a^2} \\ &= \frac{(0.1a_0)^2 c_0^n QEA \exp(-E/RT_a)}{kRT_a^2} \end{aligned}$$



$$=0.01\delta_{\text{cr}}(a_0) = 0.01 \times 88.106 \approx 0.881$$

它与 $H=10$ (特征长度见图 2.13(b)) δ_{cr} 的值 (0.88) 是一样的, 而 $\theta_{0,\text{cr}}$ 的值在 $H=0.1$ 和 $H=10$ 的时候也是相同的, 对 $H=0.5$ 和 $H=2$ 时的 δ_{cr} 和 $\theta_{0,\text{cr}}$ 的值加以比较, 可得到同样的结论, 这说明计算方法 是合适的。

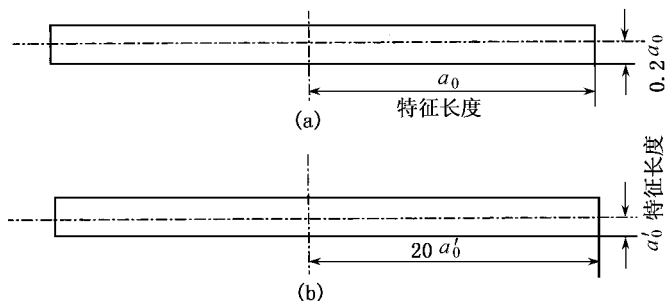


图 2.13 无限长方形杆的截面图

(a) 以宽度的 $1/2$ 为特征长度时的值; (b) 以高度的 $1/2$ 为特征长度时的值

长径比为 0.1 的圆柱的 δ_{cr} 值为 88.451, 如果将该圆柱长度的 $1/2$ 作为特征半径, 则 δ_{cr} 的值可转换为 0.884 51, 仅比无限大平板偏高 0.6%。在实际处理热爆炸临界性问题时, 可以将长径比小于 0.1 的圆柱, 也即把圆盘看做无限大平板。

对 δ_{cr} 的值, 本节的计算结果与已有的解析结果及数值结果作一比较, 见表 2.2 和表 2.3。可见, 本节的结果与已有的数值结果是一致的。

表 2.2 无限长方形杆和等高圆柱的 δ_{cr} 值 ($\varepsilon=0$)

出 处	无限长方形杆	等高圆柱
Frank - Kamenetskii ^[16]	—	2.81
Wake ^[17]	1.69	2.76
Gray ^[18]	1.76	2.9(2.775)
Boddington ^[19]	1.72	2.84
Boddington ^[20]	1.250 ~ 1.814	1.86 ~ 3.01



续表

出 处	无限长方形杆	等高圆柱
Park ^[21]	1.737	2.783
Zaturska ^[22]	1.597	2.568
Tam ^[23]	1.81	3.04
Anderson ^[24]	1.703	2.767
Park ^[21] ; Anderson ^[24] ; Simpson ^[25] ; Moore ^[26] ; Seydel ^[27] ; Roose ^[28]	1.782	—
本文	1.702	2.764

表 2.3 长径比不同的有限长圆柱的 δ_{cr} 值 ($\varepsilon=0$)

δ_{cr} \ H	0.2	0.5	1	2	5
出 处					
Wake ^[17]	0.908	—	2.775	—	1.996
Hardee ^[29]	0.899 6	—	2.783	—	1.996
秦承森 ^[30]	0.869	—	2.568	—	1.921
Anderson ^[24]	—	5.263	2.767	2.157	—
本文	—	5.262	2.764	2.156	2.011

② ε 的大小对临界值的影响。

计算 H 取 1 和 5 的时候,不同 ε 值对应的 δ_{cr} 和 $\theta_{0,cr}$ 的值,结果见表 2.4。

表 2.4 ε 的大小对临界值的影响

形状	H	$\varepsilon=0$		$\varepsilon=0.02$		$\varepsilon=0.05$		$\varepsilon=0.1$	
		δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
无限长方形杆	1	1.702	1.392	1.740	1.456	1.803	1.567	1.925	1.810
	5	0.898	1.296	0.917	1.356	0.950	1.489	1.012	1.688
有限长圆柱	1	2.764	1.614	2.829	1.691	2.935	1.826	3.142	2.123
	5	2.011	1.458	2.056	1.528	2.131	1.649	2.275	1.917

表中结果表明, ε 的大小对 δ_{cr} 的影响与无限大平板和无限长圆柱的情况类似^[2],如 $\varepsilon=0.05$ 时 δ_{cr} 的值比 $\varepsilon=0$ 时的值偏高约



6%, $\epsilon=0.1$ 时 δ_{cr} 的值比 $\epsilon=0$ 时的值偏高约 13%。在 $\epsilon \neq 0$ 时, 本节的结果与 Parks 得到的值一致(见表 2.5)^[21]。

表 2.5 δ_{cr} 值的比较

δ_{cr} \ 方法 \ ϵ	0.02	0.05
Parks	2.83	2.93
本文	2.829	2.935

2. 满足 Thomas 边界条件

Frank - Kamenetskii 边界条件基于一个通常的假设,即在器壁上(对气体而言)或在表面上(对固体而言),反应物温度等于环境温度。就实际情况而言,热流的阻力不仅出现于内部,而且还出现于其边界,这就必须考虑新的边界条件。Thomas 在 1958 年提出了以下边界条件(称 Thomas 边界条件)

$$k \frac{dT}{dr} + \chi(T - T_a) = 0, r = a_0 \quad (2.3.18)$$

这个边界条件的物理意义是,在边界上内部热到边界的速率等于热从表面传递到环境中的速率。

用量纲为 1 的量来表达时,式(2.3.18)可写为

$$\frac{d\theta}{d\rho} + Bi\theta = 0, \rho = 1 \quad (2.3.19)$$

式(2.3.19)实际上包含了 Frank - Kamenetskii 边界条件式(2.3.4)或式(2.3.5),因为 $Bi \rightarrow \infty$ 时, $1/Bi \rightarrow 0$, 式(2.3.19)可改写为

$$\frac{1}{Bi} \frac{d\theta}{d\rho} + \theta = 0, \rho = 1$$

第一项为零,于是得 $\theta = 0$, 这就是式(2.3.4)或式(2.3.5)。式(2.3.19)还包括了热爆炸中另一个边界条件,它刚好是 Biot 数的另一个极限,即 $Bi=0$, 此时

$$\frac{d\theta}{d\rho} = 0, \rho = 1 \quad (2.3.20)$$



这正是 Semenov 边界条件^[2]。

从传热角度来分析的话,因为 $Bi = a_0\chi/k$, 所以 $Bi \rightarrow \infty$ 意味着 $\chi \rightarrow \infty$, 它表示反应物的表面换热系数为无限大, 即在反应物表面上没有热阻, 这正是 Frank - Kamenetskii 边界条件所基于的假设。 $Bi \rightarrow 0$ 则意味着 $k \rightarrow \infty$ 或 $\chi \rightarrow 0$, 它表示反应物的导热系数为无穷大或反应物表面的热阻为无穷大, 进一步讲, 导热系数为无穷大意味着反应物的各点温度趋于一致, 表面热阻为无穷大则意味着反应物处于绝热状态, 而在绝热状态下即使 k 不是很大, 反应物的各点温度也必然相同, 这正是 Semenov 系统具有的特性。

在 Semenov 系统的热爆炸理论研究中^[2], 曾引入一个称之为 Semenov 数的参数

$$\phi = \frac{VQEc_0^n A \exp(-E/RT_a)}{\chi SRT_a^2}$$

其中 S 和 V 表示反应物的表面积和体积, 它的临界值 $\phi = e^{-1}$, 这也就是 Semenov 系数的热爆炸判据。对于半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱和宽度为 $2a_0$ 、高宽比为 H 的无限长方形杆

$$\phi = \frac{Ha_0}{1+iH} \frac{VQEc_0^n A \exp(-E/RT_a)}{\chi SRT_a^2}$$

$i=0, 1$ 分别对应于无限长方形杆和有限长圆柱, 与式

$$\delta = \frac{a_0^2 QEc_0^n A \exp(-E/RT_a)}{kRT_a^2} \quad \text{及} \quad Bi = a_0\chi/k$$

可以看出, δ 、 ϕ 和 Bi 三者之间满足下面的关系

$$\delta = \phi Bi \frac{1+iH}{H}$$

当 $Bi \rightarrow 0$ 时, 在临界状态下, 上式又可写成

$$\delta_{cr} = \phi_{cr} Bi \frac{1+iH}{H} = e^{-1} Bi \frac{1+iH}{H} \quad (2.3.21)$$

(1) 各个表面的表面换热系数相同

满足 Thomas 边界条件时, 如果半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱或宽度为 a_0 、高宽比为 H 的无限长方形杆放热反应系统各个表面的表面换热系数相同, 则系统的热平衡方程同式



(2.2.14), 即

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} = -\delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) \quad (2.3.22)$$

且满足边界条件

$$\rho_1 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.23)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.3.24)$$

$$\rho_1 = 1, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + Bi\theta = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.25)$$

$$\rho_2 = 1, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} + HBi\theta = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.3.26)$$

同满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时的情况一样, 式(2.3.22)在满足热爆炸临界条件式(2.2.53)和式(2.2.54)时的解 δ_{cr} 和 θ_{cr} 就是满足 Thomas 边界条件时有限长圆柱和无限长方形杆的热爆炸临界值, 其求解过程可概括为, 先写出上述方程组对应于各节点的差分方程(见式(2.2.19)、式(2.2.21)、式(2.2.23)、式(2.2.25)、式(2.2.27)、式(2.2.29)、式(2.2.31)、式(2.2.33)、式(2.2.35)和式(2.2.37)), 再使用前面讲述的求解满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时热爆炸临界值所使用的计算方法, 即可算得 δ_{cr} 和 θ_{cr} 的值, 结果见表 2.6 和表 2.7。

从表 2.6 和表 2.7 所列的计算结果可以看出, 当 H 一定时, $Bi=10^4$ 时 δ_{cr} 的值与 $Bi \rightarrow \infty$ (满足 Frank - Kamenetskii 边界条件)时 δ_{cr} 的值是一样的; 当 H 一定时, δ_{cr} 的值随 Bi 减小而减小, 但在 Bi 大于 10^2 时, δ_{cr} 的值随 Bi 的变化不大。当 Bi 趋于零时, δ_{cr} 也趋于零, 这意味着系统在绝热状态下必然会发生热爆炸, 与定性分析得到的结论一致; 当 Bi 一定时, 有限长圆柱和无限长方形杆的 δ_{cr} 值都随 H 增大而减小, 分别趋于无限长圆柱和无限大平板在同一 Bi 时的热爆炸判据 δ_{cr}^0 的值。通过对 $(\delta_{cr} - \delta_{cr}^0)$ 与 $1/H$ 的数值进行线性回归后还可以看到, 在 $Bi \geq 1$ 的时候, δ_{cr} 与 H 基本满足关系



$$(\delta_{\text{cr}} - \delta_{\text{cr}}^0)^{1/2} = A + B/H$$

其中 A 、 B 的值及其线性相关系数 r 的值见表 2.8。

表 2.6 有限长圆柱 H 和 Bi 对临界性的影响

(a) $\epsilon=0$									
Bi	$H=0.2$		$H=0.5$		$H=1$		$H=2$		
	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$\theta_{0,\text{cr}}$
10^4	23.104	1.427	5.260	1.506	2.764	1.612	2.156	1.571	
10^3	22.897	1.428	5.243	1.587	2.761	1.614	2.158	1.560	
10^2	21.141	1.434	5.098	1.587	2.712	1.615	2.117	1.572	
10^1	11.743	1.448	3.968	1.575	2.298	1.603	1.803	1.565	
5	7.928	1.411	3.183	1.538	1.954	1.574	1.535	1.540	
10^0	2.286	1.219	1.197	1.264	0.841	1.311	0.673	1.344	
10^{-1}	8.254	1.028	0.144	1.034	0.107	1.041	0.009	1.056	
10^{-2}	0.026	1.001	0.015	1.004	0.011	0.999	0.009	1.005	
Bi	$H=3$		$H=5$		$H=10$		无限长圆柱		
	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$\theta_{0,\text{cr}}$
10^4	2.054	1.522	2.012	1.459	2.003	1.408	2.000	1.386	
10^3	2.058	1.524	2.009	1.461	1.998	1.406	1.996	1.386	
10^2	2.016	1.527	1.972	1.464	1.962	1.404	1.961	1.386	
10^1	1.789	1.519	1.667	1.453	1.648	1.420	1.654	1.378	
5	1.468	1.496	1.408	1.445	1.393	1.390	—	—	
10^0	0.624	1.339	0.592	1.303	0.578	1.244	0.576	1.188	
10^{-1}	0.083	1.069	0.078	1.098	0.074	1.189	0.072	1.024	
10^{-2}	0.009	1.007	0.008	1.010	0.008	1.010	0.007	1.002	
注:无限长圆柱的临界值来自于文献[2]。									
(b) $\epsilon=0.05$									
Bi	$H=0.5$		$H=1$		$H=2$		$H=3$		$H=5$
	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$\theta_{0,\text{cr}}$
10^4	5.585	1.800	2.973	1.829	2.283	1.786	2.144	1.682	1.131
10^3	5.408	1.801	2.880	1.829	2.244	1.785	2.104	1.682	2.090
10^2	4.211	1.783	2.440	1.814	1.911	1.774	1.780	1.682	1.765
10^1	1.260	1.413	0.887	1.466	0.701	1.506	0.638	1.487	0.625
10^{-1}	0.152	1.150	0.113	1.160	0.009	1.117	0.084	1.205	0.082

表 2.7 无限长方形杆 H 和 Bi 对临界性的影响

(a) $\epsilon=0$						
Bi	$H=1$		$H=2$		$H=3$	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	1.701	1.391	1.066	1.374	0.951	1.343
10^3	1.698	1.392	1.064	1.374	0.949	1.346
10^2	1.668	1.391	1.047	1.373	0.932	1.350
10^1	1.415	1.384	0.901	1.368	0.800	1.346
5	1.213	1.368	0.780	1.363	0.688	1.338
10^0	0.538	1.220	0.372	1.256	0.323	1.262
10^{-1}	0.071	1.031	0.053	1.047	0.046	1.070
10^{-2}	0.006	0.996	0.005	1.000	0.005	1.007
Bi	$H=5$		$H=10$		无限大平板	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	0.911	1.29	0.881	1.237	0.878	1.187
10^3	0.895	1.294	0.880	1.222	0.877	1.187
10^2	0.881	1.292	0.864	1.241	0.861	1.187
10^1	0.750	1.295	0.730	1.229	0.729	1.183
5	0.644	1.292	0.623	1.230	—	—
10^0	0.290	1.243	0.272	1.201	0.271	1.105
10^{-1}	0.041	1.082	0.038	1.111	0.036	1.016
10^{-2}	0.004	1.010	0.004	1.033	0.004	1.002
注:无限大平板的临界值来自于文献[2]。						
(b) $\epsilon=0.05$						
Bi	$H=1$		$H=2$		$H=3$	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	1.803	1.567	1.129	1.547	0.952	1.450
10^1	1.500	1.558	0.956	1.545	0.792	1.460
10^0	0.563	1.364	0.393	1.407	0.306	1.395
10^{-1}	0.075	1.150	0.056	1.166	0.044	1.205

在 Bi 取 0.1 或 0.01 时,按式(2.3.21)算得的 δ_{cr} 值记做 δ_{cr}^* 。与表 2.6(a)和表 2.7(b)中相应的 δ_{cr} 值相比(见表 2.9)可以看出,在 $Bi=0.01$ 时, δ_{cr}^* 与 δ_{cr} 基本上相等,在 $Bi=0.1$ 时, δ_{cr}^* 比 δ_{cr} 偏高 0.003。因此,可以认为关系式(2.3.21)在 $Bi<0.1$ 时已能成立。

表 2.8 A 、 B 和 r 的值

Bi	有限长圆柱			无限长方形杆		
	A	B	r	A	B	r
10^4	-0.051 2	0.928	1.00	-0.028 9	0.934	0.999
10^3	-0.063 1	0.928	1.00	-0.047 9	0.954	1.00
10^2	-0.048 8	0.889	1.00	-0.043 5	0.942	1.00
10^1	0.086 2	0.633	0.996	-0.035 2	0.873	0.999
10^0	0.151 0	0.247	0.973	0.027 7	0.512	0.982
10^{-1}	0.081 1	0.073 5	0.973	0.041 1	0.153	0.983
10^{-2}	0.035 1	0.021 6	0.983	0.000 3	0.049 9	0.865

当 $\varepsilon=0.05$ 时 δ_{cr} 的值比 $\varepsilon=0$ 时的值偏高约 6% 左右。对于有限长圆柱的 δ_{cr} 值,就本节的计算结果与已有的解析结果及数值结果加以比较(见表 2.10)可以看到,解析解的精度对于等高圆柱或在 Bi 很大的情况下还是可以的,但对于非等高圆柱当 Bi 较小的时候就要差多了。

表 2.9 δ_{cr} 和 δ_{cr}^* 的比较

Bi	H	有限长圆柱		无限长方形杆	
		δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^{-2}	0.2	0.026	0.026	—	0.022
	0.5	0.015	0.015	—	0.011
	1.0	0.011	0.011	0.006	0.007
	2.0	0.009	0.009	0.005	0.006
	3.0	0.009	0.009	0.005	0.005
	5.0	0.008	0.008	0.004	0.004
	10.0	0.008	0.008	0.004	0.004
10^{-1}	0.2	0.254	0.258	—	0.221
	0.5	0.144	0.147	—	0.110
	1.0	0.107	0.110	0.071	0.074
	2.0	0.089	0.092	0.053	0.055
	3.0	0.083	0.086	0.046	0.049
	5.0	0.078	0.081	0.041	0.044
	10.0	0.074	0.077	0.038	0.041

(2) 各个表面的表面换热系数不完全相同

对于半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱和宽为 $2a_0$ 、高宽比为 H 的无限长方形杆放热反应系统,当其表面散热情况如图 2.14 所示时,量纲为 1 的稳定态热平衡方程同式(2.3.22),即



$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} = -\delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) \quad (2.3.27)$$

 表 2.10 δ_{cr} 值的比较

(a) $\epsilon = 0.05$						
Bi	10^1		10^2		10^4	
H	本文	[23]	本文	[23]	本文	[23]
1	2.440	2.568	2.880	2.979	2.937	2.912
2	1.911	2.547	2.244	2.801	2.283	2.259
4	1.780	2.506	2.104	2.661	2.145	2.096
(b) $\epsilon = 0$						
Bi	10^{-1}		10^0		10^1	
H	本文	[24]	本文	[24]	本文	[24]
1	0.107	0.081	0.841	0.675	2.298	2.143

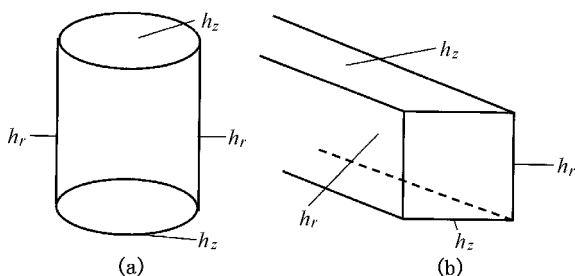


图 2.14 表面换热系数示意图

(a) 有限长圆柱; (b) 无限长方形杆

它所满足的边界条件与式(2.3.23)~式(2.3.26)有所不同, 应为

$$\rho_1 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.28)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.3.29)$$

$$\rho_1 = 1, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + Bi_r \theta = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.30)$$



$$\rho_2 = 1, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} + HBi_z \theta = 0, (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (2.3.31)$$

其中 $Bi_r = a_0 \chi_r / k$, $Bi = a_0 \chi_z / k$ 。

就上述方程组, 使用在求解 $Bi_r = Bi_z = Bi$ 的情况下系统的热爆炸临界值时所使用的方法, 即可算得 Bi_r 和 Bi_z 取不同值时相应的 δ_{cr} 和 $\theta_{0,cr}$ 的值, 结果见表 2.11 和表 2.12。

表 2.11 $H=1$ 时 Bi_r 和 Bi_z 的大小对临界值的影响 ($\varepsilon=0$)

(a) 有限长圆柱						
Bi_r	$Bi_z = 10^5$		$Bi_z = 10^1$		$Bi_z = 10^0$	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	2.764	1.612	2.629	1.610	2.244	1.525
10^1	2.435	1.607	2.289	1.603	1.899	1.518
10^0	1.423	1.405	1.283	1.400	0.841	1.311
10^{-1}	0.951	1.212	0.800	1.211	0.342	1.132
10^{-3}	0.880	1.187	0.729	1.182	0.271	1.105
Bi_r	$Bi_z = 10^{-1}$		$Bi_z = 10^{-3}$		无限长圆柱	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	2.037	1.411	2.000	2.386	2.000	1.386
10^1	1.688	1.399	1.654	1.378	1.654	1.378
10^0	0.611	1.207	0.577	0.198	0.576	1.188
10^{-1}	0.107	1.041	0.072	1.025	0.072	1.024
10^{-3}	0.016	0.036	0.001	1.000	—	—
(b) 无限长方形杆						
Bi_r	$Bi_z = 10^5$		$Bi_z = 10^1$		$Bi_z = 10^0$	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	1.701	1.391	1.559	1.387	1.135	1.306
10^1	1.559	1.387	1.415	1.384	0.988	1.303
10^0	1.135	1.305	0.988	1.303	0.538	1.220
10^{-1}	0.913	1.206	0.766	1.204	0.306	1.123
10^{-3}	0.879	1.187	0.729	1.183	0.271	1.105
Bi_r	$Bi_z = 10^{-1}$		$Bi_z = 10^{-3}$		无限长圆柱	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
10^4	0.913	1.205	0.878	1.187	0.878	1.187
10^1	0.767	1.205	0.730	1.183	0.729	1.183
10^0	0.306	1.122	0.271	1.106	0.271	1.105
10^{-1}	0.071	1.031	0.036	1.016	0.036	1.016
10^{-3}	0.036	0.061	0.006	0.996	—	—

表 2.12 H 的大小对临界值的影响 ($\varepsilon=0$)

(a) 有限长圆柱								
Bi	$H=0.2$		$H=1$		$H=2$		$H=5$	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
$Bi_r=10^4$	2.002	1.385	2.000	1.386	1.999	1.386	2.000	1.390
$Bi_z=10^{-3}$								
$Bi_r=10^{-3}$	21.94	1.186	0.880	1.187	0.223	1.189	0.036	1.186
$Bi_z=10^4$								
(b) 无限长方形杆								
Bi	$H=0.2$		$H=1$		$H=2$		$H=5$	
	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$
$Bi_r=10^{-3}$	21.94	1.187	0.879	1.187	0.219	1.187	0.036	1.187
$Bi_z=10^4$								
$Bi_r=10^4$	0.880	1.189	0.879	1.187	0.878	1.187	0.878	1.189
$Bi_z=10^{-3}$								

对于有限长圆柱而言,当 Bi_z 取 10^{-3} 时可认为圆柱的上下端面处于绝热状态,从传热的角度来讲,这相当于无限长圆柱。因此,在 $Bi_z=10^{-3}$ 时有限长圆柱的 $\delta_{cr}(Bi_r)$ 和 $\theta_{0,cr}(Bi_r)$ 的值应该等于无限长圆柱的相应值,而与 H 无关,计算结果也证实了这一点(见表 2.11(a) 和表 2.12(a))。同样,对于无限长方形杆, $Bi_z=10^{-3}$ 时 $\delta_{cr}(Bi_r)$ 和 $\theta_{0,cr}(Bi_r)$ 的值与无限大平板的相应值也是一致的(见表 2.11(b) 和表 2.12(b))。

当 $Bi_r=10^{-3}$ 时,有限长圆柱和无限长方形杆则相当于以它们的高宽作为厚度的无限大平板,因此,在 $Bi_r=10^{-3}$ 、 $Bi_z=10^4$ 时有限长圆柱或无限长方形杆的 δ_{cr} 和 $\theta_{0,cr}$ 应分别接近 0.878 和 1.187。但表 2.13 中所列的 δ_{cr} 的计算结果是以半径(对有限长圆柱)或半宽(对无限长方形杆)为特征长度时得到的值,如果将它们高度的 $1/2$ 作为特征长度,且记在这种情况下的爆炸判据为 δ'_{cr} ,则

$$\delta'_{cr} = \delta_{cr} H^2$$

按照这一关系转换后,对应于不同 δ_{cr} 的 δ'_{cr} 值见表 2.13。可见 δ'_{cr} 的值与无限大平板的热爆炸判据(0.878)相当接近。

表 2.13 δ_{cr} 和 δ'_{cr} 的值

形状	H	0.2	1	2	5
有限长 圆 柱	δ_{cr}	21.94	0.880	0.223	0.036
	δ'_{cr}	0.878	0.880	0.892	0.900
无限长 方形杆	δ_{cr}	21.94	0.879	0.219	0.036
	δ'_{cr}	0.878	0.879	0.876	0.900

二、无限长等腰三棱柱和圆锥体 (满足 Frank - Kamenetskii 边界条件)

满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时,二分之一底边长为 a_0 、高度为 Ha_0 的无限长等腰三棱柱(如图 2.15 所示)放热反应系统以直角坐标系表示的稳定态热平衡方程为

$$k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + Qc_0^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0 \quad (2.3.32)$$

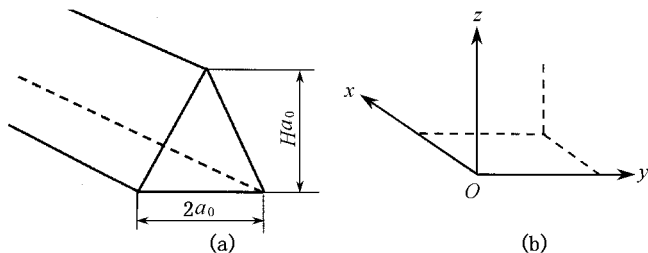


图 2.15 无限长等腰三棱柱

且满足边界条件

$$y = 0, \frac{\partial T}{\partial y} = 0, (0 \leq z \leq Ha_0) \quad (2.3.33)$$

$$z = 0, T = T_a, (0 \leq y \leq a_0) \quad (2.3.34)$$

$$z + Hy = Ha_0, T = T_a, (0 \leq y \leq a_0) \quad (2.3.35)$$

底圆半径为 a_0 、高度为 Ha_0 的圆锥体(如图 2.16 所示)放热反应系统以柱坐标系表示的热平衡方程为



$$k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q c_0^n A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) = 0 \quad (2.3.36)$$

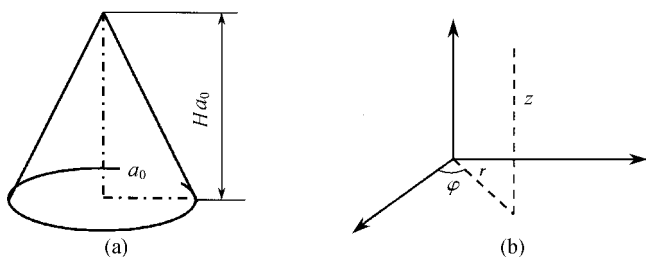


图 2.16 圆锥体

且满足条件

$$r = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (0 \leq z \leq H a_0) \quad (2.3.37)$$

$$z = 0, \quad T = T_a, \quad (0 \leq r \leq a_0) \quad (2.3.38)$$

$$z + H r = H a_0, \quad T = T_a, \quad (0 \leq r \leq a_0) \quad (2.3.39)$$

引入量纲为 1 的参数, 式(2.3.32)~式(2.3.35)与式(2.3.36)~式(2.3.39)则可简化合并为

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} = -\delta \exp \left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta} \right) \quad (2.3.40)$$

$$\rho_1 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.41)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \theta = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq a_0) \quad (2.3.42)$$

$$\rho_1 + \rho_2 = 1, \quad \theta = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq a_0) \quad (2.3.43)$$

其中 $j=0,1$ 分别对应于无限长等腰三棱柱和圆锥体, 这就是满足 Frank-Kamenetskii 边界条件时无限长等腰三棱柱和圆锥体放热反应系统的量纲为 1 的稳定态热平衡方程。

式(2.3.40)~式(2.3.43)在满足热爆炸临界条件式(2.3.53)和式(2.2.54)时的解可采用类似于在 2.3 节中描述的、为求得满



足 Frank - Kamenetskii 边界条件时有限长圆柱和无限长方形杆放热反应系统的热爆炸临界值所使用的计算方法得到,但这里在使用 Richardson 外推法时,用到的步长分别取 $1/10$ 、 $1/9$ 、 $1/8$ 、 $1/7$ 、 $1/6$ 时的值,所以外推公式与式(2. 3. 17)有所不同,应为

$$\delta_{cr} = \frac{b_4 - (10/9)^8 a_4}{1 - (10/9)^8}$$

其中

$$a_4 = \frac{b_3 - (10/9)^6 a_3}{1 - (10/9)^6}$$

$$b_4 = \frac{c_3 - (9/8)^6 b_3}{1 - (9/8)^6}$$

$$a_3 = \frac{b_2 - (10/9)^4 a_2}{1 - (10/9)^4}$$

$$b_3 = \frac{c_2 - (9/8)^4 b_2}{1 - (9/8)^4}$$

$$c_3 = \frac{d_2 - (8/7)^4 c_2}{1 - (8/7)^4}$$

$$a_2 = \frac{\delta_{cr}(1/9) - (10/9)^2 \delta_{cr}(10/9)}{1 - (9/8)^2}$$

$$b_2 = \frac{\delta_{cr}(1/8) - (9/8)^2 \delta_{cr}(1/9)}{1 - (9/8)^2}$$

$$c_2 = \frac{\delta_{cr}(1/7) - (8/7)^2 \delta_{cr}(1/8)}{1 - (8/7)^2}$$

$$d_2 = \frac{\delta_{cr}(1/6) - (7/6)^2 \delta_{cr}(1/7)}{1 - (7/6)^2}$$

δ_{cr} 的计算结果见表 2. 14 和表 2. 15。

δ_{cr} 的值随 H 的减小急剧增大,这意味着对于底圆半径或底边长一定的圆锥或无限长等腰三棱柱放热反应系统来说,其形状越尖,发生热自燃(热爆炸)的可能性越大; H 相同时,圆锥体的 δ_{cr} 值远大于无限长等腰三棱柱的 δ_{cr} 值; ϵ 对 δ_{cr} 值的影响与无限长方形杆或有限长圆柱的情况相似,如 $\epsilon=0.05(0.10)$ 时 δ_{cr} 的值比 $\epsilon=0$ 时的值偏高约 $6\%(13\%)$; 本节的计算结果与 Anderson 和



Zienkiewicz 的数值结果一致^[24]，但与 Hardee 的近似解析结果相差较大^[29]，这从表 2.16 可以看出。

表 2.14 H 的大小对 δ_{cr} 值的影响 ($\varepsilon=0$)

H	δ_{cr}	
	无限长等腰三棱柱	圆锥体
0.2	110.3	124.3
0.5	23.13	29.75
1	8.475	12.30
1.732	4.527	7.263
2	3.192	6.420
3	2.799	4.878

表 2.15 ε 的大小对 δ_{cr} 值的影响 ($H=1$)

H	δ_{cr}	
	无限长等腰三棱柱	圆锥体
0	8.475	12.30
0.05	8.989	13.06
0.10	9.592	13.99

表 2.16 δ_{cr} 值的比较

H	δ_{cr}				
	圆锥体			无限长等腰三棱柱	
	[24]	[29]	本文	[24]	本文
0.5	—	1.732	29.75	—	21.13
1	—	3.251	12.30	—	8.475
1.732	7.281	—	7.263	4.536	4.527

三、圆台和无限长截头等腰三棱柱 (满足 Frank - Kamenetskii 边界条件)

满足 Frnak - Kamenetskii 边界条件时,高度为 a_0 、上底圆半径为 H_1a_0 、下底圆半径为 H_2a_0 的圆台 (如图 2.17 所示)放热反应系统以柱坐标系表示的稳定态热平衡方程为

$$k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + Qc_0''A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0$$

(2.3.44)



且满足边界条件

$$r = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (0 \leq z \leq a_0) \quad (2.3.45)$$

$$z = 0, \quad T = T_a, \quad (0 \leq r \leq H_2 a_0) \quad (2.3.46)$$

$$z = a_0, \quad T = T_a, \quad (0 \leq r \leq H_1 a_0) \quad (2.3.47)$$

$$z = (H_2 a_0 - r)/(H_2 - H_1), \quad T = T_a, \quad (0 \leq z \leq a_0) \quad (2.3.48)$$

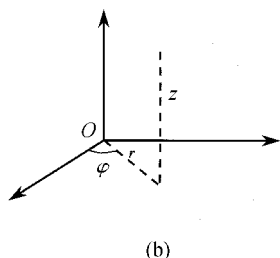
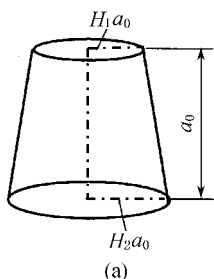


图 2.17 圆台

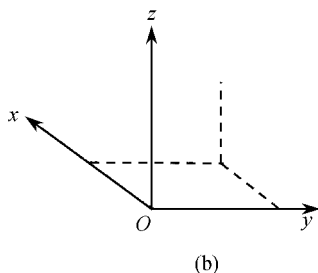
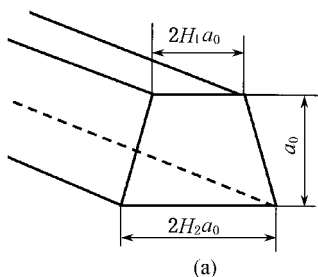


图 2.18 无限长截头等腰三棱柱

高度为 a_0 、顶面宽度为 $2H_1 a_0$ 、底面宽度为 $2H_2 a_0$ 的无限长截头等腰三棱柱(如图 2.18 所示)放热反应系统以直角坐标系表示的热平衡方程为



$$k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + Qc_0^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0 \quad (2.3.49)$$

且满足边界条件

$$y = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad (0 \leq z \leq a_0) \quad (2.3.50)$$

$$z = 0, \quad T = T_a, \quad (0 \leq y \leq H_2 a_0) \quad (2.3.51)$$

$$z = a_0, \quad T = T_a, \quad (0 \leq y \leq H_1 a_0) \quad (2.3.52)$$

$$z = (H_2 a_0 - r)/(H_2 - H_1), \quad T = T_a, \quad (0 \leq z \leq a_0) \quad (2.3.53)$$

引入量纲为 1 的参数

$$\rho_1 = \frac{r}{(H_2 - H_1)a_0} \quad \text{或} \quad \rho_1 = \frac{y}{(H_2 - H_1)a_0}$$

$$\rho_2 = \frac{z}{a_0}$$

及 θ, ϵ, δ , 则式(2.3.44)~式(2.3.48)与式(2.3.49)~式(2.3.53)可简化合并为

$$\frac{1}{(H_2 - H_1)^2} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} = -\delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) \quad (2.3.54)$$

$$\rho_1 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.55)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \theta = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1 + H_1/(H_2 - H_1)) \quad (2.3.56)$$

$$\rho_2 = 1, \quad \theta = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq H_1/(H_2 - H_1)) \quad (2.3.57)$$

$$\rho_1 + \rho_2 = H_2/(H_2 - H_1), \quad \theta = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (2.3.58)$$

其中 $j=0, 1$ 分别对应于无限长截头等腰三棱柱和圆台。

对上述方程组采用与求解满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时无限长方形杆和有限长圆柱放热反应系统的热爆炸判据相类似的方法, 可求得满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时无限长截头等腰三棱柱和圆台放热反应系统的 δ_{cr} 的值, 结果见表 2.17 和表 2.18。需要指出的是, 使用 Richardson 外推法的时候, 当 $H_1 =$



$(2/3)H_2$ ($H_1 = (1/2)H_2$ 或 $H_1 = (1/3)H_2$) 时用到的是 $h = 1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ ($h = 1/7$ 、 $1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 或 $h = 1/10$ 、 $1/8$ 、 $1/6$) 时的值, 外推公式为式(2.3.59)(式(2.3.60)或式(2.3.61))。

$$\delta_{\text{cr}} = \frac{b_3 - (6/5)^6 a_3}{1 - (6/5)^6} \quad (2.3.59)$$

其中

$$a_3 = \frac{b_2 - (6/5)^4 a_2}{1 - (6/5)^4}$$

$$b_3 = \frac{c_2 - (5/4)^4 b_2}{1 - (5/4)^4}$$

$$a_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/5) - (6/5)^2 \delta_{\text{cr}}(1/6)}{1 - (6/5)^2}$$

$$b_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/4) - (5/4)^2 \delta_{\text{cr}}(1/5)}{1 - (5/4)^2}$$

$$c_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/3) - (4/3)^2 \delta_{\text{cr}}(1/4)}{1 - (4/3)^2}$$

$$\delta_{\text{cr}} = \frac{b_3 - (6/5)^6 a_3}{1 - (6/5)^6} \quad (2.3.60)$$

其中

$$a_3 = \frac{b_2 - (7/6)^4 a_2}{1 - (7/6)^4}$$

$$b_3 = \frac{c_2 - (6/5)^4 b_2}{1 - (6/5)^4}$$

$$a_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/6) - (7/6)^2 \delta_{\text{cr}}(1/7)}{1 - (7/6)^2}$$

$$b_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/5) - (6/5)^2 \delta_{\text{cr}}(1/6)}{1 - (6/5)^2}$$

$$c_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/4) - (5/4)^2 \delta_{\text{cr}}(1/5)}{1 - (5/4)^2}$$

$$\delta_{\text{cr}} = \frac{b_3 - (6/5)^6 a_3}{1 - (6/5)^6} \quad (2.3.61)$$

其中

$$a_2 = \frac{\delta_{\text{cr}}(1/8) - (10/8)^2 \delta_{\text{cr}}(1/10)}{1 - (10/8)^2}$$



$$b_2 = \frac{\delta_{cr}(1/6) - (8/6)^2 \delta_{cr}(1/8)}{1 - (8/6)^2}$$

表 2.17 和表 2.18 所列的计算结果说明, H_1 与 H_2 的比例关系一定时, δ_{cr} 的值随 H_2 的增大而减小; H_1 与 H_2 满足同一比例关系时, 如 H_2 一定, 则圆台的 δ_{cr} 值比无限长截头三棱柱的 δ_{cr} 值要略大一些; H_2 一定时, δ_{cr} 的值随 H_1 的减小而增大; $\varepsilon = 0.05$ ($\varepsilon = 0.10$) 时 δ_{cr} 的值比 $\varepsilon = 0$ 时的值偏高约 6% (13%), 与 A 类形状、无限长方形杆、有限长圆柱、无限长等腰三棱柱及圆锥体的情况类似。

表 2.17 H_2 的大小对 δ_{cr} 的影响 ($\varepsilon = 0$)

H_2	δ_{cr}					
	无限长截头等腰三棱柱			圆台		
	$H_1 = (2/3)H_2$	$H_1 = (1/2)H_2$	$H_1 = (1/3)H_2$	$H_1 = (2/3)H_2$	$H_1 = (1/2)H_2$	$H_1 = (1/3)H_2$
0.5	8.379	9.633	11.334	8.624	10.138	12.426
1.0	4.678	5.087	5.740	4.843	5.565	6.878
2.0	3.758	3.888	4.121	3.901	4.384	5.557
3.0	3.599	3.663	3.785	3.728	—	—

表 2.18 ε 的大小对 δ_{cr} 的影响 ($H_2 = 1$)

ε	δ_{cr}					
	无限长截头等腰三棱柱			圆台		
	$H_1 = (2/3)H_2$	$H_1 = (1/2)H_2$	$H_1 = (1/3)H_2$	$H_1 = (2/3)H_2$	$H_1 = (1/2)H_2$	$H_1 = (1/3)H_2$
0.00	4.678	5.087	5.740	4.843	5.565	6.878
0.05	4.961	5.392	6.081	5.128	5.892	7.294
0.10	5.298	5.750	6.493	5.485	6.301	7.796

2.4 小 结

本章通过应用维数的概念, 在热爆炸理论研究中提出了一维、二维和三维热爆炸数学模型。在此基础上建立了一套直接求



解二维热爆炸稳定态问题，即求取定态解 $\theta(\rho_1, \rho_2)$ 、热爆炸判据 δ_{cr} 和在临界状态下反应物各点量纲为 1 的温升 $\theta_{cr}(\rho_1, \rho_2)$ 的数值计算方法，并就满足 Frank - Kamenetskii 边界条件或 Thomas 边界条件的无限长方形杆和有限长圆柱放热反应系统及满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的无限长等腰三棱柱、圆锥体、无限长截头等腰三棱柱和圆台放热反应系统开展了研究。得到关于临界条件下的大量数据，其中大部分是首次得到，同时还给出了很多其他信息。

第 3 章 二维热爆炸非稳定理论

本章研究无限长方形杆和有限长圆柱放热反应系统的二维热爆炸非稳定理论问题,包括热爆炸延滞期、热爆炸过程中反应物的温度在不同时刻的分布和反应物消耗对热爆炸行为的影响等。

3.1 不考虑反应物消耗

不考虑反应物消耗时,二维热爆炸的物理模型及数学描述在 2.2 节中已作了全面介绍。

一、Frank - Kamenetskii 边界条件

满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时,半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱和二分之一宽度为 a_0 、高宽比为 H 的无限长方形杆放热反应系统的能量守恒方程式(2.2.9),即

$$\sigma_{cV} \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R_1^2} + \frac{j}{R_1} \frac{\partial T}{\partial R_1} + \frac{\partial^2 T}{\partial R_2^2} \right) + Q_c^n A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3.1.1)$$

其中 $j=0,1$ 分别对应于无限长方形杆和有限长圆柱。边界条件如下

$$R_1 = 0, \frac{\partial T}{\partial R_1} = 0, (0 \leq R_2 \leq Ha_0) \quad (3.1.2)$$

$$R_2 = 0, \frac{\partial T}{\partial R_2} = 0, (0 \leq R_1 \leq a_0) \quad (3.1.3)$$

$$R_1 = a_0, T = T_a, (0 \leq R_2 \leq Ha_0) \quad (3.1.4)$$

$$R_2 = Ha_0, T = T_a, (0 \leq R_1 \leq a_0) \quad (3.1.5)$$

如果在初始时刻,系统各点的温度均为 T_i ,则式(3.1.1)还满足初始条件



$$t = 0, T = T_i$$

引入量纲为 1 的参数

$$\tau = \frac{t}{t_{\text{ad}}} = \frac{t}{\sigma c_V R T_a^2 / \left[Q E c_0^n A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right) \right]} \quad (3.1.6)$$

$$\theta_1 = \frac{T_i - T_a}{RT_a^2 / E}$$

及在 2.2 节中已用到量纲为 1 的参数 ρ_1 、 ρ_2 、 θ 、 ϵ 和 δ , 则式(3.1.1)~式(3.1.6)又可写成

$$\delta \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} + \delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) \quad (3.1.7)$$

$$\rho_1 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (3.1.8)$$

$$\rho_2 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0, (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (3.1.9)$$

$$\rho_1 = 0, \theta = 0, (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (3.1.10)$$

$$\rho_2 = 0, \theta = 0, (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (3.1.11)$$

$$\tau = 0, \theta = \theta_i \quad (3.1.12)$$

这就是满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时有限长圆形杆和有限长圆柱放热反应系统量纲为 1 的非稳定态能量守恒方程, 在 ϵ 和 δ 一定时, 它的解 $\theta(\tau, \rho_1, \rho_2)$ 可以反映出反应物各点量纲为 1 的温升随时间的变化历程。显然, 用解析的方法求解 (τ, ρ_1, ρ_2) 是相当困难的, 本章采用数值方法研究上述问题。

1. 数值解法

采用等步长 h 将区域 $(0 \leq \rho_1 \leq 1, 0 \leq \rho_2 \leq 1)$ 离散, 如图 3.1 所示。取时间步长为 $\Delta\tau = g$, 在 $\tau = (n-1)g (n=1, 2, \dots)$ 时刻节点 (l, k) 处的 θ 记做 $\theta_{l,k}^n$, θ 对 ρ_1 或 ρ_2 的偏导数用中心差商来近似, θ 对 τ 的偏导数用向前差商来近似, 采用完全显式差分格式^[1], 则可写出式(3.1.7)~式(3.1.11)对应于各节点的差分方程, 具体形式如下

$$\theta_{l,k}^{n+1} = \delta^{-1} \frac{g}{h^2} \left\{ \left[1 - \frac{j}{2(l-1)} \right] \theta_{l-1,k}^n - 2(1 + H^{-2}) \theta_{l,k}^n + \right.$$

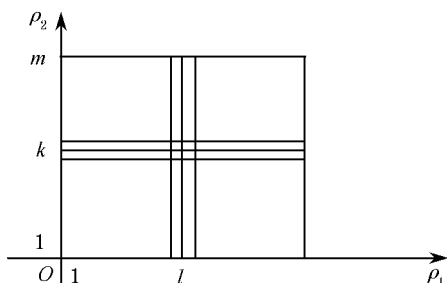


图 3.1 区域离散化

$$\left[1 + \frac{j}{2(l-1)}\right] \theta_{l+1,k}^n + H^{-2}(\theta_{l,k+1}^n + \theta_{l,k-1}^n) \Big\} + \\ \theta_{l,k}^n + g \exp\left(\frac{\theta_{l,k}^n}{1 + \epsilon \theta_{l,k}^n}\right) \quad l, k = 2, 3, \dots, m-1 \quad (3.1.13)$$

$$\theta_{1,k}^{n+1} = \delta^{-1} \frac{g}{h^2} [2(1+j)(\theta_{2,k}^n - \theta_{1,k}^n) + H^{-2}(\theta_{1,k+1}^n - 2\theta_{1,k}^n) + \theta_{1,k}^n] + \\ \theta_{1,k-1}^n + g \exp\left(\frac{\theta_{1,k}^n}{1 + \epsilon \theta_{1,k}^n}\right) \quad k = 2, 3, \dots, m-1 \quad (3.1.14)$$

$$\theta_{l,1}^{n+1} = \delta^{-1} \frac{g}{h^2} \left\{ \left[1 - \frac{j}{2(l-1)}\right] \theta_{l-1,1}^n - 2(1 + H^{-2})\theta_{l,1}^n + \right. \\ \left. \left[1 + \frac{j}{2(l-1)}\right] \theta_{l+1,1}^n + 2H^{-2}\theta_{l,2}^n \right\} + \theta_{l,1}^n + \\ g \exp\left(\frac{\theta_{l,1}^n}{1 + \epsilon \theta_{l,1}^n}\right) \quad l = 2, 3, \dots, m-1 \quad (3.1.15)$$

$$\theta_{l,1}^{n+1} = 2\delta^{-1} \frac{g}{h^2} [(1+j)(\theta_{2,1}^n - \theta_{1,1}^n) + H^{-2}(\theta_{1,2}^n - \theta_{1,1}^n) + \theta_{1,1}^n] + \\ g \exp\left(\frac{\theta_{1,1}^n}{1 + \epsilon \theta_{1,1}^n}\right) \quad (3.1.16)$$

$$\theta_{m,k}^n = 0, \quad k = 2, 3, \dots, m \quad (3.1.17)$$

$$\theta_{l,m}^n = 0, \quad l = 2, 3, \dots, m \quad (3.1.18)$$

由初始条件(3.1.12)可知, $\theta_{l,k}^1 = \theta_l$ ($l, k = 2, 3, \dots, m-1$)。当 ϵ 和 δ 取值一定时, 将 $\theta_{l,k}^1$ 代入式(3.1.13)~式(3.1.18), 便可求出



$\theta_{l,k}^2$ 的值,再将 $\theta_{l,k}^2$ 代入上述方程组,又可求出 $\theta_{l,k}^3$ 的值,如此进行下去,即可求得在任意时刻各节点处量纲为 1 的温升。

2. 计算结果及讨论

按照上述算法,求解方程组(3.1.7)~(3.1.12)。计算时空间步长 h 取 $1/25$,时间步长取 $10^{-4} \sim 10^{-5}$,计算表明,步长在这样的取值范围内,便可以保证差分格式的稳定性了。

(1) 中心处的温度历程

以等高圆柱为例,在反应物初始温度与环境温度相同的情况下,采用指数近似($\epsilon=0$)时计算得到的圆柱中心处量纲为 1 的温升 θ_0 随 τ 的变化关系见图 3.2,图中曲线 1,2,3,4,5 分别对应于 $\delta = 3, 2.8, 2.766, 2.765, 2.76$ 。

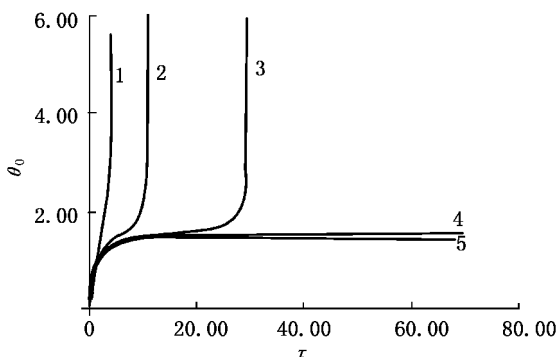


图 3.2 θ_0 与 τ 的关系

从图 3.2 可以看到,当 $\delta \leq \delta_{cr}$ 时,反应物的温度经过足够长的时间后稳定在某个值,而不再随时间变化;当 $\delta > \delta_{cr}$ 时,反应物的温度在一定的时间内趋于无穷大,这实际上对应着热爆炸的发生。在工程应用中,这一历程被称为热爆炸延滞期,记为 τ_{ign} (或 $t_{ign} = \tau_{ign} t_{ad}$)。另外,计算还表明, δ_{cr} 的值约为 2.765 (因为如果 δ 的值再稍大一点为 2.766 时,则 θ_0 的值经过一定时间会趋于无穷), $\theta_{0,cr}$ 的值约为 1.613,与 2.3 节中得到的结果 2.764 和 1.614 一致。



(2) 热爆炸延滞期

在计算过程中,如果某一节点 (l,k) 处量纲为 1 的温升在经历一个时间步长后的增量达到 10 以上,即 $\theta_{l,k}^{n+1} - \theta_{l,k}^n \geq 10$ 时,可以认为已经发生热爆炸,因为再往后经历几个步长, $\theta_{l,k}$ 的值将会升至很高,超出计算机容量,这时计算会自动停止,并给出热爆炸延滞期数值,即 $\tau_{\text{ign}} = (n-1)g$ 和发火点的位置,即 $\rho_1 = (l-1)h, \rho_2 = (k-1)h$ 。

① H 和 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响。

取 $\theta_i = 0$,采用指数近似($\varepsilon = 0$)时,计算无限长方形杆和有限长圆柱的热爆炸延滞期 τ_{ign} ,结果见表 3.1。

表 3.1 中的结果表明, δ 一定时, τ_{ign} 随 H 增大而减小,但当 H 达到一定值时, τ_{ign} 不再随 H 变化; H 一定时, τ_{ign} 随 δ 增大而减小; δ 和 H 一定时,有限长圆柱的 τ_{ign} 较无限长方形杆的要大; δ 值较大时(如 $\delta > 100$), τ_{ign} 接近于 1(这意味着起爆延滞期接近于绝热起爆延滞期 t_{ad}),且与形状及 H 的大小均无关。

表 3.1 H 和 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响($\varepsilon = 0$)

j	$H \backslash \tau_{\text{ign}}$	δ				
		2	3	6	10	100
0	0.5	∞	∞	1.912 9	1.259 1	1.000 8
	1	2.869 0	1.473 4	1.084 6	1.018 9	1.000 7
	2	1.424 5	1.177 0	1.039 1	1.009 6	1.000 7
	3	1.365 2	1.167 0	1.038 9	1.009 6	1.000 7
	4	1.360 4	1.166 7	1.038 9	1.009 6	1.000 7
	5	1.360 4	1.166 7	1.038 9	1.009 6	1.000 7
	10	1.360 4	1.166 7	1.038 9	1.009 6	1.000 7
1	0.5	∞	∞	2.910 2	1.316 8	1.000 8
	1	∞	3.850 6	1.195 7	1.042 1	1.000 7
	2	∞	1.810 4	1.129 6	1.031 5	1.000 7
	3	∞	1.749 7	1.129 6	1.031 5	1.000 7
	4	∞	1.746 3	1.129 6	1.031 5	1.000 7
	5	∞	1.746 2	1.129 6	1.031 5	1.000 7
	10	∞	1.746 2	1.129 6	1.031 5	1.000 7

注:表中 ∞ 表示热爆炸不可能发生。



为了进一步研究在 H 一定时 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响,需要更为详细的计算,结果见表 3.2~表 3.3。结合 δ_{cr} 的值,对 τ_{ign} 与 $\delta/\delta_{\text{cr}}-1$ (以下称为超临界程度,记做 λ) 的关系进行分析后发现,当 $0<\lambda\leq\alpha$ 时, τ_{ign} 与 λ 满足以下关系

$$\tau_{\text{ign}} = A + B/\lambda^{1/2} \quad (3.1.19)$$

表 3.2 有限长圆柱 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响 ($\varepsilon=0$)

(a) $H=0.5$							
δ	5.35	5.4	5.5	5.6	5.7	5.79	6
τ_{ign}	9.075 2	7.134 2	5.318 1	4.401 6	3.830 5	3.468 0	2.910 2
δ	6.84	7	8	9	10	11	13
τ_{ign}	2.003 1	1.917 4	1.585 7	1.417 8	1.316 8	1.250 0	1.167 9
δ	15	17	20	25	30	40	52
τ_{ign}	1.120 5	1.090 3	1.061 8	1.035 8	1.022 2	1.009 6	1.004 0
(b) $H=1$							
δ	2.85	2.90	2.95	3	3.04	3.5	
τ_{ign}	6.609 9	5.140 6	4.331 6	3.805 6	3.786 4	3.479 0	
δ	3.59	4	5	5.4	6	7	
τ_{ign}	1.994 3	1.663 8	1.330 5	1.264 4	1.195 7	1.125 8	
δ	9	10	13	15	20	27	
τ_{ign}	1.059 1	1.042 1	1.016 7	1.009 5	1.002 9	1.001 0	
(c) $H=5$							
δ	2.05	2.1	2.2	2.21	2.3	2.4	
τ_{ign}	8.757 6	5.716 1	3.875 7	3.774 5	3.121 1	2.689 7	
δ	2.5	2.61	2.8	3	3.5	5	
τ_{ign}	2.405 0	2.183 5	1.925 2	1.746 2	1.487 3	1.202 3	
δ	5.4	6	9	13	15	20	
τ_{ign}	1.167 7	1.087 1	1.031 5	1.013 0	1.007 6	1.002 5	
(d) $H=20$							
δ	2.05	2.1	2.15	2.2	2.3	2.4	2.5
τ_{ign}	8.084 5	5.594 4	4.502 4	3.861 4	3.118 3	2.689 1	2.404 8
δ	2.6	2.8	3	4	5	6	8
τ_{ign}	2.00 9	1.925 2	1.746 2	1.374 8	1.202 2	1.129 2	1.060 6
δ	10	12	15	18	20		
τ_{ign}	1.031 4	1.017 3	1.007 6	1.003 7	1.002 4		

表 3.3 无限长方形杆 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响 ($\varepsilon=0$)

(a) $H=0.5$								
δ	4.35	4.4	4.5	4.6	4.69	5	5.54	6
τ_{ign}	9.139 9	7.129 9	5.287 2	4.368 6	3.847 0	2.888 3	2.200 9	1.912 9
δ	7	8	9	10	11	13	15	17
τ_{ign}	1.588 7	1.424 5	1.325 2	1.259 1	1.212 0	1.150 0	1.111 4	1.085 5
δ	20	25	30	40	42	47	51	
τ_{ign}	1.059 8	1.035 4	1.022 1	1.009 6	1.000 1	1.005 6	1.004 3	
(b) $H=1$								
δ	1.75	1.8	1.87	1.9	1.95	2	2.1	
τ_{ign}	7.624 1	5.186 5	3.880 0	3.554 6	3.156 4	2.868 9	2.477 0	
δ	2.21	2.50	3	4	5	6	7	
τ_{ign}	2.198 1	1.788 4	1.473 4	1.232 0	1.134 6	1.084 6	1.055 8	
δ	8	10	13	15	17			
τ_{ign}	1.038 1	1.018 9	1.007 5	1.004 3	1.002 6			
(c) $H=5$								
δ	0.92	0.93	0.94	0.95	0.97	0.99	1.1	
τ_{ign}	8.147 4	6.705 6	5.820 7	5.209 6	4.404 0	3.885 8	2.639 1	
δ	1.17	1.26	1.3	1.5	2	3	4	
τ_{ign}	2.300 8	2.030 2	1.942 9	1.658 6	1.360 4	1.166 7	1.094 6	
δ	5	6	7	10	13			
τ_{ign}	1.059 2	1.038 9	1.026 5	1.009 6	1.002 5			
(d) $H=20$								
δ	0.9	0.92	0.95	0.96	0.97	0.98		
τ_{ign}	8.905 6	6.271 3	4.688 0	4.372 5	4.112 2	3.893 1		
δ	1	1.13	1.23	1.5	2	3		
τ_{ign}	3.542 9	2.456 0	2.101 6	1.658 2	1.360 3	1.166 7		
δ	4	5	6	8	10	13		
τ_{ign}	1.094 5	1.059 2	1.038 8	1.018 4	1.009 5	1.004 0		

当 $\alpha \leq \lambda \leq \beta$, τ_{ign} 与 λ 满足以下关系

$$\tau_{\text{ign}} = C + D/\lambda \quad (3.1.20)$$

当 $\lambda > \beta$ 时

$$\tau_{\text{ign}} \approx 1 \quad (3.1.21)$$

其中 $A, B, C, D, \alpha, \beta$ 因形状和 H 的大小而异, 见表 3.4。



表 3.4 A、B、C、D 等常数的值

j	H	A	B	r_1	α	C	D	r_2	β	δ_{cr}
0	0.5	-0.685	1.44	0.999	0.3	0.968	0.380	0.999	11	4.261
	1	-0.283	1.32	1.00	0.3	0.948	0.380	0.999	9	1.702
	5	-0.284	1.27	1.00	0.4	0.973	0.436	0.999	16	0.898
	20	-0.284	1.44	0.999	0.4	0.970	0.464	0.999	14	0.878
1	0.5	-0.294	1.20	1.00	0.3	0.957	0.318	1.00	9	5.262
	1	-0.239	1.19	1.00	0.3	0.935	0.318	0.999	9	2.764
	5	-0.103	1.23	1.00	0.3	0.948	0.379	0.999	9	2.011
	20	-0.207	1.30	1.00	0.4	0.944	0.397	0.999	14	2.000

表 3.4 中 r_1 和 r_2 分别表示式(3.1.19)和式(3.1.20)的线性相关系数,其值表明 τ_{ign} 与 $1/\lambda^{1/2}$ 的线性和 τ_{ign} 与 $1/\lambda$ 的线性是相当好的。

式(3.1.19)表明,在超临界程度不大的时候, τ_{ign} 与 $1/\lambda^{1/2}$ 成反比例关系,这与一维爆炸理论研究中得到的边缘超临界条件下 τ_{ign} 与 λ 所遵循的平方根反比律是一致的^[2~6],它意味着当系统处于边缘超临界区域时,热爆炸延滞期随 δ 的减少而急剧增大;式(3.1.20)表明,在中等超临界条件下, τ_{ign} 与 λ 成反比例关系。与在超临界度不大的时候相比,降低超临界程度对延长热爆炸延滞期的作用要小得多;式(3.1.21)则表明,在强超临界条件下,热爆炸延滞期与超临界度无关,均为 1。因为

$$t_{ign} = \tau_{ign} t_{ad} = \tau_{ign} \frac{\sigma_v R T_a^2}{Q E c_0^n A \exp(-E/RT_a)} \quad (3.1.22)$$

所以当 $\tau_{ign} = 1$ 时,有

$$t_{ign} = \frac{\sigma_v R T_a^2}{Q E c_0^n A \exp(-E/RT_a)}$$

该式最早是针对处于绝热状态下的均温放热反应系统(Semenov 系统)得到的^[7]。现已证明,当 δ 足够大时(如 $\delta > 100$),对于非均温的放热反应系统,满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时,式(3.1.22)也同样成立,而且不受放热反应物质的形状和尺寸的影响。

② ϵ 大小对 τ_{ign} 的影响。

以等高圆柱和无限长方形为例,计算量纲为 1 的活化能 ϵ 取不同值时对应的 τ_{ign} 值,结果见表 3.5。表 3.5 中数据表明, δ 一定时,



τ_{ign} 随 ε 增大而增大; ε 一定时, τ_{ign} 随 δ 增大而减少, 且在边缘超临界条件和中等超临界条件下, τ_{ign} 与 δ 之间满足类似于 $\varepsilon=0$ 时的关系式(3.1.19)和(3.1.20)。但在强超临界区域, τ_{ign} 不再等于 1, 而是大于 1。如令 $\tau_{\text{ign}}=G$ 的话, 则 G 的值随 ε 增大而增大(见表 3.6), 但与反应物的形状和尺寸无关。有和式(3.1.22)类似的关系式

$$t_{\text{ign}} = G \frac{\sigma c_v R T_a^2}{Q E c_0^n A \exp(-E/RT_a)} \quad (3.1.23)$$

表 3.5 ε 的大小对 τ_{ign} 的影响

(a) 等高圆柱						
$\delta \backslash \tau_{\text{ign}}$	ε					
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
2.9	5.144	7.832	—	∞	∞	∞
3.5	2.111	2.351	2.659	3.068	3.643	4.258
4	1.668	1.812	1.989	2.210	2.497	2.906
6	1.200	1.271	1.356	1.458	1.586	1.775
10	1.046	1.097	1.155	1.225	1.312	1.442
20	1.008	1.051	1.098	1.159	1.232	1.338
40	1.005	1.048	1.097	1.155	1.226	1.328
100	1.005	1.048	1.097	1.155	1.225	1.327
(b) 无限长方形杆						
$\delta \backslash \tau_{\text{ign}}$	ε					
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
1.8	5.186 5	7.206 1	∞	∞	∞	∞
2	2.868 9	3.271 7	3.820 7	4.621 0	5.924 8	—
3	1.478	1.579	1.698	1.842	2.021	2.270
6	1.089	1.144	1.207	1.283	1.377	1.515
10	1.023	1.069	1.123	1.186	1.264	1.379
20	1.006	1.049	1.089	1.156	1.228	1.332
40	1.005	1.048	1.097	1.155	1.226	1.328
100	1.005	1.048	1.097	1.155	1.226	1.327

注: 表中 ∞ 表示热爆炸不可能发生。

表 3.6 G 的值

ε	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
G	1	1.048	1.097	1.155	1.225	1.327

③ θ_i 的大小对 τ_{ign} 及热爆炸行为的影响。

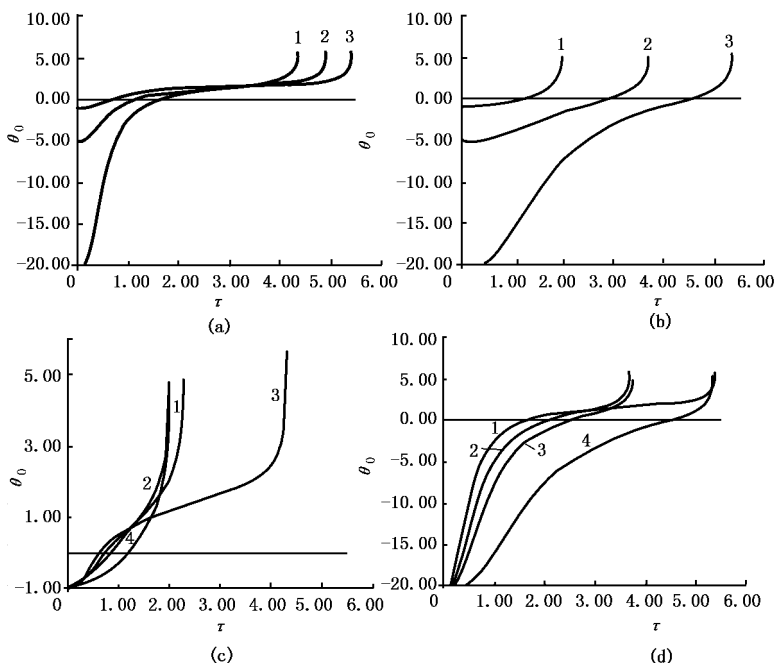
当放热反应物质的初始温度低于环境温度时(如在热爆炸实验中将温度为室温的试样放入温度高于室温的加热环境中)量纲为 1 的初始温度 θ_i 不再为零,而成为负数。在这种情况下, θ_i 的大小对 τ_{ign} 及热爆炸行为会产生什么样的影响呢?为了说明这一问题,以等高圆柱为例,采用指数近似($\varepsilon=0$)进行计算,得到了如表 3.7 和图 3.3 所示的结果。

表 3.7 等高圆柱 θ_i 对 τ_{ign} 及发火点位置的影响($\varepsilon=0$)

$\delta \backslash \tau_{\text{ign}}$	θ_i				
	-1	-2	-5	-10	-20
3	4.359 (0,0)	4.591 (0,0)	4.917 (0,0)	5.168 (0,0)	5.419 (0,0)
4	2.305 (0,0)	2.607 (0,0)	3.039 (0,0)	3.373 (0,0)	3.708 (0,0)
5	2.046 (0,0)	2.414 (0,0)	2.950 (0,0)	3.366 (0,0)	3.785 (0,0)
10	2.022 (0,0)	2.685 (0,0)	3.131 (0,0)	4.544 (0,0)	5.380 (0,0)
20	2.199 (0.44,0.48)	3.195 (0.52,0.56)	5.026 (0.52,0.60)	6.612 (0.52,0.60)	8.266 (0.52,0.60)
50	2.256 (0.68,0.68)	3.441 (0.72,0.72)	6.142 (0.76,0.76)	9.198 (0.76,0.76)	12.958 (0.76,0.76)
100	2.277 (0.76,0.80)	3.521 (0.80,0.80)	6.538 (0.84,0.84)	10.84,0.84 (0.84,0.84)	16.028 (0.84,0.84)

注:括号中的数据表示发火点的位置 $(\rho_1, \rho_2)_{\text{ign}}$ 。

由此可以看出, δ 一定时, τ_{ign} 随 θ_i 的减少而增大; θ_i 一定时,开始 τ_{ign} 随 δ 增大而减少,但当 δ 达到某个值时, τ_{ign} 随 δ 增大而增大。也就是说,在 $\tau_{\text{ign}}-\delta$ 曲线上存在一极小点,在该点 τ_{ign} 最小;当 δ 较小($\delta < 10$),不论 θ_i 的值为多大,发火点总是出现在中心处,与 $\theta_i=0$ 时的情况一样。但当 δ 达到一定值时,发火点不再出现在中心,而且随着 δ 的增大越来越偏离中心而向边角处靠近。 δ 一定时,随着 θ_i 的减小,发火点离开中心趋向边角,但当减小到一定值时,发火点的位置不再随 θ_i 的变化改变;在发火点出现于中心处的情况下,中心处的温度达到环境温度所需的时间 t_a 与整个热爆

图 3.3 θ_0 与 τ 的关系

- (a) 1, 2, 3 分别为 $\theta_i = -1, -5, 20$ ($\delta = 3$); (b) 1, 2, 3 分别为 $\theta_i = -1, -5, -20$ ($\delta = 10$)
 (c) 1, 2, 3, 4 分别为 $\theta_i = -1$ ($\delta = 4$), $\theta_i = -5$ ($\delta = 5$), $\theta_i = -1$ ($\delta = 3$), $\theta_i = -1$ ($\delta = 10$)
 (d) 1, 2, 3, 4 分别为 $\theta_i = -20$ ($\delta = 3$), $\theta_i = -20$ ($\delta = 4$), $\theta_i = -20$ ($\delta = 5$), $\theta_i = -20$ ($\delta = 10$)

炸历程 t_{ign} 的比值 (t_a/t_{ign}) 随 δ 的增大而增大; 当 $|\theta_i|$ 较大的时候这一现象尤为明显。这说明, 当 δ 较小时, 在整个热爆炸过程中绝大部分时间是反应物向环境散热, 当 δ 较大时, 则在整个热爆炸过程中绝大部分时间是反应物从环境中吸收热量。

(3) 热爆炸过程中不同时刻的温度分布

以长径比为 2 的圆柱为例, 采用指数近似计算 τ ($\tau < \tau_{\text{ign}}$) 取不同值时各节点处量纲为 1 的温升 θ 与节点所在位置 ρ_1, ρ_2 的值在三维直角坐标系中作图(立体图), 同时还绘出了在同一时刻的等温线图(平面图), 见图 3.4~图 3.7。立体图的横坐标为 ρ_1 、纵坐标为 ρ_2 。

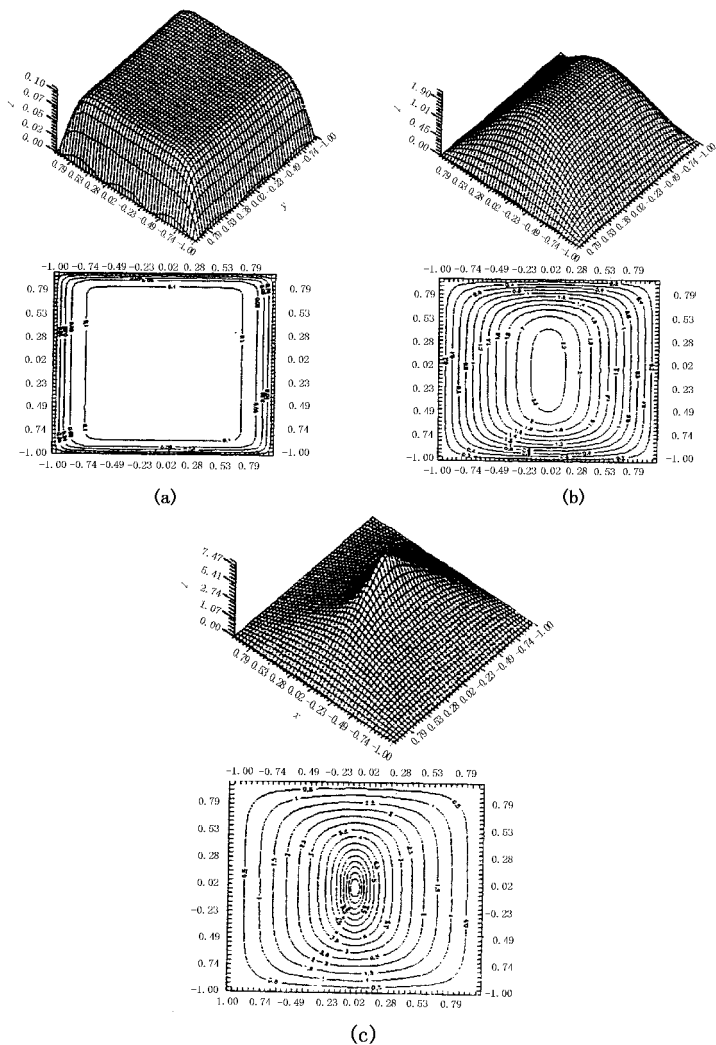


图 3.4 长径比为 2 时,圆柱在不同时刻的温度分布($\delta=6, \theta_i=0$)

(a) $\tau/\tau_{ign}=8.85\%$; (b) $\tau/\tau_{ign}=88.5\%$; (c) $\tau/\tau_{ign}=99.95\%$

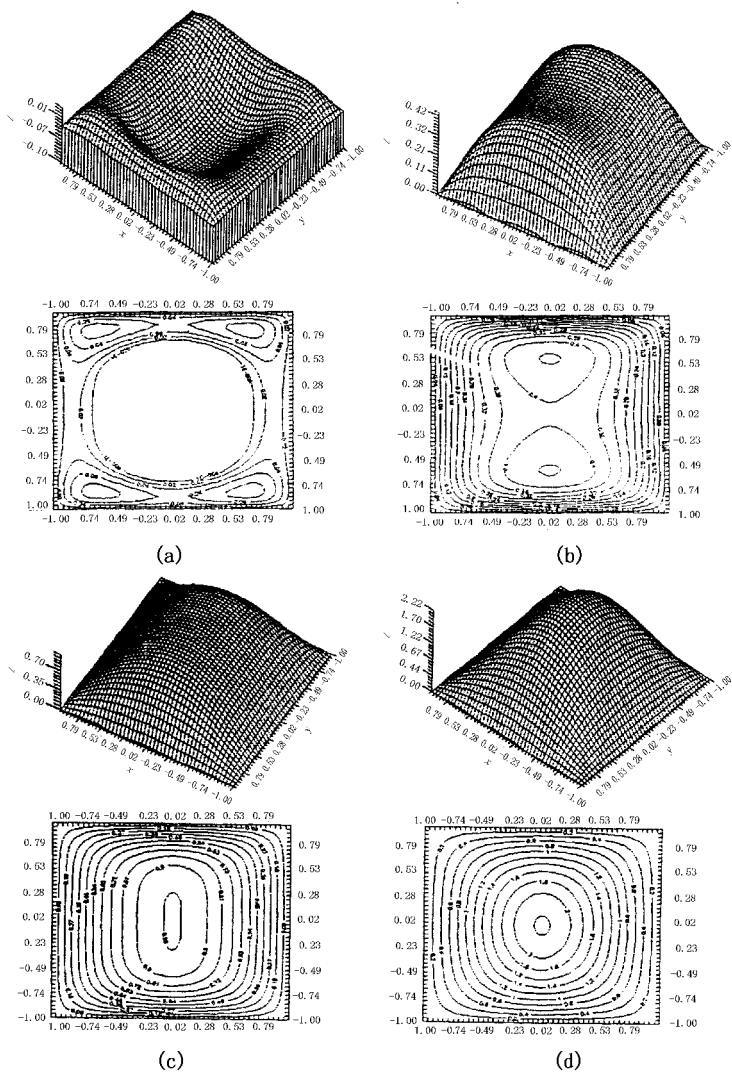


图 3.5

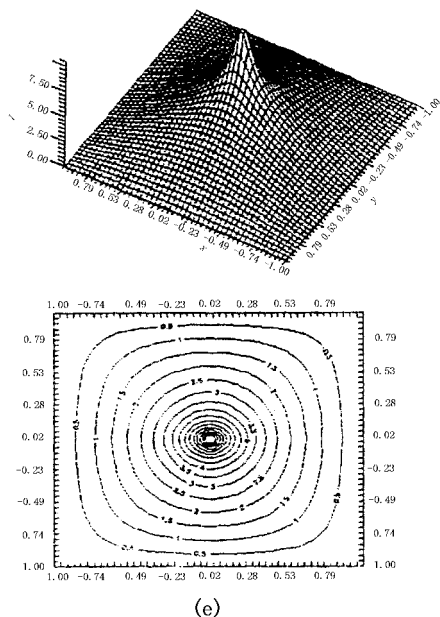


图 3.5 长径比为 2 时, 圆柱在不同时刻的温度分布 ($\delta=3, \theta_i=-1$)

(a) $\tau/\tau_{\text{ign}}=24.54\%$; (b) $\tau/\tau_{\text{ign}}=40.90\%$; (c) $\tau/\tau_{\text{ign}}=61.35\%$;

(d) $\tau/\tau_{\text{ign}}=89.98\%$; (e) $\tau/\tau_{\text{ign}}=99.92\%$

从图可以看出, $\theta_i=0$ 即初始温度等于环境温度时, 在热爆炸过程的各个阶段, 中心区域的温度总是最高, 而且这一区域的面积随着时间的增加越来越小, 到热爆炸发生时集中到了中心一点, 成为发火点; $\theta_i=-1$ 即初始温度低于环境温度时, 发火点的位置因 δ 的大小而异, 随着 δ 的增加, 发火点由中心逐渐向边角靠近; $\theta_i=-1$ 且 δ 一定时, 温度最高的点最初总是出现在边角处, 随着时间的增加逐渐向中心靠近, 其温度也逐渐升高, 最后成为温度很高的发火点, 从而导致热爆炸的发生。

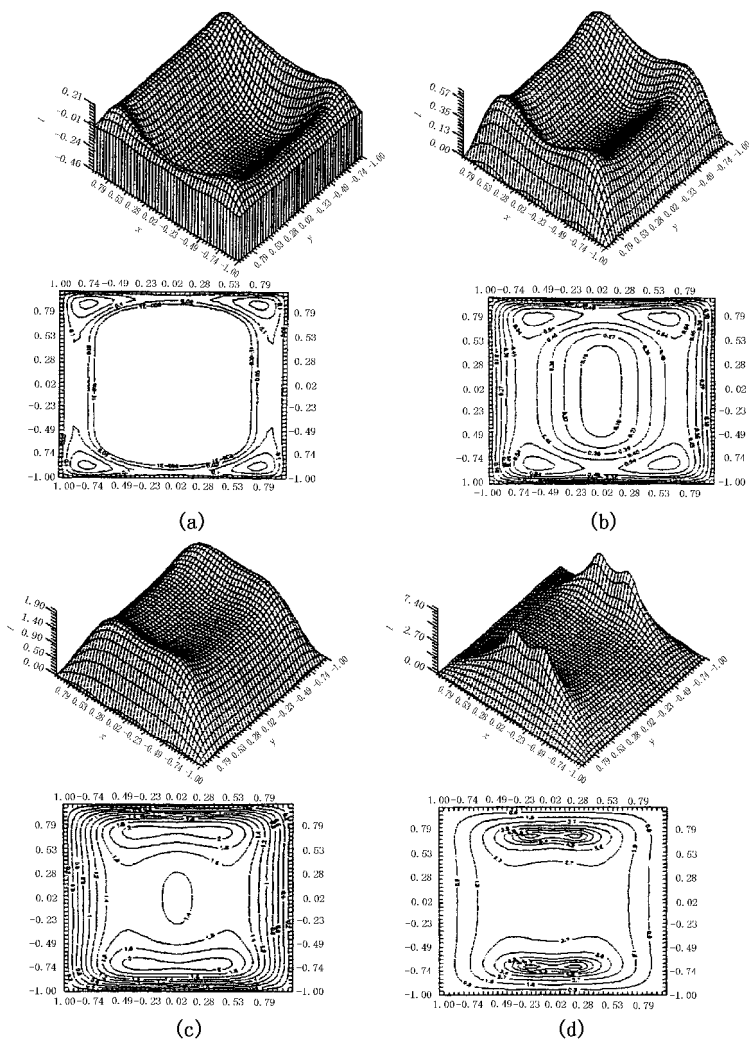


图 3.6 长径比为 2 时, 圆柱在不同时刻的温度分布 ($\delta=14, \theta_0=-1$)

(a) $\tau/\tau_{\text{ign}}=46.71\%$; (b) $\tau/\tau_{\text{ign}}=70.06\%$;

(c) $\tau/\tau_{\text{ign}}=93.41\%$; (d) $\tau/\tau_{\text{ign}}=99.91\%$

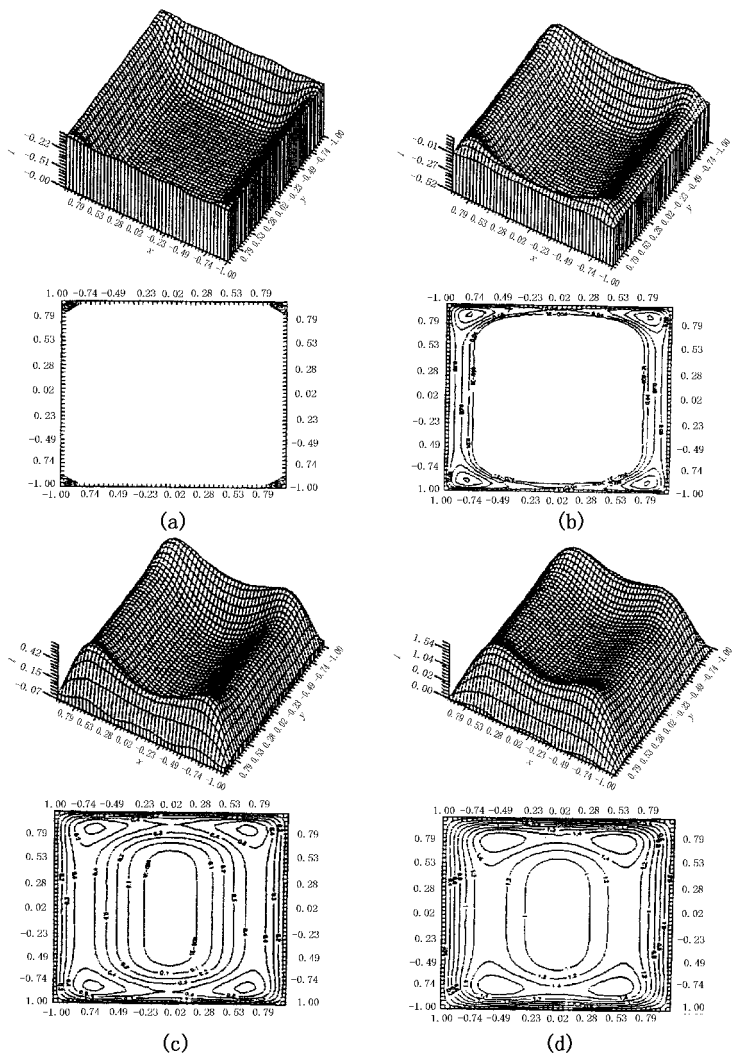


图 3.7

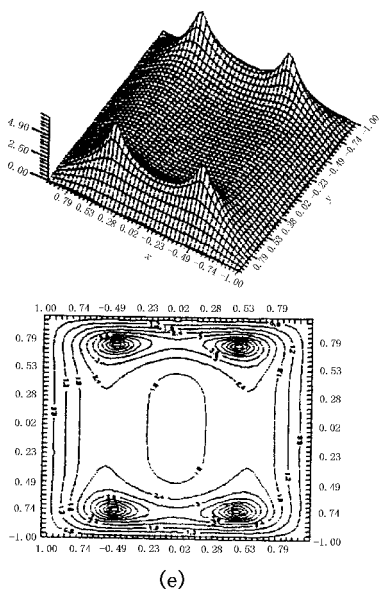


图 3.7 长径比为 2 时, 圆柱在不同时刻的温度分布 ($\delta=20, \theta_i=-1$)

- (a) $\tau/\tau_{\text{ign}}=22.71\%$; (b) $\tau/\tau_{\text{ign}}=45.41\%$; (c) $\tau/\tau_{\text{ign}}=68.12\%$;
(d) $\tau/\tau_{\text{ign}}=90.83\%$; (e) $\tau/\tau_{\text{ign}}=99.91\%$

二、Thomas 边界条件

满足 Thomas 边界条件时, 半径为 a_0 , 长径比为 H 的有限长圆柱放热反应系统(如图 2.10(a)所示)量纲为 1 的非稳定态能量守恒方程为

$$\delta \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{j}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{1}{H^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} + \rho \exp\left(\frac{\theta}{1 + \epsilon \theta}\right) \quad (3.1.24)$$

边界条件为

$$\rho_1 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0, \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (3.1.25)$$

$$\rho_2 = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0, \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (3.1.26)$$



$$\rho_1 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + Bi_r \theta = 0, (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (3.1.27)$$

$$\rho_2 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} + Bi_z \theta = 0, (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (3.1.28)$$

初始条件为

$$\tau = 0, \theta = \theta_i \quad (3.1.29)$$

采用类似于求解满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时有限长圆柱放热反应系统的热爆炸延滞期所使用的数值计算方法, 求解式(3.1.24)~式(3.1.29)即可算得满足 Thomas 边界条件时该系统的热爆炸延滞期。

1. $Bi_r = Bi_z = Bi$

取 $\theta_i = 0$, 采用指数近似时, 热爆炸延滞期 τ_{ign} 的计算结果见表 3.8~表 3.10。

表 3.8 Bi 、 δ 、 H 的大小对 τ_{ign} 的影响 ($\varepsilon=0$)

τ_{ign} Bi	δ H	3					
		1	2	3	4	5	10
10^4		—	—	—	1.741 6	1.741 8	1.741 8
10^2		3.368 0	2.768 4	1.760 9	1.704 1	1.704 0	1.704 0
10^1		1.995 9	1.479 4	1.457 6	1.456 8	1.456 8	1.456 8
10^0		1.136 9	1.093 2	1.091 7	1.091 6	1.091 6	1.091 6
10^{-1}		1.814 7	1.010 7	1.010 6	1.010 6	1.010 6	1.010 6
10^{-2}		1.002 1	1.001 7	1.001 7	1.001 7	1.001 7	1.001 7
τ_{ign} Bi	δ H	6					
		1	2	3	4	5	10
10^4		1.194 6	1.128 9	1.128 6	1.128 6	1.128 6	1.128 6
10^2		1.185 1	1.123 3	1.123 0	1.123 0	1.123 0	1.123 0
10^1		1.122 4	1.084 7	1.084 7	1.084 7	1.084 7	1.084 8
10^0		1.027 0	1.020 2	1.020 2	1.020 2	1.020 2	1.020 2
10^{-1}		1.003 7	1.002 9	1.002 9	1.002 9	1.002 9	1.002 9
10^{-2}		1.001 0	1.008 9	1.000 9	1.000 9	1.000 9	1.000 9

表 3.9 $Bi=1$ 时 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响 ($\varepsilon=0$)

(a) $H=0.5$							
δ	1.21	1.23	1.26	1.29	1.32	1.4	1.5
τ_{ign}	14.030 3	8.598 9	6.076 1	4.924 4	4.237 5	3.251 0	2.654 0
δ	1.8	2	3	4	5	6	7
τ_{ign}	1.921 9	1.706 7	1.304 3	1.177 8	1.117 6	1.083 4	1.062 0
δ	10	13	15	20	23	25	
τ_{ign}	1.030 3	1.017 3	1.012 6	1.006 4	1.004 6	1.003 7	
(b) $H=1$							
δ	0.86	0.87	0.88	0.89	0.93	1	1.1
τ_{ign}	9.524 2	7.580 6	6.455 2	5.702 2	4.127 8	3.306 5	2.376 0
δ	1.18	1.2	1.5	2	3	4	5
τ_{ign}	2.092 1	2.038 1	1.583 2	1.313 9	1.136 9	1.073 4	1.043 3
δ	6	7	8	10	13		
τ_{ign}	1.027 0	1.017 6	1.011 8	1.005 8	1.002 4		
(c) $H=5$							
δ	0.61	0.62	0.65	0.68	0.70	0.73	0.76
τ_{ign}	7.660 3	6.018 0	4.138 8	3.346 7	3.023 3	2.685 6	2.449 4
δ	0.8	1	1.5	2	3	4	5
τ_{ign}	1.909 7	1.691 3	1.315 5	1.190 6	1.091 6	1.051 6	1.031 4
δ	6	7	8	10	12		
τ_{ign}	1.021 0	1.013 4	1.009 2	1.004 6	1.002 6		

表 3.10 $Bi=10, H=1$ 时 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响 ($\varepsilon=0$)

δ	2.35	2.40	2.45	2.53	2.6	2.7	2.8
τ_{ign}	7.852 6	5.469 6	4.408 4	3.511 0	3.052 0	2.629 5	2.349 3
δ	2.99	3	4	5	6	7	8
τ_{ign}	2.009 4	1.995 9	1.383 5	1.204 0	1.122 4	1.078 3	1.052 2
δ	9	10	13	15	18		
τ_{ign}	1.035 8	1.025 0	1.009 5	1.003 5	1.002 5		

在 Bi 一定时, H 和 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响与满足 Frank - Ka-menetskii 边界条件时的情况类似, 即 δ 一定时, τ_{ign} 随 H 的增大而减小, 但当 H 增大到一定值时, τ_{ign} 不再随 H 变化; H 一定时, τ_{ign} 与 δ 满足以下关系



$$\tau_{\text{ign}} = A + B/\lambda^{1/2}, 0 < \lambda \leq \alpha \quad (3.1.30)$$

$$\tau_{\text{ign}} = C + D/\lambda, \alpha \leq \lambda \leq \beta \quad (3.1.31)$$

$$\tau_{\text{ign}} \approx 1, \lambda > \beta \quad (3.1.32)$$

其中 $\lambda = \delta/\delta_{\text{ign}} - 1$ 称为超临界程度。 A 、 B 、 C 、 D 的值不仅与 H 有关,而且还与 Bi 有关,其值见表 3.11。表中 r_1 和 r_2 分别表示式 (3.1.30) 和式 (3.1.31) 的线性相关系数。

表 3.11 A 、 B 、 C 、 D 等常数的值

Bi	H	A	B	r_1	α	C	D	r_2	β	δ_{cr}
1	0.5	-0.313	1.48	1.00	0.5	0.970	0.485	1.00	20	1.197
	1	-0.297	1.46	1.00	0.4	0.960	0.462	0.999	1	0.841
	5	-0.046 6	1.33	1.00	0.5	0.975	0.481	0.999	20	0.592
10	1	-0.258	1.21	1.00	0.3	0.933	0.324	1.00	7	2.298

H 和 δ 一定时, τ_{ign} 随 Bi 的减小而减小,但在 $Bi > 100$ 的时候, τ_{ign} 随 Bi 的变化不大。在 Bi 很小的情况下,只要系统处于强超临界区域,不论其是否处于绝热状态 τ_{ign} 均等于 1。而对于均温系统,只有在绝热状态下 τ_{ign} 才等于 1,且与 Semenov 参数无关^[7]。这表明,尽管在 Bi 很小的时候,非均温系统接近于均温系统,但二者的热爆炸行为是有差异的。

2. $Bi_r \neq Bi_z$

仍取量纲为 1 的初始温 $\theta_i = 0$,且采用指数近似,计算 $\delta = 6$ 时 Bi_r 和 Bi_z 取不同值时对应的 τ_{ign} 值,结果见表 3.12~表 3.13。

表 3.12 Bi_r 和 Bi_z 的大小对 τ_{ign} 的影响 ($H=1$)

$Bi_r \backslash \tau_{\text{ign}}$	Bi_z				
	10^3	10^1	10^0	10^{-1}	10^{-2}
10^3	1.194 6	1.173 2	1.139 7	1.129 9	1.128 7
10^1	1.140 6	1.122 4	1.094 1	1.085 8	1.084 8
10^0	1.062 1	1.048 2	1.027 1	1.021 0	1.020 2
10^{-1}	1.041 4	1.028 6	1.006 2	1.003 7	1.003 0
10^{-2}	1.039 6	1.026 4	1.007 2	1.001 7	1.001 0

表 3.13 H 的大小对 τ_{ign} 的影响

τ_{ign} Bi	H				备 注
	0.2	0.5	1	2	
$Bi_r = 10^3$ $Bi_z = 10^{-3}$	1.128 9	1.128 7	1.128 6	1.128 6	$Bi = 10^3$ 时无限长圆柱的热爆炸延滞期为 1.128 6。 括号 *、* *、* * * 中的数据分别为 $Bi = 10^3$ 时无限大平板在 $\delta = 1.5, 1, 24$ 时的热爆炸延滞期。
$Bi_r = 10^{-3}$	—	1.652 3	1.038 7	1.000 9	
$Bi_z = 10^3$		(1.654 8) *	(1.038 7) * *	(1.000 8) * * *	

表 3.13 说明,当 $Bi_r = 10^3$ 、 $Bi_z = 10^{-3}$ 时,有限长圆柱的热爆炸延滞期与长径比无关,且与 $Bi = 10^3$ 时经典 A 类形状无限长圆柱的热爆炸延滞期相同; $Bi_r = 10^{-3}$ 、 $Bi_z = 10^3$ 时,有限长圆柱的热爆炸延滞期与以其高度的 $1/2$ 作为特征长度的 A 类形状无限大平板在 $Bi = 10^3$ 时的热爆炸延滞期相同。这从另一个角度证明,在热爆炸理论中,当有限长圆柱的上下端面(侧表面)处于绝热状态时,它与经典 A 类形状无限长圆柱(无限大平板)是等价的。

三、计算举例

前面所有的计算都是基于量纲为 1 的非稳定热平衡方程,计算程序的输入和输出均为量纲为 1 的参数(如 ϵ 、 δ 、 θ_i 、 τ_{ign} 、 ρ_1 、 ρ_2) 的值。虽然使用量纲为 1 的参数来研究热爆炸非稳定态问题能比较容易找出一般性规律,但在研究具体的放热反应物质的热爆炸问题时,还需要将反应物的物理和化学常数转变为量纲为 1 的参数,这会给计算带来不便。为此,将原来的计算程序作少许修改,将输入参数全部改成有量纲参数,包括表观活化能 E 、指前因子 A 、反应热 Q 、导热系数 k 、比定容热容 c_V 、密度 σ 、特征长度 a_0 、环境温度 T_a 、初始温度 T_i ,作为计算结果输出的也为有量纲参数,如



热爆炸延滞期 t_{ign} 、反应物的温度 $T(r, z, t)$ 。

下面以 HMX、RDX、PETN 和 TNT 炸药为例, 计算不同温度环境下、形状和尺寸一定时的热爆炸延滞期。计算时首先应已知炸药的物理化学参数(导热系数、比定容热容、密度、表观活化能、指前因子和反应热等)的值, 但这些数据需要通过实验来测定^[8~11], 其中表观活化能和指前因子数据会因测试方法、测试条件的不同产生较大差异; 导热系数和比定容热容数据一般在室温下测得, 但实际上它们是与温度有关的; 反应热的实测数据不多, 且也有一定的差距。可见, 就炸药来说, 在热爆炸理论研究中要获得精确的基础数据是比较困难的。本章计算中所引用的各种参数见表 3.14。考虑到实际使用情况, 密度取值不大于结晶密度的 90%, 导热系数和比定容热容考虑了温度的影响, 表观活化能和指前因子全部以 Rogers 测得的数据为准^[9], HMX 和 RDX 的反应热采用 Hutchinson 测得的数据, PETN 和 TNT 则采用 Rogers 测得的数据。

表 3.14 几种炸药的物理化学参数

参数 炸药	密度 σ /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	导热系数 k /($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	比定容热容 c_V /($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	表观活化能 E / ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	指前因子 A /(s^{-1})	反应热 Q /($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
HMX	1810	0.40	1430	2.206×10^5	5.0×10^{19}	1.62×10^6
RDX	1720	0.20	1570	1.97×10^5	2.02×10^{18}	2.47×10^6
PETN	1740	0.25	1670	1.968×10^5	6.3×10^{19}	1.256×10^6
TNT	1570	0.04	1760	1.44×10^5	2.51×10^{11}	1.256×10^6

1. 满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的无限大平板

取 $a_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$, 其他参数使用表 3.14 中的数据, 计算满足 Frank - Kamenetskii 边界条件、长径比为 1/10 的圆柱(相当于无限大平板)在不同环境温度 T_a 时对应的热爆炸延滞期 t_{ign} , 并将计算结果以 $(1/T_a) \times 10^3$ 为横坐标、 $\ln t_{\text{ign}}$ 为纵坐标作图, 见图 3.8。

从图 3.8 可以看到, 对于每种炸药都存在着一个反映改变 $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 相关性的环境温度 T'_a , 当 $T_a > T'_a$ 时, $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 满足线性关系, 且斜率近似等于炸药的表观活化能与气体常数之

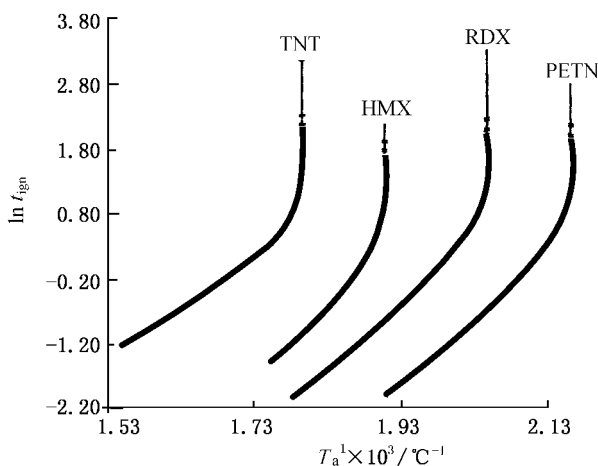


图 3.8 炸药 $\ln t_{\text{ign}} - \frac{1}{T_a}$ 曲线(理论值)

比 E/R , 而当 $T'_a > T_a > T_{\text{cr}}$ (热爆炸临界温度) 时, $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 为强非线性关系, 在这一温度范围内, t_{ign} 随 T_a 的减小急剧增大。

图 3.8 所示的 $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 的对应关系与实验结果基本上是一致的。以 Zinn 和 Mader 所做的实验为例, 他们测定了密封于金属壳体内、尺寸为 $\phi 6.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的若干种炸药试样放入不同温度的金属液中到发生爆炸的时间, 得到了如图 3.9 所示的实验结果。与理论计算结果(见图 3.8)比较可以看出, 各种炸药 $\ln t_{\text{ign}} - 1/T_a$ 曲线的变化趋势是一致的。

2. 满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的有限长圆柱

在其他物化参数不变的情况下, 改变半径 a_0 和长径比 H , 计算 HMX 药柱不同环境温度下的热爆炸延滞期 t_{ign} , 并将计算结果以 $\ln t_{\text{ign}}$ 为横坐标、 $1/T_a$ 为纵坐标作图, 见图 3.10 和图 3.11。

从图 3.10 和图 3.11 可以看到, 在初始温度与环境温度相等的情况下, $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 的对应关系与无限大平板的相似, 而且在 $1/T_a$ 较小时, 不同半径或不同长径比药柱的 $\ln t_{\text{ign}} - 1/T_a$ 曲线是重合的, 这说明当环境温度较高时, 对于同一种炸药来说, 热爆炸延

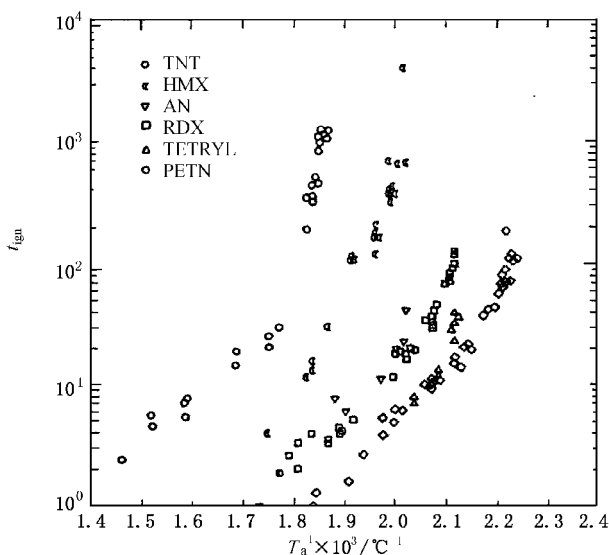


图 3.9 炸药 $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $\frac{1}{T_a}$ 的对应关系 (实验值)

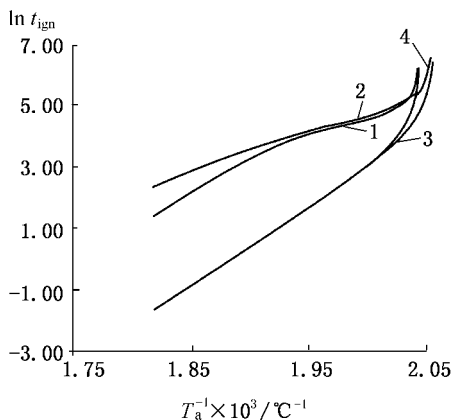


图 3.10 HMX 药柱 $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 关系 ($a_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$)

1— $T_i = T_a$ ($H=1$); 2— $T_i = 300 \text{ K}$ ($H=1$);

3— $T_i = T_a$ ($H=10$); 4— $T_i = 300 \text{ K}$ ($H=10$)

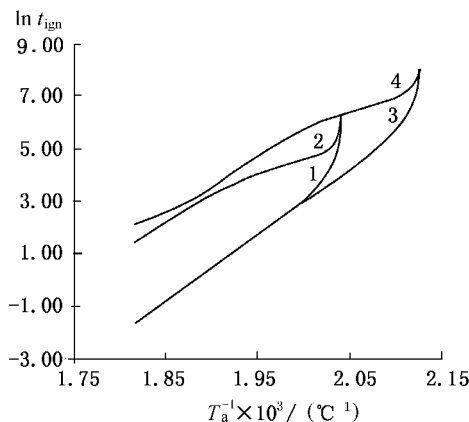


图 3.11 HMX 等高药柱 $\ln t_{\text{ign}}$ 与 $1/T_a$ 关系

- 1— $T_i = T_a$ ($a_0 = 0.5 \times 10^{-3}$ m); 2— $T_i = 300$ K ($a_0 = 0.5 \times 10^{-3}$ m);
 3— $T_i = T_a$ ($a_0 = 0.5 \times 10^{-3}$ m); 4— $T_i = 300$ K ($a_0 = 0.5 \times 10^{-3}$ m)

滞期仅与环境温度有关,而与其半径或长径比无关。初始温度为室温时, $\ln t_{\text{ign}} - 1/T_a$ 曲线的性质与 $T_i = T_a$ 时的性质相比有所不同。半径较小时(见图 3.10 中的曲线 2 和 4),当环境温度大于某一值 T'_a 时, $\ln t_{\text{ign}} - 1/T_a$ 基本是条直线,且其斜率随长径比增大而减小,这意味着该直线的斜率与炸药的表现活化能之间没有什么联系;当环境温度低于 T'_a 时, $\ln t_{\text{ign}}$ 仍随 $1/T_a$ 的增大而增大,但增加的速度较环境温度大于 T'_a 时要缓慢。直到接近热爆炸临界温度时, $\ln t_{\text{ign}}$ 才会随 $1/T_a$ 的增大急剧增加,在这一温度范围,长径比的大小对 $\ln t_{\text{ign}}$ 的影响不大。在半径较大时, $\ln t_{\text{ign}}$ 随 $1/T_a$ 的变化趋势更为复杂(见图 3.11 中的曲线 4)。对于同一半径、同一长径比的药柱来讲,在环境温度一定时, $T_i = T_a$ 时的热爆炸延滞期比 $T_i = 300$ K 时的热爆炸延滞期要长,但二者的差距随着环境温度的减小而逐渐减小,当接近热爆炸临界温度时两者趋于一致。



3.2 反应物消耗的影响

在前面的考虑中,忽略了反应物的消耗,但在实际情况下,反应物在达到热爆炸之前肯定有消耗,问题是消耗量有多大?与不考虑反应物消耗相比,如果考虑反应物的消耗,将会对热爆炸参数的计算结果带来多大影响?下面以满足 Frank - Kamenetskii 边界条件的有限长圆柱放热反应系统为例,探讨这一问题。

一、热平衡方程及其数值解法

1. 热平衡方程

假设放热反应为 n 级反应,则半径为 a_0 、长径比为 H 的有限长圆柱放热反应系统满足 Frank - Kamenetskii 边界条件时的能量守恒方程可由下式给出

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q c^n A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (3.2.1)$$

边界条件为

$$r = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (0 \leq z \leq Ha_0) \quad (3.2.2)$$

$$z = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (0 \leq r \leq a_0) \quad (3.2.3)$$

$$r = a_0, T = T_a \quad (0 \leq z \leq Ha_0) \quad (3.2.4)$$

$$z = Ha_0, T = T_a \quad (0 \leq r \leq Ha_0) \quad (3.2.5)$$

初始条件为

$$t = 0, T = T_i \quad (3.2.6)$$

由于考虑了反应物的消耗,所以式(3.2.1)中包含的反应物浓度 c 一项是随时间变化的,根据 Arrhenius 定律有

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - c^n A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (3.2.7)$$

满足初始条件



$$t = 0, c = c_0 \quad (3.2.8)$$

引入量纲为 1 的参数

$$w = \frac{c}{c_0}$$

$$B = \frac{c_0 QE}{\sigma c_V R T_a^2}$$

及前面已用到的 $\rho_1, \rho_2, \tau, \theta, \theta_i, \varepsilon$ 和 δ , 并用量纲为 1 的普适函数 $g(w)$ 来表示浓度变化与 w 的关系 [对于式 (3.2.7) 为 $g(w) = \left(\frac{c}{c_0}\right)^n = w^n$], 则式 (3.2.1) ~ 式 (2.2.8) 又可写成

$$\delta \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho_2^2} \right) + \delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \varepsilon \theta}\right) g(w) \quad (3.2.9)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = -B^{-1} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \varepsilon \theta}\right) g(w) \quad (3.2.10)$$

$$\rho_1 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_1} = 0 \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (3.2.11)$$

$$\rho_2 = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \rho_2} = 0 \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (3.2.12)$$

$$\rho_1 = 0, \theta = 0 \quad (0 \leq \rho_2 \leq 1) \quad (3.2.13)$$

$$\rho_2 = 0, \theta = 0 \quad (0 \leq \rho_1 \leq 1) \quad (3.2.14)$$

$$\tau = 0, \theta = \theta_i, w = 1, g(w) = 1 \quad (3.2.15)$$

当 ε 和 δ 一定时, 式 (3.2.9) ~ 式 (3.2.10) 的解 $\theta(\rho_1, \rho_2, \tau)$ 和 $w(\rho_1, \rho_2, \tau)$ 可以反映出反应物各点量纲为 1 的温升和反应度的变化历程, 很显然, $\theta(\rho_1, \rho_2, \tau)$ 和 $w(\rho_1, \rho_2, \tau)$ 没有解析解, 但可通过采用类似于求解式 (3.1.7) ~ 式 (3.1.12) 时使用的数值解法来得到。

2. 差分方程及其解法

仍采用等长步 h 将区域 $(0 \leq \rho_1 \leq 1, 0 \leq \rho_2 \leq 1)$ 离散 (如图 3.1 所示), 并取时间步长 $\Delta \tau = g$ 。在 $\tau = (n-1)g (n=1, 2, \dots)$ 时刻节点 (l, k) 处的 θ 记做 $\theta_{l,k}^n$, w 记做 $w_{l,k}^n$, θ 对 ρ_1 或 ρ_2 的偏导数用中心差商来近似, θ 对 w 或对 τ 的偏导数用向前差商来近似, 采用完全



显式差分格式,则可写出式(3.2.9)~式(3.2.14)对应于各节点的差分方程,具体形式如下

$$\begin{aligned}\theta_{l,k}^{n+1} = & \delta^{-1} \frac{g}{h^2} \left\{ \left[1 - \frac{1}{2(l-1)} \right] \theta_{l-1,k}^n - 2(1 + H^{-2}) \theta_{l,k}^n + \right. \\ & \left. \left[1 + \frac{1}{2(l-1)} \right] \theta_{l+1,k}^n + H^{-2} (\theta_{l,k+1}^n + \theta_{l,k-1}^n) \right\} + \\ & \theta_{l,k}^n + g \exp\left(\frac{\theta_{l,k}^n}{1 + \epsilon \theta_{l,k}^n}\right) g(w_{l,k}^n) \\ & l, k = 2, 3, \dots, m-1\end{aligned}\quad (3.2.16)$$

$$\begin{aligned}\theta_{1,k}^{n+1} = & \delta^{-1} \frac{g}{h^2} [4(\theta_{2,k}^n - \theta_{1,k}^n) + H^{-2} (\theta_{1,k+1}^n - 2\theta_{1,k}^n + \theta_{1,k-1}^n)] + \\ & \theta_{1,k}^n + g \exp\left(\frac{\theta_{1,k}^n}{1 + \epsilon \theta_{1,k}^n}\right) g(w_{1,k}^n) \\ & k = 2, 3, \dots, m-1\end{aligned}\quad (3.2.17)$$

$$\begin{aligned}\theta_{l,1}^{n+1} = & \delta^{-1} \frac{g}{h^2} \left\{ \left[1 - \frac{1}{2(l-1)} \right] \theta_{l-1,1}^n - 2(1 + H^{-2}) \theta_{l,1}^n + \right. \\ & \left. \left[1 + \frac{1}{2(l-1)} \right] \theta_{l+1,1}^n + 2H^{-2} \theta_{l,2}^n \right\} + \\ & \theta_{l,1}^n + g \exp\left(\frac{\theta_{l,1}^n}{1 + \epsilon \theta_{l,1}^n}\right) g(w_{l,1}^n) \\ & l = 2, 3, \dots, m-1\end{aligned}\quad (3.2.18)$$

$$\begin{aligned}\theta_{1,1}^{n+1} = & \delta^{-1} \frac{g}{h^2} [4(\theta_{2,1}^n - \theta_{1,1}^n) + H^{-2} (\theta_{1,2}^n - \theta_{1,1}^n)] + \\ & \theta_{1,1}^n + g \exp\left(\frac{\theta_{1,1}^n}{1 + \epsilon \theta_{1,1}^n}\right) g(w_{1,1}^n)\end{aligned}\quad (3.2.19)$$

$$\theta_{m,k}^n = 0, \quad k = 1, 2, \dots, m \quad (3.2.20)$$

$$\theta_{l,m}^n = 0, \quad k = 1, 2, \dots, m \quad (3.2.21)$$

$$\begin{aligned}w_{l,k}^{n+1} = & w_{l,k}^n - gB^{-1} \exp\left(\frac{\theta_{l,k}^n}{1 + \epsilon \theta_{l,k}^n}\right) g(w_{l,k}^n) \\ & l, k = 1, 2, \dots, m\end{aligned}\quad (3.2.22)$$

根据初始条件式(3.2.15)可知 $\theta_{l,k}^n = \theta_i$, $w_{l,k}^n = 1$ ($l, k = 1, 2, \dots, m$), 当 ϵ, δ 和 B 取值一定时, 将 $\theta_{l,k}^1$ 和 $w_{l,k}^1$ 代入式(3.2.17)~



式(3.2.22)中,便可求出 $\theta_{l,k}^2$ 和 $w_{l,k}^2$,再将 $\theta_{l,k}^2$ 和 $w_{l,k}^2$ 的值代入上述方程组又可求出 $\theta_{l,k}^3$ 和 $w_{l,k}^3$,如此进行下去,即可求得在任意时刻各节点处量纲为 1 的温升 $\theta_{l,k}^n$ 和反应度 $w_{l,k}^n$ 。

二、计算结果及其讨论

计算时仍取空间步长 $h=1/25$ 、时间步长 $g=10^{-4}$ 。

1. 中心处的温度与反应度的变化历程

以等高圆柱为例,假设放热反应为一级反应($n=1$),并取 $\varepsilon=0$ 、 $\theta_i=0$,对应于不同 δ 值算得的中心处量纲为 1 的温升 θ_0 和反应度 w_0 随 τ 的变化关系见图 3.12~图 3.13。

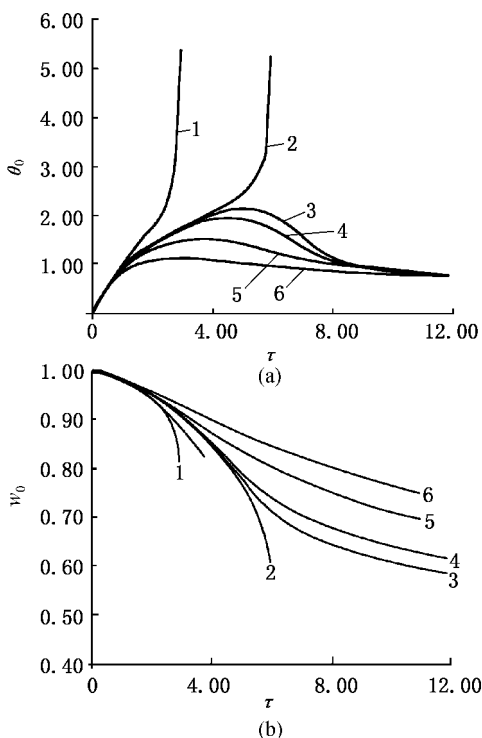
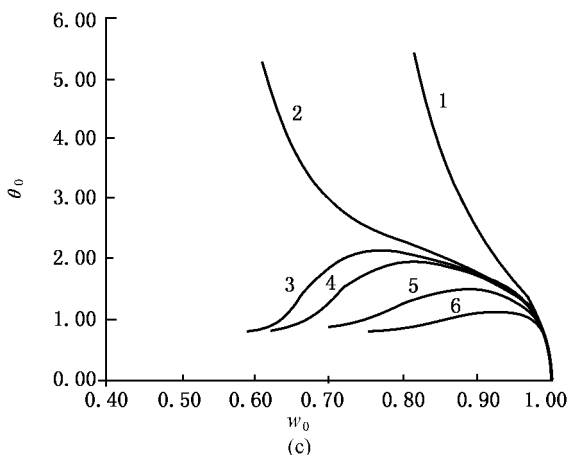


图 3.12

图 3.12 θ_0 和 w_0 随 τ 的变化 ($B=100$)(a) $\theta_0 - \tau$ 曲线; (b) $w_0 - \tau$ 曲线; (c) $\theta_0 - w_0$ 曲线1— $\delta=3.3$; 2— $\delta=3.1$; 3— $\delta=3.09$; 4— $\delta=3.08$; 5— $\delta=3.0$; 6— $\delta=2.8$

在 Bi 值较大的情况下,从图 3.12(a) 可以看到,当 $\delta > \delta_{cr}$ (δ_{cr} 的值为 $3.08 \sim 3.09$) 时,反应物的温度经历一定时间后急剧增大,与不考虑反应消耗时的情况类似,虽然反应物的温度不会趋于无穷大,但它的急剧增大同样可以反映出热爆炸的发生,相应的时间历程就是热爆炸延滞期。当 $\delta \leq \delta_{cr}$ 时,反应物的温度不再需要足够长的时间趋于稳定,而是开始随时间缓慢地增加,达到某一极大值后转变为缓慢地衰减,经过足够长的时间后因反应物全部消耗而回到环境温度。考虑反应物消耗时,反应物的温度随时间的这种变化趋势在 Semenov 系统的热爆炸理论研究中也得到过^[12]。从图 3.12(b) 可以看出,中心处的反应度随时间的变化趋势在超临界区域和亚临界区域是完全不同的,明显地分为两簇,一簇对应于 $\delta > \delta_{cr}$ 的情况(曲线 1 和 2),另一簇对应于 $\delta < \delta_{cr}$ 的情况(曲线 3, 4, 5, 6)。此外还可以看到,在 $\delta > \delta_{cr}$ 时,发生热爆炸前反应物的消耗量与 δ 的大小有关, δ 越小消耗量越大,这意味着对于延滞期足够长的热爆炸来说,爆炸前反应物的消耗是很可观的。从 $\theta_0 -$



w_0 曲线(温度-浓度曲线)(见图 3.12(c))的变化趋势可很容易地分辨出 δ 的取值对热爆炸发生与否的影响。

在 Bi 值较小的情况下,从 $\theta_0 - \tau$ 曲线或 $w_0 - \tau$ 曲线的形状(见图 3.13(a)和(b))似乎难以分辨出 δ 取什么样的值时才会导致热爆炸的发生。但如果对 $\theta_0 - \tau$ 曲线进行细致的观察,可以发现对应于不同 δ 值的 $\theta_0 - \tau$ 曲线的变化趋势是有差异的,即在 θ_0

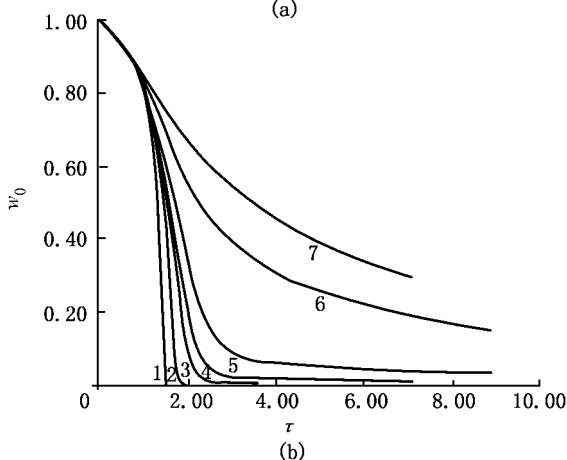
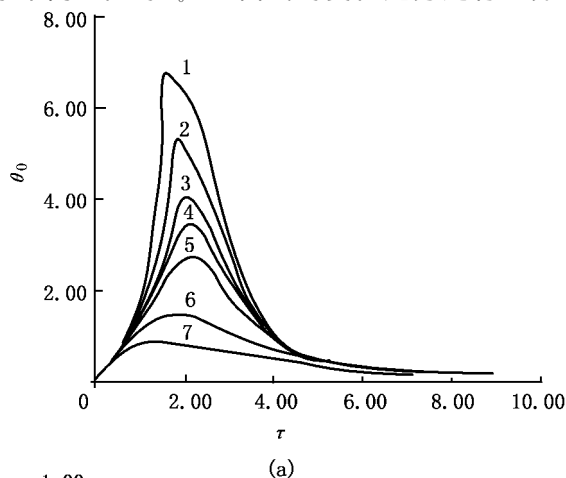
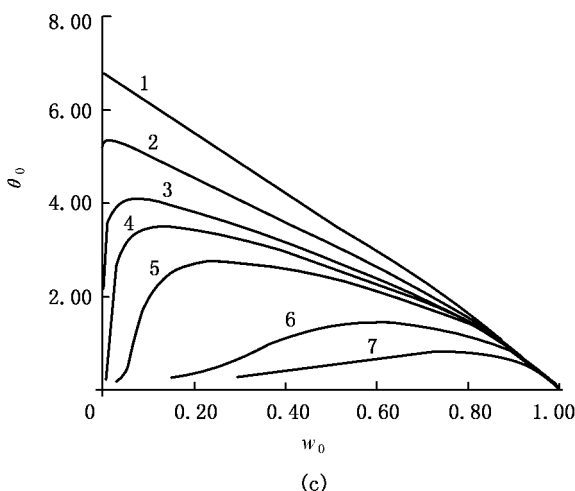


图 3.13

图 3.13 θ_0 和 w_0 随 τ 的变化 ($B=10$)(a) $\theta_0 - \tau$ 曲线; (b) $w_0 - \tau$ 曲线; (c) $\theta_0 - w_0$ 曲线

达到极大值之前,当 δ 较大时, $d\theta_0/d\tau$ 随 δ 增加而增大(曲线 1, 2, 3, 4),这种情况对应于超临界行为(热爆炸);而当 δ 较小时, $d\theta_0/d\tau$ 随 τ 增加而减小(曲线 5, 6, 7),这种情况则对应于亚临界行为,这种差异在 $\theta_0 - w_0$ 曲线上表现得更为明显(见图 3.13(c))。从图 3.13(c)可以看出,在 δ 值较大时, $\theta_0 - w_0$ 曲线没有拐点(曲线 1, 2, 3, 4),但在 δ 值较小时,曲线有拐点(曲线 5, 6, 7),临界性对应于 w_0 趋于零点时拐点的消失, δ_{cr} 为 $5 \sim 5.3$ 。当 $\delta > \delta_{cr}$ 时, θ_0 达到极大值所经历的时间即为热爆炸延滞期。

2. 热爆炸延滞期

以半径为 0.5×10^{-3} m 的 HMX 等高圆柱为例,研究高能炸药在考虑反应物消耗时对热爆炸延滞期的影响。

很多研究者认为, HMX 的热分解反应为一级反应,据此取反应级数 $n=1$, HMX 的物化参数见表 3.14。在初始温度与环境温度相等的情况下,计算不同环境温度下对应的热爆炸延滞期,结果



见表 3.15,表中还同时列出了爆炸前中心处的反应度及在同一环境温度下不考虑反应物消耗时的热爆炸延滞期 t_{ign}^* 。

从表 3.15 所列的数据可以看出,在环境温度高于 491 K 时,反应物消耗对热爆炸延滞期几乎没有影响,虽然爆炸前中心处的反应物消耗量最大可以达到 19%。在环境温度等于或低于 490 K 时,反应物的消耗会使热爆炸延滞期明显延长,例如,当环境温度为 489.5 K 时,不考虑反应物消耗时的热爆炸延滞期为 407.57 s,而考虑反应物消耗时,热爆炸根本就不会发生(环境温度低于热爆炸临界温度)。此外还可以看出,反应物消耗对热爆炸临界温度的影响也很小,不考虑反应物消耗时的热爆炸临界温度为 488~489.5 K,而考虑反应物消耗时为 489.8~490 K,二者相差不超过 2 K。

表 3.15 反应物消耗对热爆炸延滞期的影响

T_a/K	550	549	548	547	546	545	544	543	542	541
t_{ign}/s	0.19	0.21	0.22	0.24	0.27	0.29	0.32	0.34	0.38	0.41
ω_0	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930
$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	0.19	0.21	0.22	0.24	0.27	0.29	0.32	0.34	0.38	0.41
T_a/K	540	539	538	537	536	535	534	533	532	531
t_{ign}/s	0.45	0.49	0.53	0.58	0.64	0.69	0.76	0.83	0.91	0.99
ω_0	0.930	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929
$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	0.45	0.49	0.53	0.58	0.63	0.69	0.76	0.83	0.90	0.99
T_a/K	530	529	528	527	526	525	524	523	522	521
t_{ign}/s	1.09	1.19	1.31	1.43	1.57	1.72	1.89	2.07	2.27	2.50
ω_0	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929
$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	1.08	1.19	1.30	1.42	1.56	1.72	1.88	2.06	2.26	2.48
T_a/K	520	519	518	517	516	515	514	513	512	511
t_{ign}/s	2.74	3.01	3.31	3.64	4.01	4.41	4.86	5.35	5.90	6.50
ω_0	0.929	0.929	0.929	0.928	0.928	0.928	0.928	0.928	0.928	0.928
$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	2.73	3.00	3.30	3.63	3.99	4.39	4.83	5.32	5.86	6.47
T_a/K	510	509	508	507	506	505	504	503	502	501
t_{ign}/s	7.01	7.74	8.55	9.45	10.47	11.61	12.91	14.38	16.08	18.04
ω_0	0.918	0.912	0.915	0.911	0.907	0.909	0.906	0.910	0.913	0.913



续表

$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	7.14	7.88	8.71	9.63	10.67	11.83	13.16	14.67	16.40	18.42
T_{a}/K	500	499	498	487	486	495	494	493	492	491
t_{ign}/s	20.35	23.06	26.36	30.37	35.41	41.89	50.59	62.93	82.88	118.60
ω_0	0.896	0.907	0.892	0.885	0.880	0.877	0.864	0.863	0.846	0.811
$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	20.77	23.56	26.93	31.04	36.22	42.86	51.78	64.39	83.83	118.89
T_{a}/K	490	489.8	489.5	488						
t_{ign}/s	281.27	∞	∞	∞						
ω_0	0.642	—	—	—						
$t_{\text{ign}}^*/\text{s}$	211.66	—	407.57	∞						

当环境温度为 489.8 K 时,考虑反应物消耗与不考虑反应物消耗时反应物中心处的温度历程如图 3.14 所示。可见,考虑反应物消耗时,反应物的温度经历一定时间后不可能再像不考虑反应物消耗时那样趋于无穷,而是达到某一极大值后开始下降,不会导致热爆炸发生。

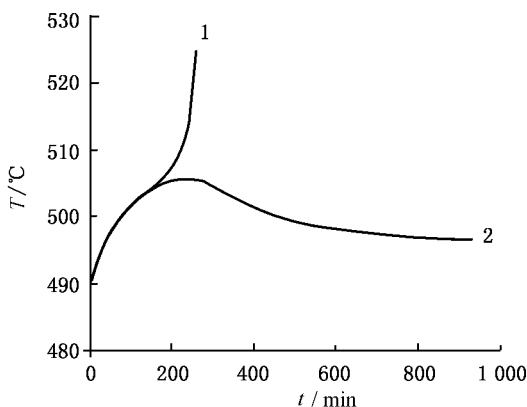


图 3.14 中心处的温度历程 ($T_{\text{a}}=489.8\text{ K}$)

1—不考虑反应物消耗;2—考虑反应物消耗



3.3 小 结

本章使用差分方法建立一种求解二维热爆炸非稳定态问题,即反应物的温度历程、热爆炸延滞期、反应物在热爆炸过程中不同时刻的温度分布和反应物消耗的影响的数值计算方法,并就满足 Frank-Kamenetskii 边界条件或 Thomas 边界条件的无限长方形杆和有限长圆柱放热反应系统开展研究,分别编制量纲为 1 的参数和有量纲量的计算程序。计算得到了大量有用数据,并给出很多具有普适性的现象,如热爆炸延滞期与超临界程度间的定量关系等。

第 8 章 松装黑火药的冲击波点火

8.1 概 述

火药是我国古代的四大发明之一。火药的发明和应用是文明史上的一件大事,也是军事技术史上一个非常重要的里程碑。最早的火药组成和有关燃烧能力的文字描述早在 8 世纪或更早些时候就已被发现。唐宪宗元和三年(公元 808 年),炼丹家清虚子在所著《铅汞甲庚至宝集成》的“伏火矾法”中记述了一个硫二两、硝三两、马兜铃三钱半的配方。这是目前所能看到的古典文献中有年代可考的原始火药配方最早的第一手文字记载。按照现代计量法,这个配方中硝、硫、碳的质量比为 46 : 46 : 8,实验证实该配方散装燃烧较好,产生较多的气体^[1]。这种燃速快、具有一定威力的火药配方一旦被炼丹家们所发现,必然引起军事家们的注意。战争推动科学技术的发展,而科学技术的发展又都深受军事需要的影响。

冯家升认为^[2],最早用火药制造的一种火器是“飞火”。火药技术的发展,始于宋代。火药用于兵器,宋开国后即有记载,也就是说黑火药开始用于军事目的应不迟于 10 世纪。《武经总要》是 1044 年宋代出版的最重要的军事技术书籍,其中记载了三种火药配方,这三种配方也是世界历史上最早被记入史册和用于军事上的火药配方。10 世纪到 14 世纪的 400 年间(960~1368),是各种火药兵器大发展的年代。13 世纪中叶,火药技术的发展为高能炸药和推进剂的出现和应用提供了可能。明朝出现许多有关火药的著述^[3],许多学者对火药的组成和配方进行探索,明代科学家宋应星科学地描述了火药爆炸产生的空气冲击波的特性和影响。火药技术传入阿拉伯和欧洲是 13 世纪后期至 14 世纪前叶的事,但直



到 14 世纪才真正在欧洲得到应用^[4]。

古代火药就是今天的黑火药(或称黑药)。在长达 1 000 年的历史中,黑火药一直是人类使用的惟一爆炸物,并被广泛地应用。直到 19 世纪中叶,才有以硝化棉为主要原料的现代火药的诞生^[5,6]。

尽管黑火药是一种古老的含能材料,历史悠久,但由于它具有很好的储存安定性和优越的燃烧性能,在很低的压力和较大的温度范围内可以很容易地被点燃,并表现出高速火焰传播性质;而且它的点燃温度比其他某些推进剂要高(大约在 $290\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$),同时产生高温的固体粒子和气体,为火炮装药提供均匀、和缓、有效的点火冲量并引发多处细微点火特点。到目前为止,它仍然被广泛应用于点火系统中。在军事上主要被用做点火药,如发射药内点火器和底火的引燃药;火炮中的点火药;引信的短延期药和药盘时间引信用药;空包弹及教练弹弹着显示装药等。在民用爆破中,开采石料时,为防止在石料内产生微裂纹,仍有用黑火药进行爆破的^[7,8]。

火药的发明开辟了人类能源利用的新领域。现代的宇航火箭,炸药以万吨计的移山填海工程爆破,矿山、隧道工程爆破,以及爆炸成型、爆炸切割、爆炸焊接、爆炸穿孔、爆炸制造金刚石等都有利用火药的例子。火药的发明具有与热能、电能、核能的发明同样伟大的意义,不能单纯用兵器技术的发展来评价。

近年来发现,火炮点火系统与降低炮膛烧蚀之间有一定的关系。采用黑火药作为附加引燃剂优于无烟火药,美国曾对 M185 式 155 mm 火炮实验发现^[7],采用无烟火药在底火部位做点火药时,护膛具衬套没有起到降低烧蚀作用,身管寿命仅为 1 000 发;而当采用黑火药做底部点火药时,则效果显著,身管寿命提高到 3 500 发。可见黑火药用做点火药优于其他的无烟火药,这也是黑火药沿用至今的原因所在。

黑火药是由 75% 的硝酸钾、15% 的木炭和 10% 的硫磺组成



的。它的制造工艺和技术是将硝酸钾制成粉末,同时将木炭块和结晶硫磺一起用球磨机磨碎。然后在木炭、硫磺的混合物与硝酸钾中加入百分之几的水在旋磨机中进行湿磨,之后再压成适当密度的“饼片”,并破碎成不规则的碎粒,最后进行筛分,涂石墨,烘干即可^[9]。

黑火药除具有上述优点外,还具有原料丰富、容易点火、摩擦感度较高、制造方便和价格便宜等特点。但它也存在着不可避免的弊病,如能量低,燃烧时无一定的规律,燃烧后有残渣和烟雾。同时尽管黑火药已使用了许多世纪,但人们对它的点火、燃烧和火焰传播基本特征还没有很好地了解,人们多年来只是初步掌握它的燃烧特性与其物性的关系。它的应用受到一定的制约,尤其是在高新技术兵器发展的今天,对武器系统高安全、高可靠性的要求不断提高,并且相继出现许多新的安全点火起爆技术,同时还要求全方位地提高和改善药剂的性能。一方面要对传统黑火药进行改进,即降低感度、改善点火和燃烧性能;另一方面要研究黑火药对新型点火技术的响应及激发点火的过程和机理,以适应现代武器发展的要求。

本章主要研究火炮用2号小粒黑在火炮实际装填条件下的冲击波点火特性。目的是了解黑火药(松装)在冲击波作用下的点火、燃烧过程和激发点火的临界弹丸速度(或冲击波压力),以期通过对黑火药的冲击波点火研究,对冲击波点火技术应用于火炮点火系统中的实验研究工作起一定的指导和促进作用,并提供一定的实验依据。

8.2 点火药或烟火剂的冲击波点火机理

就点火药或烟火剂的冲击波点火机理而言,看法不尽相同。但一致认为冲击波的引燃与火焰或其他形式的点火在本质上是相同的,均属于热点火的范畴。



Alexander 和 Martinson 在进行若干种烟火剂的冲击波点火实验和计算后认为,烟火剂的冲击波点火行为与猛炸药受冲击波作用后所经历的分解反应机理是不同的^[10]。固体烟火剂与气体烟火剂相比,当固体烟火药受到冲击波绝热压缩时,内部温度升高,与气体中的绝热压缩有类似的现象。冲击波通过被压缩药剂后的压降不像气体产生明显的温度下降,即冲击后的材料温度仍维持不变,但是会引起冲击波的衰减。样品中这个持续的热区域导致烟火剂引燃。

Sheffield 和 Schwarz 认为,烟火剂的冲击波激发在某些方面与猛炸药的激发类似^[11]。当冲击波在多孔烟火剂中传播时,烟火药材料要经历挤压、破碎和颗粒间的运动等若干个过程。使得在高压环境中,在颗粒尖端处形成热点,而这些热点是由于微冲击波的相互作用、颗粒间的相互摩擦和剪切带等因素的共同作用而形成的。这些热点的扩散会引起烟火药发生反应,最终使热点周围的反应物消耗完毕。由于烟火剂大多是两种或两种以上组分的混合物,所以其反应速度较猛炸药慢。

本章根据章冠人、陈大年关于非均匀炸药起爆机理的观点及对非均匀炸药起爆机理的认识^[12],同时根据有关工业炸药爆轰感度的影响因素和提高工业炸药起爆感度的途径的研究经验,多孔烟火剂的冲击波引燃与均质烟火剂的冲击波引燃机理具有和混合炸药与单质炸药起爆机理相类似的关系。前者由于其不均匀性,冲击波的点火过程和机理较后者更为复杂,很可能几种激发机理同时存在。

已经发现,烟火剂的密度(或孔隙率)不同,那么不同的点火机理占主导地位。如果烟火剂的装填密度较大,当药剂受到冲击波激发时,药剂间的摩擦和剪切形成的热点对点火起主要作用,而气体的绝热压缩升温起辅助作用。当药剂的孔隙率较大时,药剂在冲击波作用下,首先产生药剂颗粒的运动、挤压、破碎和摩擦,药剂被压实,与此同时在药剂的作用区域(局部)形成大量的高温热点,



使周围反应物发生快速分解反应;然后冲击波便在密实的介质中传播。在这个过程中,多种热点形成机理同时并存,如药剂颗粒间的摩擦和剪切;大量空洞和气泡表面能的转化;同时由于高速冲击,药剂破碎,导致比表面积增大,烟火剂的反应性增大。此时反应机理以后一种占支配地位。因此,烟火剂的冲击波引燃机理类似于工业混合炸药的冲击波起爆机理。

8.3 冲击波引燃过程的物理模型

冲击波引燃的物理模型有如下几种情况^[11,13]：

① 对于宽脉冲冲击波,冲击波迅速通过样品到达反射面,经过一定的延迟时间后,各处的点火药均开始反应,这意味着反应波阵面以近似冲击波的速度在受冲击的样品中穿过,这就形成了所谓的爆燃。其物理模型如图 8.1 所示。

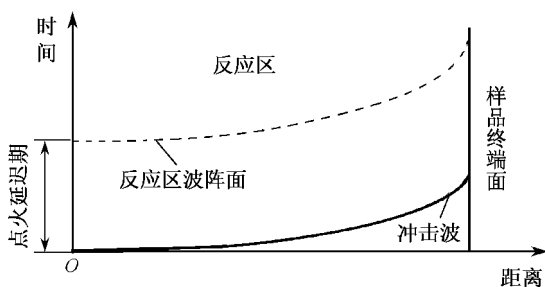


图 8.1 宽脉冲冲击波引燃点火药的物理模型

② 如果入射的冲击波为中等脉冲宽度,在点火药的某一截面后冲击波会迅速衰减,冲击波的衰减导致冲击波速度下降,并逐渐衰减成声波。受到冲击的那部分药剂所获得的能量足以使点火药加热,进而被点燃。经过一段时间后,反应波阵面以燃烧波的速度在样品中传播。图 8.2 为中等脉冲宽度冲击波引燃过程的物理



模型。

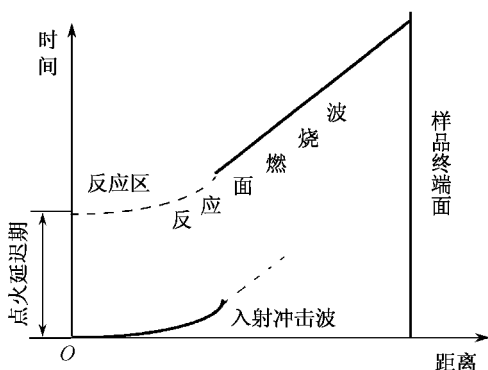
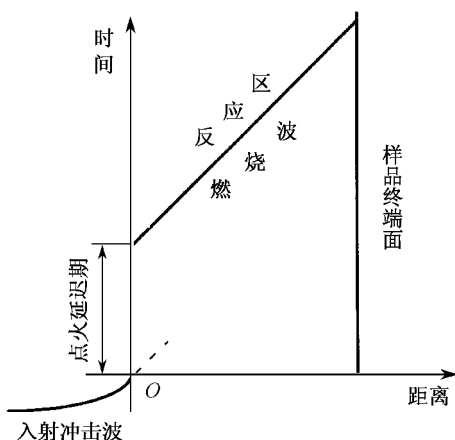


图 8.2 中等脉冲宽度冲击波引燃过程的物理模型

③ 如果入射的冲击波脉冲宽度很窄,此时仅能点燃表面的药剂,之后冲击波很快衰减为声波,药剂依靠自身的分解放热维持燃烧的继续进行,并以燃烧波的速度在样品中传播,其引燃物理模型如图 8.3 所示。



由图 8.2 和 8.3 可以看出,在冲击波脉冲宽度处于中等范围时,冲击波强度的微小变化将造成燃烧时间上的很大变化。对于窄脉冲冲击波,入射冲击波强度的微小变化仅对点燃延迟期有影响,对燃速影响不大。由上述几种点燃模型的分析可知,当冲击波压力大到足以点燃点火药后,冲击波脉冲宽度影响点火药引燃过



程的物理模型,即冲击波的强度直接影响点火药的起始点燃过程(延迟期)和燃烧速度。

8.4 黑火药(松装)冲击波激发实验

冲击波可以有几种不同的加载方式。一种是用弹道臼炮和水下爆炸小间隙试验。这种方法形成的冲击波较弱,试验结果的判断通过估算炸药的爆炸能量大小来确定。但如果输出的能量很小以至测不到,这种方法便不可靠。这种方法适合于感度较高的含能材料。另一种是通过测定主发药柱的爆轰波在一定厚度、不同材料的隔板或同种材料、不同厚度隔板中的衰减,从而得到不同强度的平面冲击波作用于受试样品,称为间隙试验或隔板试验。这种方法借助于一定冲击波强度下临界点火(或爆炸)和 50% 点火的隔板厚度比较不同含能材料感度的大小。还有一种方法是轻气炮驱动飞片冲击加载受试样品。这种方法可定量地确定冲击波能量大小,利用这种先进测试手段,可获得更多的信息。

冲击波加载实验与落锤实验、落球实验等方法相比有其独特的优越性,一是可以通过火焰、火花、反应产物放出的烟雾比较可靠地判断实验结果;二是样品尺寸较大。

本章采用轻气炮作为冲击波加载方式。这种方法能比较准确地确定点火所需的初始能量,可相对比较各种点火药感度的大小,同时对于研究烟火药的冲击波点火机理具有一定的指导意义。

一、轻气炮简介

轻气炮是一个非常通用的装置^[14~16],是研究物质冲击波物理特性的重要加载设备,美国人 Jones 最早利用气体炮测量材料的冲击波压缩特性^[17]。这种方式具有波形平面性好,重复性好,测试精度高,弹丸速度连续可调,且弹丸在承受较低的加速度和较小应力的情况下,能取得很高的速度。同时具有便于实验的回收、可以全天候地工作和实验效率高等优点。在许多方面优于炸药加载



方式。

我国轻气炮的建立与研究始于 20 世纪七八十年代,主要常见的几种轻气炮类型有:一级轻气炮,一种直径为 100 mm,长 15 m,弹丸速度范围在 $40 \sim 1\,500$ m/s;另一种直径为 57 mm,长 15 m,弹丸速度范围在 $40 \sim 1\,400$ m/s。二级轻气炮直径 30/37 mm,长 44.16 m,弹丸速度范围可达 $2 \sim 8$ km/s;还有一种直径 20/23 mm。为使气体炮具有更广泛的应用领域,中国工程物理研究院流体物理研究所在现有气体炮的基础上进行了重大的技术改造。改造后的气体炮采用积木组合形式,共由 11 个单元组成:气室、57 滑膛身管、57 开槽身管、57 火药室、57/20 高压段、20 发射管、14.5 发射管、37 火药室、37 身管、37/5.3 高压段和 5.3 发射管。由不同单元进行的组合可实现不同的目的,共可组合成 6 门炮,故称为组合炮。这使气体炮的弹速覆盖范围增大并具有不同的口径,可适应于不同类型加载条件下的实验研究。

气体炮可用来研究材料动态响应与材料的本构关系,动态断裂及破坏机制,冲击压实,压剪复合加载技术,绝热剪切带的形成及发展,弹丸的贯穿和侵彻,超高速碰撞现象及其杀伤机理等。轻气炮还可用来研究炸药的冲击波起爆感度。轻气炮用于研究烟火剂冲击波点火,最早是由美国 Alexander 和 Martinson 1974 年提出来的。

图 8.4 为 100 炮的结构示意图。弹丸的发射过程是先打开气室前端先导阀,使两膜片之间的压力迅速减小,后膜片前后两侧形成一定的压力差,并不断增大,最终导致膜片破裂。这时气室中的大量高压气体涌出,并击破前膜片,同时推动弹丸高速向前运动,从而实现弹丸的发射。弹丸在身管中不断加速,在炮口处获得预期的速度,然后进入靶室撞击靶板。

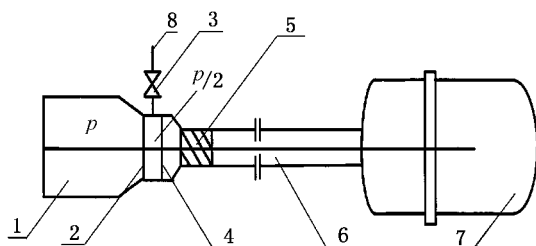


图 8.4 一级气体炮结构示意图

1—气室；2—后膜片；3—先导阀；4—前膜片；5—弹丸；
6—身管；7—靶室；8—通大气

二、实验装置和原理

1. 实验装置

实验系统主要由加载设备（注气系统）、弹丸加样品、靶板（窗口材料）、弹丸速度测量系统及质点速度测量系统（VISAR 测量系统）等主要部分组成。实验装置简化示意图如图

8.5 所示。

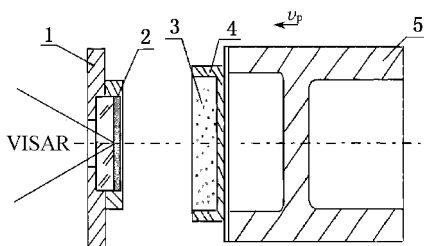


图 8.5 实验原理示意图

2. 实验原理

1—靶；2—窗口；3—样品；4—样品池；5—弹丸

本实验主要以驱动

弹丸运动的气体炮作为加载设备，把点火药（2 号小粒黑）样品装入样品池内并固定在弹丸上撞击靶板，窗口材料作为靶板置于靶室内。一束由激光速度干涉仪发出的激光从靶板背面照射在靶板窗口材料的反光面上。弹丸在高压气体的驱动下高速运动，使点火药样品以一定速度撞击靶板。碰撞时，从点火药样品和窗口材料撞击界面同时入射一个冲击波，与此同时，窗口材料和样品撞击



表面的粒子由于受高速碰撞而获得一定的速度。由于多普勒效应使激光速度干涉仪的返回光束带有速度信息,即测得窗口材料反射面上粒子速度随时间的变化规律。根据已知窗口材料蓝宝石的密度和 Hugoniot 关系,计算出撞击界面处窗口材料获得的冲击波压力及入射冲击波速度。由于撞击界面上压力和质点速度满足连续性条件,即撞击界面处样品表面受到的冲击波压力等于窗口材料受到的冲击波压力,且两者的质点速度相等,由此可得到不同弹丸速度下,点火药受到冲击波作用的强度和撞击界面上质点速度随时间的变化关系。最后根据试验得到的点火药样品表面的 $u_p - t$ 或 $p - t$ 曲线的特征点和试验后残渣的回收来综合判断点火药的发火情况。

三、弹丸与靶板

采用直径为 26 mm、厚度为 15 mm、两表面加工成光学镜面的蓝宝石(密度 ρ_0 为 $3\,920\text{ kg/m}^3$, 音速 c_0 为 7.71 km/s , 经验系数 λ 为 0.716)作为靶板,靶板的一面镀有 $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铝薄膜(作为激光反光面);为提高测试精度,另一面加工成 10° 的倾斜面;同时它还兼作激光速度干涉仪(VISAR)测试的光学窗口材料。由于黑火药的冲击波点火试验是模拟其在火炮中的实际装填状态(松装),因此,样品在撞击靶板时保证绝对的平面撞击有一定难度。为了使 VISAR 能获得比较好的信息和数据,在靶板面贴一块直径为 26 mm、厚为 3 mm、材质与窗口材料相同的缓冲片。为避免窗口材料侧向稀疏波入侵而影响测试精度,在窗口材料周围套一个外径为 40 mm、内径为 $26^{+0.15}_{-0.10}\text{ mm}$ 、高为 18 mm、阻抗与蓝宝石接近的紫铜套,并黏贴和固定在靶板上。

样品(2号小粒黑)装在直径为 44 mm、高为 15 mm 的铝装药池内,墩均匀(装药量约 $25.3 \pm 0.001\text{ g}$, 装填密度为 $1\,100\text{ kg/m}^3$),装填时尽可能保证每次装填的一致性,其表面用一定强度但厚度适中的牛皮纸覆盖,以避免黑火药在高速运动时撒落。将准备好的样品固定在弹丸上。



四、实验测试技术

1. 弹丸速度测量技术

弹速测量技术分电探针技术(刷子探针或靶板探针)、激光光束遮断技术、磁感应技术和磁飞行体技术等^[18,19]。

在电探针测量技术中,以速度 v_p 飞行的弹丸前端面首先与接地探针接触,然后依次接通间距为 s 的两根探针。每当弹丸与探针接触形成回路时,放电回路都会有信号显示在 HP54111D 时间间隔测量仪上,可通过判读得到两信号间的时间间隔 t 。探针间距 s 由大型工具显微镜读出,测量精度可达 $\pm 0.01 \text{ mm}$ 。由间距 s 和时间间隔 t 便可得到弹丸速度,即

$$v_p = \frac{s}{t} \quad (8.4.1)$$

这种方法属于接触测量,是一种最简单的方法。这种方法有时会出现误触发,若能避免和解决这一问题,测试结果是非常可靠的。

在激光光束遮断技术中,利用光学分光系统将激光器输出的一束激光分成强度相当、间距一定的三束光,三束光照射在与记时仪相连的 3 个光电管上,当弹丸飞行并依次越过这三束光时,遮挡住照射在光电管上的光,使光电管输出截止并产生脉冲信号记录在记时仪上。这种方法属于非接触测量法,常在一级轻气炮上使用。

磁感应技术适用于质量小的弹丸速度测量。该方法借助弹丸干扰三个永久磁环的磁场产生感应电动势。由于产生的感应电动势幅度较大,测量误差仅为 0.1% 。

磁飞行体技术适用于较重弹丸的速度测量。该方法把永久磁铁置于弹丸中,当弹丸飞越三个一定间距的线圈时,示波器上将记录到三个感应信号。采用这种方法得到的信号幅度小,且周期较长,弹丸速度的误差在 $0.2\% \sim 0.5\%$ 。

在本章实验中,弹丸速度测量采用电探针技术中的刷子探针测量法。样品受冲击波作用的强弱由弹丸速度的大小来决定的,



因此准确地测量弹丸速度是十分重要和关键的。测速原理图见图 8.6。

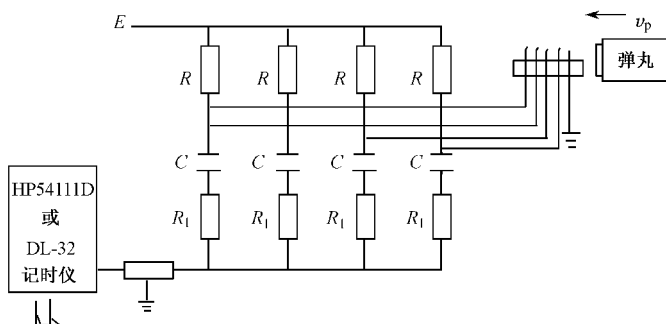


图 8.6 弹丸速度测量原理

2. VISAR 测试系统及其工作原理

(1) VISAR 简述

VISAR 即激光速度干涉仪作为获得任意受冲击样品表面运动的速度随时间变化关系的一种精密测试工具^[20~22],已经逐步地被人们所接受。它不仅可用于自由面速度的测量,还可以测量样品与窗口材料撞击界面处的速度历程。它主要用于一维和 multidimensional 冲击波传播;爆炸和炸药研究;超高速碰撞及对冲击加载的结构响应;激光及高能粒子束和物质的相互作用;内外弹道学研究;地下核试验诊断;快速活塞和阀门运动等领域的研究。

VISAR 发明于 1972 年^[23]。经过三十多年的发展和改进, VISAR 已成为冲击波和爆轰物理研究领域的标准测试仪器。它具有许多独特的优点,例如由接触测量发展为非接触测量;由离散测量发展为连续测量;由位移-时间曲线发展为直接的速度-时间曲线测量。由于这些特点,使得该技术能够连续跟踪目标的速度变化过程,大大提高测量精度和时间分辨率。

本章实验中所用 VISAR 由中国工程物理研究院研制,它是一种插件式结构的宽量程四探头系统。它采用四探头记录,使有



效的相干信号加倍。而某些噪声背景如样品表面受冲击而产生的自发光、仪器内光学、机械零件产生的杂散光等非相干信号,可通过推挽方式相减而消除,从而改善信噪比。

(2) VISAR 的工作原理

激光垂直射在靶板上,当装有样品的弹丸撞在靶板上时,撞击界面上的质点粒子产生运动,由于多普勒效应使返回的光束带有速度信息。当光束进入仪器后分为两束,并经不同路径传输,然后在大分束器上合束。通过系统设计和光学加工可使合束后的两束光能满足“零程差”条件,即光束虽通过标准具的延时而相对另一束存在光程差,但两波前是相同的,表观上相当于“零程差”干涉。因此这种方法还可用来测量漫反射表面的速度。其配置图如图 8.7 所示。

表 8.1 激光速度干涉仪技术指标

条纹常数 $/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{f}^{-1})$	测速范围 $/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	时间分辨率 $/\text{ns}$
$(7.75 \sim 1.50) \times 10^3$	$(30 \sim 1) \times 10^3$	3

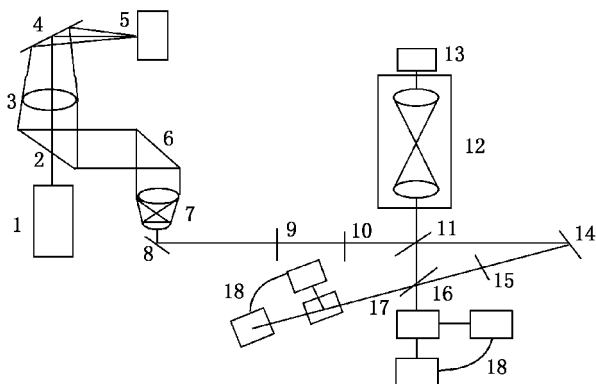


图 8.7 激光速度干涉仪配置图

1—激光器;2—带孔反射镜;3—信号会聚透镜;4,6,8,14—反射镜;5—样品;7—望远镜;9—起偏镜;10—滤光片;11,16—分束镜;12—可更换插件;13—端镜和声频振荡器;15—1/4 波片;17—偏振分束镜;18—光电倍增管



激光速度干涉仪的技术指标如表 8.1 所示。测试系统示意图见图 8.8。测量时,当弹丸与第一把探针接触时,探针的触发信号通过网络源触发四通道数字延迟脉冲发生器(简称“四通”),然后由四通触发高压脉冲电源并打开光电开关,使 VISAR 系统开始工作。弹丸与距靶板最近的刷子探针的接触作为触发信号,探针的触发信号通过网络源触发并打开示波器。根据弹丸预估速度、样品和靶板的结构可预估弹丸触发探针到样品撞击靶板的时间。由此确定四通通道数字延迟脉冲发生器控制的高压脉冲开关的打开时间,并使示波器能可靠地记录到有效信号。由四个光电倍增管给出的四路信号分别输入到两台 602A 型数字示波器中。

整个 VISAR 测试系统由激光器(型号 2020-05)、激光速度干涉仪、数字信号分析仪(两台,DSA602A 型)、DG535 型四通道数字延滞/脉冲发生器、高压电源和高压脉冲开关(自制)以及测速仪(型号 HP54111D)等组成。

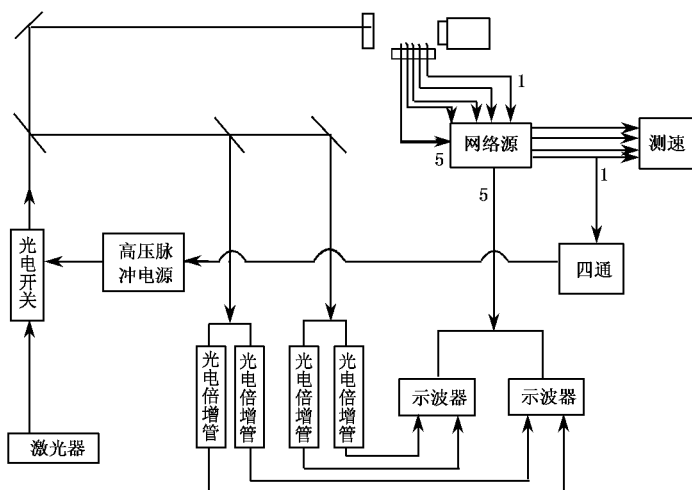


图 8.8 测试系统简化示意图



8.5 实验结果与讨论

松装黑火药冲击波加载实验的弹丸速度范围在 $250 \sim 600$ m/s。弹丸撞击靶板时,样品与窗口材料撞击界面上的质点获得一定速度,引起运动表面反射光的变化即多普勒变化,这使从窗口反光面反射回来的光带有速度信息。在数字示波器上记录到反映撞击界面质点速度大小和变化的电信号,然后经过专用程序的处理得到激光反射面上粒子速度随时间的变化关系。

图 8.9 是弹丸速度为 553 m/s 时撞击界面粒子速度随时间的变化关系图。这是发生冲击点火现象的典型曲线。图 8.9 中的质点速度波形表明,当弹丸撞击靶板时,撞击界面的样品粒子受到碰

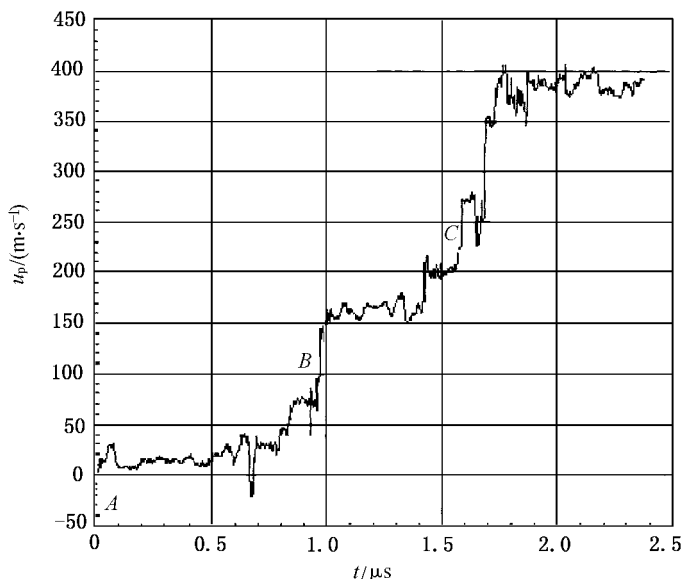


图 8.9 弹丸速度为 553 m/s 时的 $u_p - t$ 关系



撞而获得一定的速度,表现在曲线上的质点有速度值,但质点速度的上升比较缓慢,见图中的 AB 段。分析认为这可能是由于松装黑火药的缘故。当松装黑火药撞击靶板时,撞击瞬间黑火药以压缩为主;当压实过程完成后,样品质点速度才反映出明显的增加,之后冲击波在压实介质中传播,如图中的 BC 段所示。对应的质点速度大约经过近 $1\ \mu\text{s}$ 的时间,粒子质点速度出现第二次跳跃,说明点火药发生了点火现象。由观察孔中观察到的发光现象也是佐证。

弹丸速度为 $299.9\ \text{m/s}$ 时对应的是未发火的情况。由试验得到的质点速度波形($u_p - t$ 曲线)示于图 8.10 中。在这种情况下,当样品受到冲击后,界面质点速度出现跳跃并达到平衡,然后维持恒定一段时间,直到侧向和轴向稀疏波达到观察点为止。

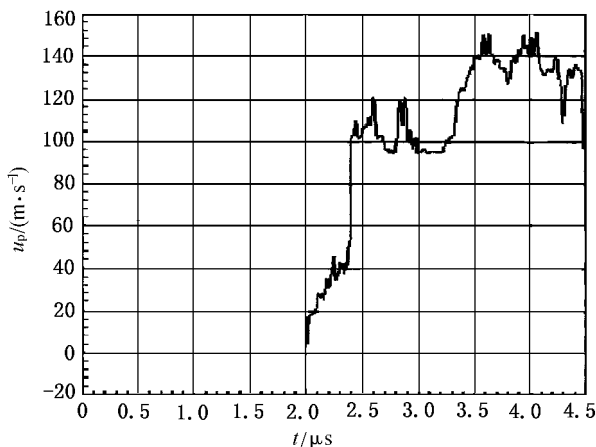


图 8.10 弹丸速度为 $299.9\ \text{m/s}$ 时的 $u_p - t$ 关系

图 8.11 是不同弹丸速度时的实验结果。从图中可以看出,随着弹丸速度的提高,质点获得的速度也在增加;然而质点速度的上升是波动的(时而升时而降,但总趋势是上升的),这可能是由于点



火药中的孔隙引起的。当冲击波刚到达界面时,窗口材料的质点速度有所上升,同时又会由于界面处样品孔隙产生坍塌使质点速度下降;当冲击波到达孔隙表面时,质点速度又会再一次增加并产生一个卸载波,再使孔隙塌陷,之后又继续加速。结果形成质点速度的波动式上升。

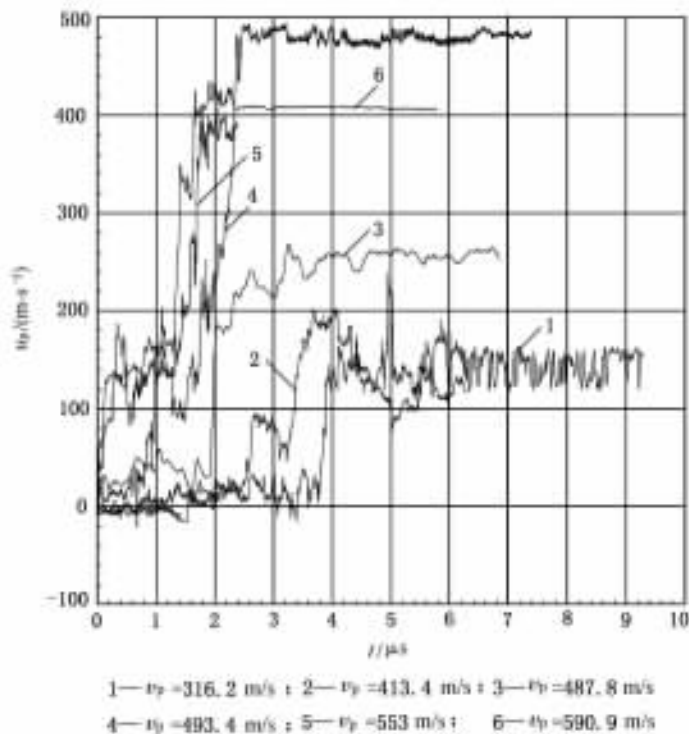


图 8.11 不同弹丸速度下时的 $u_p - t$ 曲线

可以推论,当冲击波强度较低时,质点速度达到某一值便不再提高,一旦稀疏波入侵,质点速度便会下降;当冲击波较强时,样品中的孔隙由于受到冲击而塌陷,形成热点并引起化学反应,放出热



量,质点速度增加,若反应放出的能量足以维持化学反应的继续进行,反应将自发地进行下去。但可分为三种情况即对应于前面所述三种引燃物理模型。当冲击波强度处于临界状态时,即使由于冲击波造成样品孔隙坍塌而发生化学反应,但终会因冲击波较弱而很快衰减,反应放热不足以维持反应的继续进行而熄灭,质点速度降至平衡态,同时因稀疏波的到达而下降。

表 8.2 是实验中弹丸速度的预估值与实测值。撞击界面处样品粒子获得速度的大小反映了冲击波压力和入射冲击波速度的大小。由于黑火药为松装,所以当样品受到撞击,粒子速度并不是立刻产生突跃变化,而是经过一段时间,缓慢且波动地上升,精确地确定撞击瞬间样品获得的质点速度比较困难,为统一起见,以第一次明显跳跃对应的质点速度为某一弹丸速度(对应一定冲击波压力)作用下获得的粒子速度。

表 8.2 弹丸速度的估算值与实测值

序 号	估算值 $/(m \cdot s^{-1})$	实测平均值 $/(m \cdot s^{-1})$
1	400	413.4
2	600	590.9
3	300	299.9
4	500	493.4
5	350	316.2
6	450	487.8
7	550	553.0

在本章的压力范围内,蓝宝石材料中冲击波速度 D_{T1} 与质点速度 u_{T1} 成线性关系,具体形式如下

$$D_{T1} = c_0 + \lambda u_{T1} \quad (8.5.1)$$

式中, $c_0 = 8.71 \text{ km/s}$ (晶体密度为 $3\,920 \text{ kg/m}^3$); $\lambda = 0.716$

根据撞击瞬间窗口材料表面的粒子速度可求出相应弹丸速度下的入射冲击波速度。然后根据一维条件下冲击阻抗关系式

$$p_{T1} = \rho_0 D_{T1} + u_{T1} \quad (8.5.2)$$



计算出相应的冲击波压力。表 8.3 列出了不同弹丸速度冲击过后, 界面粒子速度的实测值和计算值(计算式(8.5.1)和式(8.5.2))^[24]。

表 8.3 不同弹丸速度下 u_{T1} 、 D_{T1} 和 p_{T1} 值

No.	$v_p / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$u_{T1} (u_{S1})$ $/ (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	D_{T1} $/ (\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	$p_{T1} (p_{S1})$ $/ \text{GPa}$	u_{S1} $/ (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	τ_{ign} $/ \mu\text{s}$
1	413.4	95 *	8.778	3.273	318.4	3.7
2	590.9	175	8.835	6.061	415.9	1.65
3	299.9	(70)	8.760	2.404	229.9	未点火
4	493.4	137 *	8.808	4.730	356.4	2.4
5	316.2	80	8.767	2.749	236.2	4.1
6	487.8	(110)	8.789	3.790	(377.8)	3.3
7	553	160	8.825	5.535	393	1.75
8	223.6	---	---	---	---	未点火

注: 括号内的实验数据有误差。
* 为采用厚度为 5 mm 的窗口材料的测试结果^[25]。

弹丸与靶板撞击界面上粒子的速度和压力具有连续性, 即撞击界面处靶板与样品的粒子速度和压力均相等

$$u_{S1} = u_{T1} = u_{ST} \quad (8.5.3)$$

$$p_{S1} = p_{T1} = p_{ST} \quad (8.5.4)$$

上式中下标 S 和 T 分别代表碰撞界面样品和靶板的参数。撞击界面样品粒子的真实速度由下式计算

$$u_{S1} = v_p - u_{S1} \quad (8.5.5)$$

结果可知, 当冲击波到达反光面时, 反光面上, 样品首先经历一个压实的过程, 在此过程中, 粒子速度不断地、波动式地上升达到某一速度, 即在粒子速度-时间曲线上出现第一次明显的跳跃。弹丸速度提高, 撞击表面粒子的速度也随之增大。当冲击波压力达到一定值后, 由于颗粒之间的高速撞击、挤压和摩擦, 使样品表面形成局部的高温区域即热点, 经过一定的延迟时间后引起撞击表面的黑火药发火。发火时的粒子速度比撞击获得的粒子速度要大得多。这一点从图 8.11 中可以很清楚地看出。实验中, 黑火药是否被点燃主要是根据粒子速度的跳变幅度和样品残渣的回收及燃烧发出的光来判断的。图 8.12 是根据表 8.3 绘出的 $D - u_p$ 和



$p-u_p$ 的 Hugoniot 关系。

实验结果还表明,冲击波压力为 2.749 GPa 时,黑火药已被点燃。在本实验条件下,黑火药点火的最小冲击波强度介于 2.404 ~ 2.749 GPa 之间。冲击波压力为 2.749 GPa 时,相应的点火延迟期为 4.1 μs 左右。从图 8.11 和式 (8.5.5) 可知,密度为 1 100 kg/m^3 的松装黑火药点燃时的粒子速度在 160 ~ 240 m/s 范围内。当冲击波强度足以点燃黑火药时,随着 v_p 的增加,点火延迟期缩短,但燃烧时的粒子速度变化不大(试验冲击波压力范围内)。

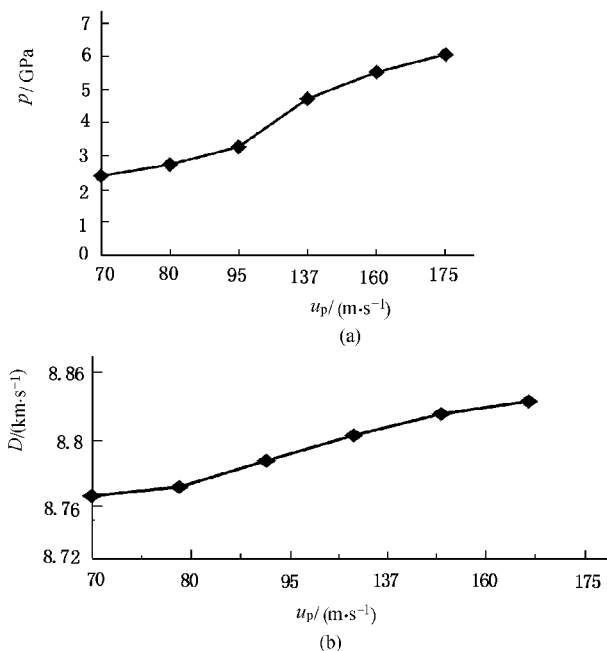


图 8.12 窗口材料的 $D-u_p$ 和 $p-u_p$ 关系曲线

(a) $p-u_p$ 曲线; (b) $D-u_p$ 曲线

实验中,在弹丸撞击靶板的瞬间,冲击波继续向窗口材料中传播,到达窗口后在端面处产生反向稀疏波。当稀疏波入侵到撞击面时,界面窗口材料的实际粒子速度增大。若窗口材料厚度不够,



稀疏波侵入,从而影响粒子速度的测试精度。撞击瞬间粒子速度第一次跳跃值测量的准确性关系到入射冲击波压力的精度,第二次跳跃值则关系到燃烧后粒子真实速度的准确性。为此,试验在这一方面作了很大改进,窗口材料的厚度增加到 15 mm。根据初步估算,从冲击波进入反光面到稀疏波入侵至样品表面约需 $3.44\ \mu\text{s}$ 的时间,基本上避免了稀疏波的影响。从点火延迟期来看,只有在临界点火条件附近的情况如弹丸速度为 413.4 m/s 和 316.2 m/s 时(延迟期分别为 $3.7\ \mu\text{s}$ 和 $4.1\ \mu\text{s}$),结果才会受到一定的干扰。初期实验采用的窗口材料厚度仅为 5 mm,稀疏波入侵的时间大约在撞击后的 $1.15\ \mu\text{s}$ 到达测试点,即未点燃之前甚至在质点速度出现第一次跳跃之前,正面的轴向稀疏波就可能已经到达撞击界面处。也就是说测到的粒子速度要比应有的速度大,在曲线上表现为粒子的速度上升。在测试中,对窗口材料的厚度有一定的要求,即其厚度应保证来自窗口材料前方的轴向稀疏波不至入侵到撞击界面处,而干扰测试结果。按实验的最大延迟期 $4.1\ \mu\text{s}$ 计算,厚度应加到 18 mm。就目前的窗口直径和紫铜套的厚度来看,侧面稀疏波在 $2.3\ \mu\text{s}$ 时到达测试面的中心,因此,会对测试结果有影响。但侧向稀疏波主要影响质点速度的方向而对大小影响不大。

过去对松装黑火药的气体炮试验做得比较少,因此测试中还存在一定的问题。弹丸在高速运动时,松装黑火药会受到一个方向相反的阻力,所以样品在撞击之前受到压实,装药状态会有所改变。样品表面与装药池上表面之间将产生空隙,与设想和要求的状况有一定差别。为解决这一问题,实验中采用内径大于窗口材料直径的样品池,尽可能地消除样品与靶板撞击时的非接触现象。

另外,由于 2 号小粒黑的制造工艺,决定了其颗粒大小、形状的不均匀性。装填条件的一致性和测试结果的重复性不易控制。

冲击波加载黑火药的试验很有限,由于昂贵的试验费用,没有进行重复性试验,仅获得松装黑火药的临界冲击波点火强度的近似值。对于松装黑火药来说,试验的重复性如何,或者说可靠性有



多大还不能下结论。但这并不意味着怀疑这种方法的可靠性,关键在于这种松装条件(内部和表面)的一致性不容易严格控制,也就是说,对于松装黑火药,采用这种方法来研究还有尚待探讨的问题,如 VISAR 测到的撞击界面的质点速度是否真实地反映实际的质点速度,获得的反应延迟期精度有多高等。试验数据表明,随着弹丸速度的提高或冲击波压力的增大,粒子速度提高,并且从样品受到高速碰撞到出现明显反应所需要的时间即反应延迟期缩短,与实际相吻合,这种方法基本上是可行的。

8.6 小 结

实验表明,尽管用冲击波加载的方法研究松装黑火药的点火特征,实验上具有一定的困难,但这种方法用来研究密实装药,尤其是中等感度烟火药和点火药的点火行为,可以可靠地判断发火特性,是一种切实可行的实验方法。实验获得了黑火药临界冲击波点火强度的粗略值(2.749 GPa)和相应的点火延迟时间($4.1 \mu\text{s}$),黑火药被引燃时,粒子速度在 $160 \sim 240 \text{ m/s}$ 。随着冲击波强度的提高,点火延迟期缩短,可以断定黑火药(松装 2 号小粒黑)的冲击波引燃延迟期不大于 $4.1 \mu\text{s}$ 。

这种方法可用来比较不适宜用落锤感度进行试验的中等感度烟火药、点火药和延期药之间的冲击波感度大小,实现冲击波点火感度的定量化测定。

由于松装点火药点火过程的复杂性,给这一研究带来一定的难度,同时也提出新的课题:如何更准确地评价松装药剂的冲击波点火感度?如何解决目前试验中存在的疑难问题?能否通过压装药剂冲击波点火的研究外推得到松装条件下的情况?或是通过高速摄影的方法观察点火药受冲击运动、点火和燃烧的全过程?到目前为止,冲击波对松装药剂的激发研究尚不多见,经验也比较少,还有不少问题有待于今后进一步深入的研究,以便真正弄清楚松装点火药在冲击波作用下的点火特征和燃烧行为。

第9章 钝感点火药硼/硝酸钾的冲击波加载

9.1 概 述

从传统和习惯来看,冲击波激发感度是针对猛炸药而言的^[1~4],是指猛炸药在冲击波作用下发生爆炸的难易程度。冲击波感度是炸药安全、生产、储存和使用以及弹药、引信、火工技术应用中重要的安全性能指标之一。

影响武器系统作战安全可靠性的关键之一在于它的起爆系统和点火系统的安全性和可靠性。海湾战争中的许多事实表明了提高武器安全性、可靠性的重要性。随着现代武器技术的发展,对火工品也提出了微型化、多功能、高可靠性和高安全性(抗静电、射频、高空电磁脉冲、闪电、瞬态电流脉冲和杂散电流等)要求。直列式火工品正是适应这一要求而出现的新产品。所谓直列式火工品是指不含任何敏感性起爆药,仅装有高密度的许用传爆药或钝感点火药,是一种新型的、高安全的点火系统。其装药需由高功率密度的能量(强脉冲电或光或冲击波)激发方可被引燃。直列式的出现对点火药剂的安全性提出了更高(高能量密度、高钝感、高安全)的要求。

高能量密度、高钝感、高安全火工品的出现使冲击波激发这一概念在武器部件设计中得到应用,有关钝感烟火剂、点火药和延期药冲击波的激发性能引起越来越多的兴趣。所不同的这里是指冲击波的点火感度。在对中等感度烟火药或点火药点火感度及性能进行判断与比较时,冲击波激发方法显示出了特殊的优越性。

硼/硝酸钾(B/ KNO_3)是感度较低的一类点火药和延期药,广



泛地应用于军事及航天工业中。其中元素 B 为稳定元素,热值高,就能量特性而言,它是一种非常好的可燃剂(熔点 $2\,300^{\circ}\text{C}$)。因此,与高熔点氧化剂组成的混合药剂不易点火^[5]。 KNO_3 是一种活化氧含量较高(39.6%)、熔点较低(334°C)、价格低廉和吸湿性低的氧化剂,用它制得的混合药剂相对要容易点火^[6]。而 B 和 KNO_3 组成的混合物具有相当好的安全性,是一种比较理想的钝感点火药。在国外,B/ KNO_3 常用做火炮点火系统中的点火药。

我国在高能钝感点火药的研究上尚处于起步阶段,且品种较少。B/ KNO_3 符合美国军用标准^[7,8]中许用点火药的要求,已被列为我国的标准钝感药剂,即新型钝感药剂感度不得高于 B/ KNO_3 。

以往火箭发动机等点火系统多采用黑火药作为点火药。在现代制式火箭发动机点火系统和续航点火具中,黑火药被用做点火药。与 B/ KNO_3 相比具有下列弊病:易受潮、点火能低、气体生成量大、火焰温度低、点火状态受环境压力的影响大。未来火箭发动机系统中的点火药,很有可能被类似于 B/ KNO_3 的钝感点火药所取代。研究 B/ KNO_3 点火药剂的冲击波加载特性,既具有理论意义又具有多方面的现实意义。有关 B/ KNO_3 点火感度方面的研究报道很少,在一篇关于 B/ KNO_3 的文献中^[9],只介绍了这种点火药在激光激发时的二次发火现象。因此,加强对 B/ KNO_3 冲击波激发特性的研究有助于更清楚地了解和掌握烟火剂、点火药和延期药的冲击波点火机理,有助于火工品安全点火系统的参数设计和确定,也有助于加快火工品和新型钝感药剂的研究和发展,为新型、钝感、高能量密度材料的合成研究提供可靠的性能指标参数。

9.2 硼/硝酸钾点火药冲击波加载实验

一、实验装置

B/ KNO_3 的冲击加载实验装置及部件主要由贴有铝飞片的



弹丸和贴有 B/KNO_3 药片及锰铜计的铝靶板组成。图 9.1 为实验装置示意图。

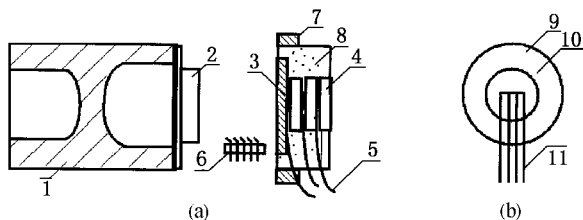


图 9.1 实验装置示意图

(a) 实验装置示意图; (b) 带有锰铜计的靶板样品

1—弹丸; 2—铝片; 3, 9—铝靶板; 4, 10—样品; 5, 11—锰铜计; 6—刷子探针; 7—靶环; 8—灌装环氧树脂

二、实验方法与实验仪器

实验所用加载设备与黑火药冲击波点火研究的相同, 采用一级轻气炮作为加载设备。待测样品置于铝板背面作为靶板, 在弹丸上贴一铝片并撞击靶板, 形成冲击波强度的大小可通过改变注气压力、调整弹丸(飞片)的速度来实现。当弹丸与靶板碰撞时, 在靶板中产生一个入射冲击波并在铝靶中传播到达样品表面, 样品表面所受压力由锰铜压阻计测量给出。改变弹丸速度, 可获得若干反映冲击波压力大小的电信号随时间的变化关系, 由这些曲线可确定点火药发生明显化学反应的冲击波压力。弹丸的速度测量采用电探针技术进行测量。

实验原理及仪器连接框图如图 9.2 所示。实验测试系统主要由刷子探针、靶板探针、弹丸、靶板、恒流源、网络源、四通、DSA602A 示波器和 HP54111D 时间记录仪构成。

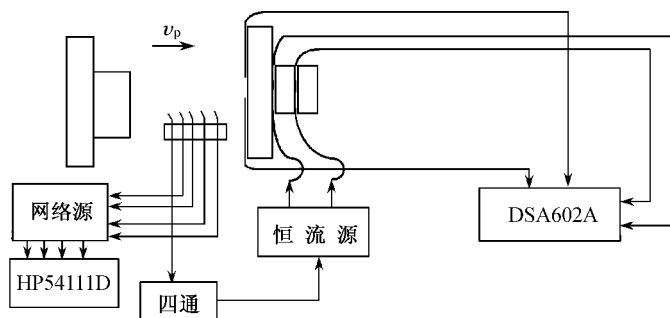


图 9.2 实验仪器连接框图

三、实验操作

1. 样品靶板与弹丸

靶板在实验前需用无水乙醇清洗干净,将 M 形锰铜计贴在靶背面中心部位,之后贴上样品;各界面之间的结合通过真空脂黏结,真空脂同时还起到排除界面空气的作用,以保证锰铜压力计能获得样品表面处的真实压力值。根据实验需要和目的的不同,可黏贴几层样品,并在每两个样品接触界面处黏贴锰铜压阻计,以便获得更多的信息。在工作台上通过灌装自配的环氧树脂,使靶与靶环形成整体,经过 16 h 固化,靶板具有很好的刚性、牢固性和平面度。

2. 实验条件

实验条件如下:

① 飞片 形状: T 形

规格: 前表面直径 70 mm, 厚 15 mm; 后表面直径 95 mm, 厚 3 mm

材料: 铝

② 靶板 形状: 圆片

规格: 直径 100 mm, 厚 3 mm



材料: 铝

- ③ 样品 形状: 圆片
规格: 直径 40 mm, 厚 4.7~5.0 mm, 密度
1 600 kg/m³, 质量 10 g
材料: B/KNO₃ (24 : 76), 外加 6% 硝化棉

- ④ 锰铜计 形状: M 形
型号: F4/203A
阻值: 小于 1 Ω

- ⑤ 恒流源 恒流: 4.5 A
触发电压: 10~15 V (短路触发); 40 V (四通触
发)

- ⑥ 四通 型号: DG535

- ⑦ 时间记录仪型号: HP54111D

- ⑧ 示波器 型号: TEK DSA602A

3. 操作步骤

操作步骤如下:

- ① 制作带有样品的靶板, 并检测锰铜计的完好性;
- ② 制作刷子探针, 并用大型工具显微镜精确判读探针间距;
- ③ 黏贴飞片并称量弹丸质量, 预估注气压力;
- ④ 一级轻气炮对靶;
- ⑤ 安装刷子探针、连线 and 静态检查;
- ⑥ 安装靶、连接和静态触发检查, 测量锰铜计的 R_0 或 v_0 值;
- ⑦ 根据预估弹速和压力范围设置电测参数, 仪器置等待状态;
- ⑧ 合靶, 抽真空;
- ⑨ 注气;
- ⑩ 发射;
- ⑪ 实验记录和实验后靶的回收。



四、实验测试技术及原理

1. 弹丸速度测量技术

本章中弹速测量采用电探针技术中的刷子探针测量法。测速原理与第8章相同,这里不再赘述。

2. 冲击波压力剖面的测量

冲击波压力剖面的测量采用锰铜压阻测量法。这种方法是利用锰铜合金材料的电阻率随压力增加而增加的压阻效应原理实现压力测量。锰铜合金具有灵敏度较高、线性较好和对温度不敏感等特点,因而是最常用的动压测量方法之一,广泛用于材料本构关系、动态断裂和炸药燃烧爆轰等动力学研究范畴。这一技术本身随着冲击响应、制作工艺、压阻特性、迟滞效应等方面研究工作的深入和技术上的改进,也在不断地完善和发展。图9.3给出了锰铜压阻法实验系统示意图。

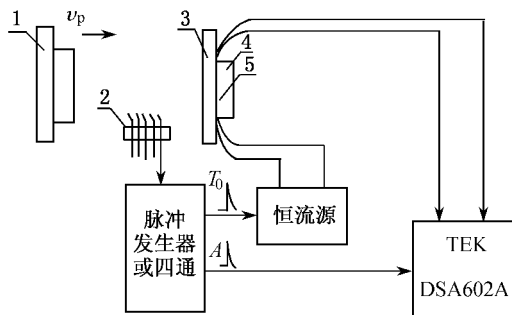


图 9.3 锰铜压阻法实验系统示意图

1—飞片;2—刷子探针;3—靶板;4—待测样品;5—锰铜针

本实验采用 M 形 F4/203A 型锰铜压力计,由脉冲恒流源供电。当弹丸撞击靶板时,靶板中产生一个入射冲击波并在其中向前传播,当冲击波到达靶板与样品的交界面时,界面处的锰铜压力计作为介质中的一个面记录界面上压力的变化历史。



由于锰铜计受到冲击波作用后会产生变形,电阻发生变化,从而引起电压的变化,这个变化可以在示波器上显示出来,并满足下式

$$k_p = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (9.2.1)$$

式中, k_p 、 ΔR 、 R_0 、 ΔV 、 V_0 分别表示实验常数、电阻变化值、初始电阻值、电压变化值、初始电压值。有了电压的相对变化值 $\Delta V/V_0$, 便可根据锰铜压力计的标定方程, 计算得到入射冲击波的压力大小。图 9.4 是试验中得到的典型压力剖面波形图。图中 1, 2, 3 分别表示界面 1, 2, 3 处电压变化随时间的变化曲线。

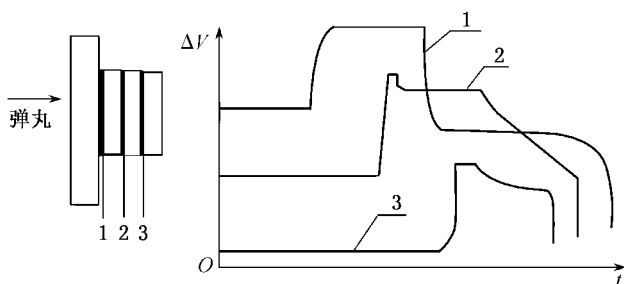


图 9.4 典型压力剖面图

1, 2, 3—界面 1, 2, 3 处电压变化随时间的变化曲线

9.3 硼/硝酸钾的冲击波加载特性与化学反应延迟期

一、冲击波加载的临界反应压力

利用一级轻气炮作为加载设备, 并通过调节弹丸的速度获得不同强度的冲击波。在弹丸质量确定的条件下, 注气压力越高, 弹丸速度越高。当注气压力一定、弹丸材料相同时, 弹丸的质量不同, 形成的弹速也不同。降低弹丸的质量可以达到提高弹速和冲击波压力的目的。然而通过上述手段达到增加冲击波强度是有一定限度



和范围的。某些类型轻气炮的弹速不宜过高,否则会影响设备的寿命。对于要求弹速较高(大于 1 000 m/s)的实验,适宜采用二级轻气炮。改变弹丸飞片及靶板材质同样可获得不同的冲击波强度。

为方便实验采用对称碰撞的形式,即飞片与靶板的材料相同,这时撞击界面处的靶板粒子速度 u_T 等于弹丸速度 v_p 的二分之一。

弹丸撞击靶板时,当撞击速度或能量达到点火药的某个激发阈值时,点火药就会发生明显的化学反应,或燃烧,或由燃烧转为爆轰,甚至被直接激发爆轰。本章对弹丸速度为 200~700 m/s 的 B/ KNO_3 冲击波激发特征进行了研究。

所谓临界压力是指点火药在冲击波作用下发生明显化学反应的最小冲击波压力。图 9.5 为不同弹丸速度下由锰铜计电阻发生

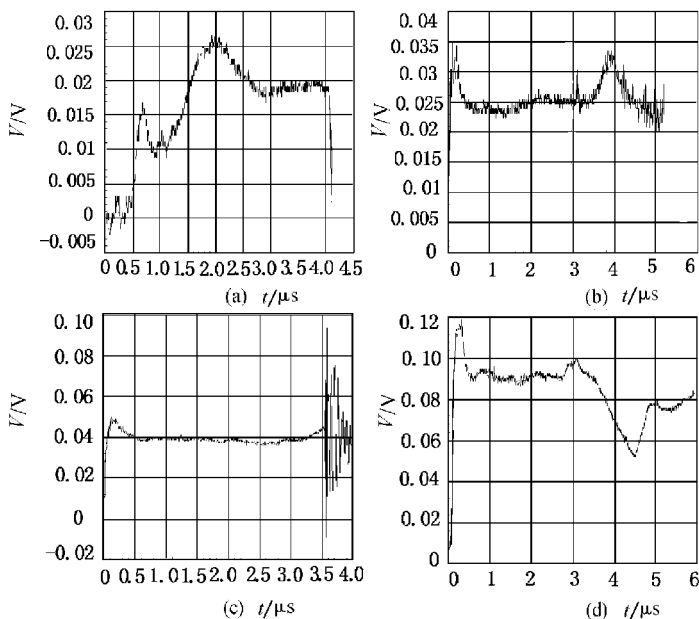


图 9.5 样品表面锰铜计电压变化量随时间的关系

(a) $v_p = 198 \text{ m/s}$; (b) $v_p = 474.8 \text{ m/s}$; (c) $v_p = 548.4 \text{ m/s}$; (d) $v_p = 674.7 \text{ m/s}$

变化引起的电压变化随时间的变化关系。表 9.1 给出了冲击波加



载时弹速的测定及实验条件。

根据锰铜计标定方程和已知的锰铜计 V_0 值,可以把 ΔV 换算成冲击波压力 p 。F4/203A 型锰铜计标定方程如下

$$p = 0.6 + 30.96\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) + 21.16\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2 - 6.61\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^3 \quad (9.3.1)$$

表 9.1 B/ KNO_3 冲击波加载弹速测定及实验条件

实验序号	预估弹速 $/(m \cdot s^{-1})$	实测弹速 $/(m \cdot s^{-1})$	弹速误差 $\%$	V_0/V	说 明
1	700	674.7	0.138	1.55* 0.6** 0.69***	1. 恒流源电流 $I_0 = 4.5 \text{ A}$; 2. V_0 为锰铜计初始电压值,由示波器读出; 3. *, **, *** 分别表示样品第 1, 2, 3 界面锰铜计的 V_0 值。
2	800	---	---	0.5* 0.8** 0.55***	
3	550	548.4	1.468	0.721* 0.814**	
4	450	474.8 638.0	1.819	0.849* 0.654**	
5	650	839.7	1.201	0.710*	
6	850	198	1.629	0.607*	
7	200		0.829	0.538** 1.01*	

图 9.6 为样品表面的冲击波压力的时间历程。从图中可以看出,当弹丸速度大于或等于 474.8 m/s 时,冲击波压力随时间的变化规律类似。首先,弹丸飞片作用于靶板产生一个入射冲击波,并通过靶板传至与样品的界面处,这时样品突然受压,压力由零升至某一值并保持不变。经过一定时间后,压力开始增大,达到最大值后又下降。弹丸速度为 198 m/s 时,样品受到冲击波作用后,表面压力产生突跃变化,并保持一定的速度值不变。这一现象说明,在弹丸速度较低时,样品表面产生的冲击波只会使样品产生以弹塑性变化为主的变形,不会发生明显的化学反应;当弹丸速度较高时,样品表面受到的冲击波压力增大,加上冲击波有一定的脉冲宽度,样品表面孔隙受到冲击波的作用而绝热压缩,形成



热点,温度升高,点火药发生分解反应。但由于冲击波压力尚不够高,分解量很小,因此,压力的上升还不足以使冲击波得到加强和维持化学反应的持续进行,结果压力由于热传导的缘故而下降。若此时稀疏波尚未到达,压力下降至入射冲击波压力便维持不变,一旦轴向或侧向稀疏波入侵,压力会迅速下降至大气压力。

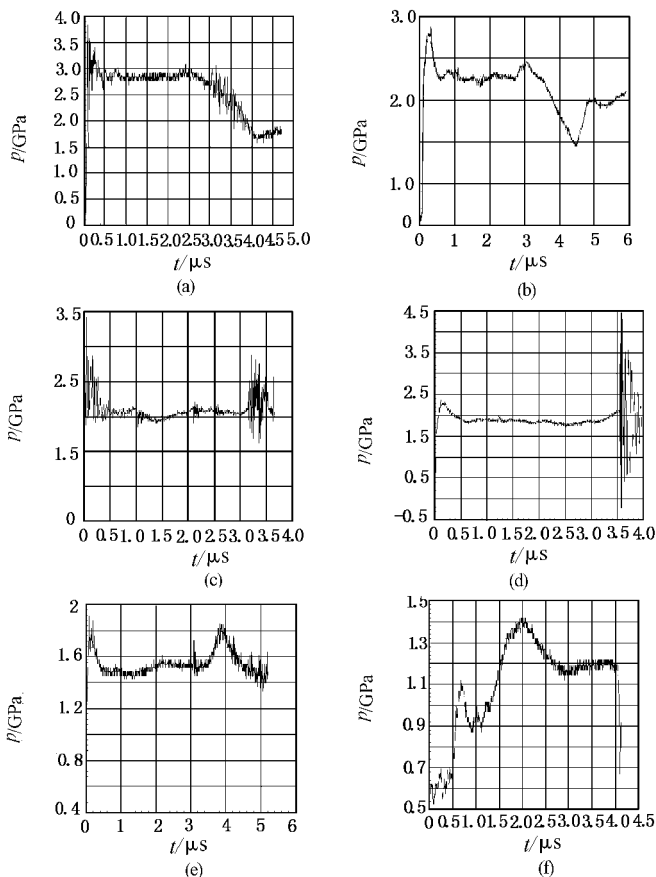


图 9.6 不同弹丸速度样品表面的 $p-t$ 关系

(a) $v_p = 776 \text{ m/s}$; (b) $v_p = 674.7 \text{ m/s}$; (c) $v_p = 638 \text{ m/s}$; (d) $v_p = 548.4 \text{ m/s}$;
(e) $v_p = 474.8 \text{ m/s}$; (f) $v_p = 198 \text{ m/s}$



由上述结果推断,当弹丸速度足够高,冲击波作用压力足够强时,由于入射冲击波的作用,物理不连续处的点火药经历冲击、破碎和颗粒间相对运动,造成空穴崩溃、冲击波分离和碰撞等并形成高温热点,进而引起化学反应。反应不断扩散,最终热点周围的物质会全部反应,当反应释放的能量足以维持化学反应持续进行时,燃烧将以燃烧波的速度通过样品而传播。在 $p-t$ 曲线上反映出样品继第一次跃变后又产生第二次跃变,此时的压力变化量较明显反应时的更高。稀疏波未侵入时,维持此压力燃烧至完毕。当弹丸速度继续提高时,点火药将会产生爆轰,第二次压力跃变值比燃烧时的更高,此时对应的压力即为爆轰压力值。

点火药一般是由两种甚至多种材料组成的混合物,在冲击波激发方面与猛炸药有区别,但在某些方面又类似于猛炸药。点火药的反应比猛炸药的反应慢。

上述分析表明,不同冲击波压力下,在没有稀疏波干扰时,样品表面压力与时间的变化关系的几种典型情况,如图 9.7 所示。图 9.7(a)表示当 $v_p \leq v_{pa}$ 时,样品无化学反应发生;图 9.7(b),

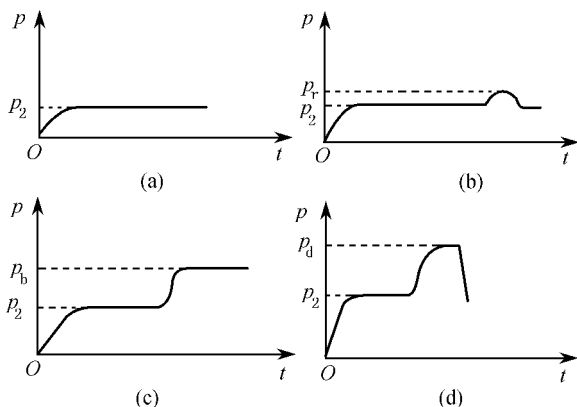


图 9.7 不同弹丸速度对应的几种典型结果

(a) $v_p \leq v_{pa}$; (b) $v_{pa} < v_p \leq v_{pb}$; (c) $v_{pb} < v_p \leq v_{pc}$; (d) $v_p > v_{pc}$

(c), (d) 则分别表示当 $v_{pa} < v_p \leq v_{pb}$, $v_{pb} < v_p \leq v_{pc}$, $v_p > v_{pc}$ 时, 样品



分别发生明显的化学分解反应、燃烧和爆轰现象。其中 v_p 为弹丸速度； v_{pa} 、 v_{pb} 和 v_{pc} 分别对应开始发生化学分解反应、燃烧和爆轰的弹丸速度。

本章主要针对冲击波反应压力进行实验研究，获得了 B/ KNO_3 在冲击波作用下发生明显化学反应的压力阈值范围，大约在 1.194~1.52 GPa。实验结果表明，冲击波激发点火药燃烧的压力大于 3.26 GPa。

表 9.1 还表明，弹速的测量具有相当高的精度，在无误触发的前提下，实测弹速与预估弹速的最大相对误差不大于 1.819%。高精度的测速是准确确定撞击界面质点速度的前提条件和关键。

二、冲击波激发 B/ KNO_3 的化学反应延迟期

冲击波激发点火药同其他激发方式一样都或长或短地存在一定的反应延迟期。当弹丸作用在靶板的瞬时，在靶板中形成一个入射冲击波，经过一个多微秒的传播到达样品表面。样品受到冲击波的冲击作用，在样品中产生一个入射冲击波，同时表面一薄层点火药被压碎，并产生药剂颗粒间的运动，同时，样品中的孔隙也受到绝热压缩，导致热能聚集于一个很小的局部范围，形成热点，并以温升的形式表现出来，热分解在此点上开始。这个过程需要时间。本章把点火药从激发到开始发生反应所经历的时间定义为反应延迟期。

反应延迟期的长短受药剂本身的性质和外界诸多因素的影响，如点火药种类、原材料的细度、混合均匀度、黏合剂的种类与含量、密度。激发方式如热、光照、摩擦、撞击、激光、火焰、热丝、爆轰波、冲击波等。

一般地讲，随着激发能量的提高，反应延迟期缩短。B/ KNO_3 的冲击波激发结果再次证实了这一结论。图 9.8 反映了冲击波压力对 B/ KNO_3 反应延迟期的影响。由图 9.8 可以得到表 9.2 的数据。表 9.2 给出的是同冲击波压力下的反应延迟期 τ 的数值。

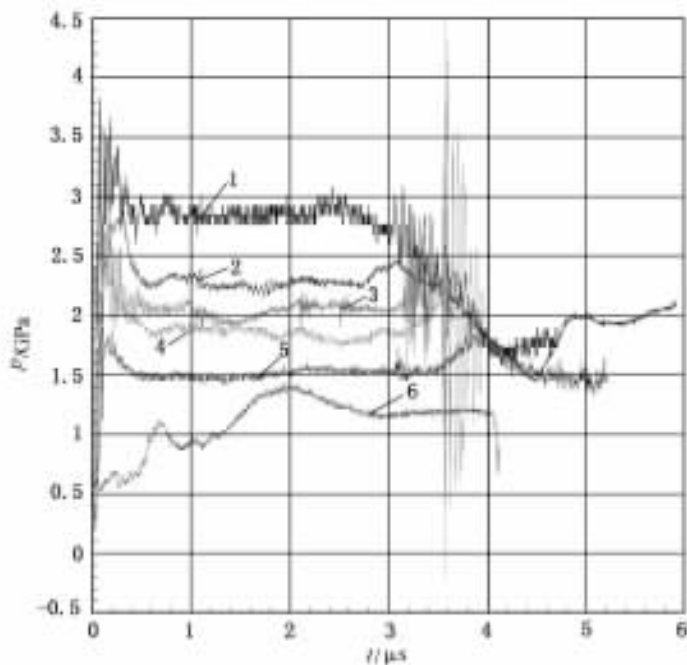


图 9.8 冲击波强度对 B/KNO_3 反应延迟期的影响

1— $v_p=776$ m/s; 2— $v_p=674.7$ m/s; 3— $v_p=638.0$ m/s; 4— $v_p=548.4$ m/s;
5— $v_p=474.8$ m/s; 6— $v_p=198$ m/s

表 9.2 不同冲击波压力下的反应延迟期

$v_p/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	p/GPa	$\tau/\mu\text{s}$
198	1.194	---
474.8	1.52	3.45
548.4	1.829	3.15
638.0	2.055	3.00
674.7	2.295	2.75
776	2.848	2.25
839	3.26	---



由图 9.8 和表 9.2, 当样品界面的作用压力由 1.52 GPa 增大到 2.848 GPa 时, 反应延迟期由 $3.45 \mu\text{s}$ 下降至 $2.25 \mu\text{s}$ 。若把弹丸速度 474.8 m/s 对应的冲击波压力 1.52 GPa 近似地作为临界反应压力(即发生反应的最低压力)的话, 则对应的反应延迟期为 $3.45 \mu\text{s}$ 。这个值与本章预估的 B/KNO_3 $3 \mu\text{s}$ 延迟期是一致的。

9.4 B/KNO_3 点火药的 Hugoniot 参数

一、 B/KNO_3 样品界面的冲击波压力、冲击波速度和质点速度

图 9.9 为弹丸在撞击靶板过程中的冲击波波阵面示意图。

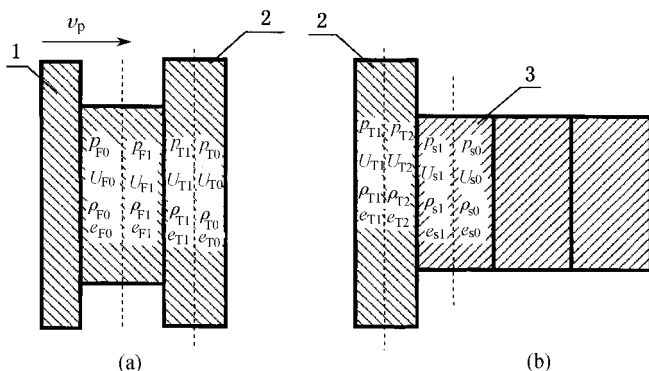


图 9.9 冲击波波阵面示意图

(a) 飞片与靶板界面; (b) 靶板与样品界面

1—飞片; 2—靶板; 3—样品

图中标符号的下标 F、T 和 S 分别代表飞片、靶板和样品, 下标 0, 1 分别表示冲击波到达前后的介质参数, 下标 2 则表示稀疏波到达后的介质参数。



飞片与靶板的碰撞界面压力为 p_{FT} , 靶板与样品界面处的压力值为 p_{TS} , 第一、二层样品及第二、三层样品之间的压力分别为 $p_{S_1 S_2}$, $p_{S_2 S_3}$, 其中 p_{TS} 、 $p_{S_1 S_2}$ 和 $p_{S_2 S_3}$ 均由锰铜计测得。

密实材料(介质)中冲击波波阵面前后遵守下列守恒关系^[10~12]

$$\rho_0 D = \rho_1 (D - u_1) \quad (9.4.1)$$

$$p_1 = \rho_0 D u_1 \quad (9.4.2)$$

$$e_2 - e_1 = \frac{1}{2} (p_1 + p_0) (v_0 - v_1) \quad (9.4.3)$$

且在一定压力范围内, 冲击波速度 D 与质点速度 u_p 呈线性关系

$$D = a + b u_p \quad (9.4.4)$$

式中, a 和 b 是与材料有关的常数, 如铝(LY12)的, $a = 6.36 \text{ km/s}$, $b = 1.29$ ($\rho = 2784 \text{ kg/m}^3$)。

若飞片、靶板材料相同, 称为对称碰撞, 此时应有

$$u_{FT} = \frac{v_p}{2} \quad (9.4.5)$$

而 p_{FT} 可通过式(9.4.2)和式(9.4.4)计算得到。

用对比压力(或阻抗匹配法)作图法, 可比较准确地确定出靶-样品界面的粒子速度 u_{TS} 。首先, 作出飞片和靶板的 $p - u_p$ Hugoniot 曲线, 并过 u 轴上 $(v_p, 0)$ 点作靶的 Hugoniot 曲线的镜像线, 交曲线于 A 点, A 点对应的粒子速度即飞片与靶板界面的粒子速度。然后, 由测得的样品表面的冲击波压力, 作垂直于纵轴的水平线, 交镜像线于 B 点, 该点对应的粒子速度即为靶板与样品界面的粒子速度, 如图 9.10 所示。弹丸速度不同, 得到的冲击波压力不同, 均可在镜像线上找到相应的点, 这些点的连线就是样品的 $p - u_p$ 曲线。

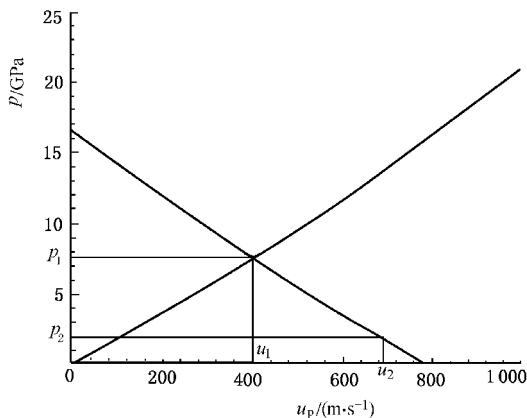


图 9.10 阻抗匹配法

根据碰撞分界面上的粒子速度和压力的连续性即碰撞界面上的粒子速度、压力相等,有

$$p_{FT} = p_{F1} = p_{T1} \quad (9.4.6)$$

$$u_{FT} = u_{F1} = u_{T1} \quad (9.4.7)$$

$$p_{TS} = p_{T2} = p_{S1} \quad (9.4.8)$$

$$u_{TS} = u_{T2} = u_{S1} \quad (9.4.9)$$

表 9.3 给出 B/KNO₃ 样品的 Hugoniot 数据。表 9.3 中 u_{S1} 的计算值可通过式(9.4.9)和下列公式计算得到

$$p_{T1} = \rho_{T0}(a_T + b_T u_{T1})u_{T1} \quad (9.4.10)$$

$$\rho_{T1} = \rho_{T0} p_{T1} / [p_{T1} - \rho_{T0}(v_p - u_{T1})^2] \quad (9.4.11)$$

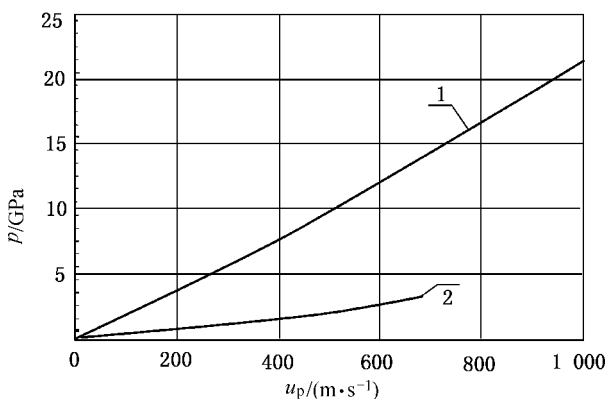
$$p_{T2} = p_{T1} + \rho_{T1}[a_T + b_T(u_{T2} - u_{T1})](u_{T2} - u_{T1}) \quad (9.4.12)$$

样品的 $p - u_p$ 关系如图 9.11 曲线 2 所示。

表 9.3 B/KNO₃ 样品的 Hugoniot 数据

序 号	1	2	3	4	5
$v_p / (\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	0.674 7	0.776	0.548 4	0.474 8	0.839 7
$p_{\text{Sl}} / \text{GPa}$	2.295	2.848	1.829	1.52	3.26
$u_{\text{Sl}} / (\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	0.550	0.630	0.450	0.390	0.683 *
	0.548	0.635	0.460	0.399	0.689 **
$D_{\text{Sl}} / (\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	2.624	2.843	2.556	2.451	3.002 *
	2.634	2.821	2.501	2.396	2.976 **
$p_{\text{Tl}} / \text{GPa}$	6.383	7.258	5.125	4.406	8.06

注: * 表示由对比压力法求得。** 为计算值。

图 9.11 Al, B/KNO₃ 的 $p-u_p$ 曲线1—Al; 2—B/KNO₃

冲击波速度 D 的确定,是根据实测的 p_{Sl} 和导出的 u_{Sl} 通过式 (9.4.2) 得到。 D 还可由样品厚度 S_s 与冲击波压力到达两样品表面的时间差 Δt 的比值直接计算。不同界面处的压力-时间曲线见图 9.12,具体计算结果见表 9.4。

将表 9.4 与表 9.3 比较可以看出,后者的结果较前者的低一些。这可能是因为在轴向和侧向稀疏波未侵入时,冲击波在实际传播过程中也会由于样品中存在孔隙而有所衰减,导致冲击波速度降低。



表 9.4 样品冲击波速度实验结果

序 号	$v_p/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	S_s/mm	$\Delta t/\mu\text{s}$	$D_s/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0.67407	4.70	2.092	2.247
		4.70	2.16	2.176
2	0.776	4.74	2.192	2.208
		4.74	2.252	2.105
3	0.54804	4.80	2.282	2.103
4	0.47408	4.82	2.664	1.809
5	0.83907	4.76	1.96	2.428

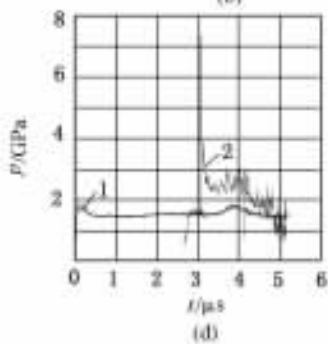
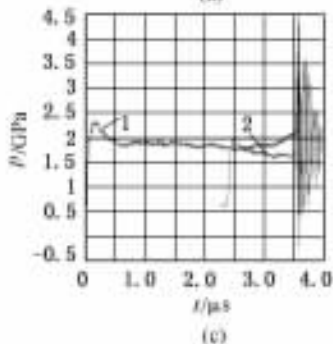
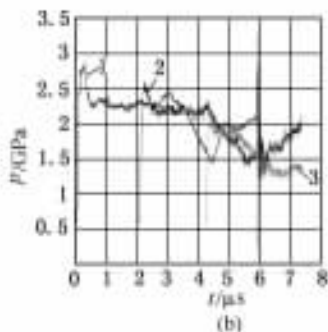
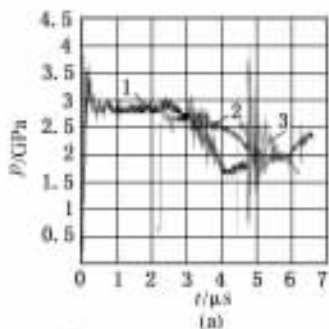


图 9.12 不同弹丸速度下的压力时间曲线

(a) $v_p = 776 \text{ m/s}$; (b) $v_p = 674.7 \text{ m/s}$; (c) $v_p = 548.4 \text{ m/s}$; (d) $v_p = 474.8 \text{ m/s}$



二、确定 B/KNO_3 的 c_0 和 λ

图 9.13 为样品的 $D-u_p$ 关系。

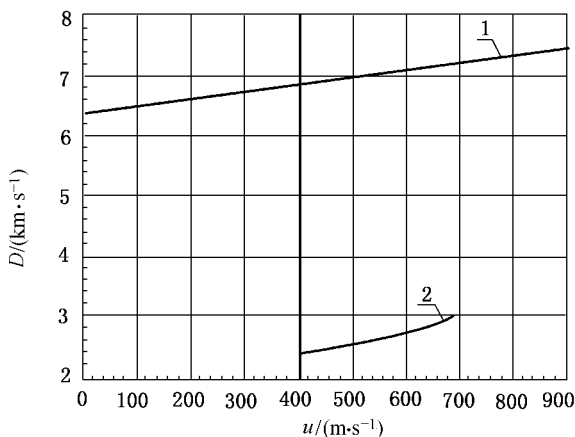


图 9.13 Al, B/KNO_3 的 $D-u_p$ 关系

1—Al; 2—B/KNO₃

图 9.13 中曲线 1 表明,在较低压力下 D 和 u_p 具有较好的线性关系,形式如下

$$D_s = a + bu_s \quad (9.4.13)$$

式中, a 为粒子速度等于零时的冲击波速度即音速 c_0 , 直线的截距 b 即为 λ 。由已知的 u 和 D 值可得到一组超定线性方程,用最小二乘法解得 $c_0 = 1.683 \text{ km/s}$, $\lambda = 1.773$ 。故样品 Hugoniot 关系的具体形式为

$$D_s = 1.683 + 1.773u_s \quad (9.4.14)$$

9.5 冲击波激发判据

对于非均匀密实含能材料,有关的冲击波激发判据在文献中



报道较多,其中最著名的起爆判据为高压 $p-\tau$ 判据

$$p^n \tau = N \quad (9.5.1)$$

式中, p 为压力, n 、 N 为经验参数, τ 为与压力有关的临界引爆脉冲宽度。这是 Walker 和 Wasley 1969 年根据平面一维短脉冲实验提出的有名的冲击引爆临界能量通量 $pU\tau$ (U 为飞片的速度) 或 $p^2\tau$ 判据的一般形式^[13]。这一判据广泛适用于非均匀炸药的一维脉冲冲击引爆。

临界压力判据

$$p = p_{cr} \quad (9.5.2)$$

这是早期 Seay 和 Seely (1961) 在研究冲击引爆中提出来的一个概念^[14]。式中 p_{cr} 是临界压力。

1965 年 Ramsay 和 Popolato 在总结平面一维持续脉冲引爆实验数据后提出了高压冲击 $p-S$ 判据^[15]。

$$p^b S_{cr} = B \quad (9.5.3)$$

式中, S_{cr} 为临界炸药厚度; b 为经验系数。

1976 年 Stresau 和 Kennedy 给出概括式 (9.5.1) 和式 (9.5.3) 两个判据的“真实系统中冲击引爆临界条件”^[16]。

$$(p^n - p_{cr}^n) \tau = N \quad (9.5.4)$$

1979 年 Green 提出压力与飞片直径关系的判据^[17]。式 (9.5.5) 是 1981 年 Moulard 根据小截面飞片撞击实验给出的二维冲击引爆判据^[18]。

$$p^m A = M \quad (9.5.5)$$

式中, m 、 M 为经验系数; A 为飞片面积。

1982 年卫玉章概括以上经验关系并结合现有的实验数据^[19], 给出非均匀炸药冲击引爆综合判据, 具体形式为

$$p^{2n} - \left(\frac{B}{S_s}\right)^{\frac{2n}{b}} - \left(\frac{N}{\tau}\right)^2 - \left(\frac{M}{A}\right)^{\frac{2n}{m}} = 0 \quad (9.5.6)$$

式中, p 为冲击波压力; τ 为压力脉冲宽度; S_s 为炸药厚度; A 为飞片面积; n 、 b 、 m 、 N 、 B 和 M 均为经验参数。



还有些研究者给出了适合某种特定炸药的具体判据。

以上冲击引爆判据主要用于非均匀炸药。对于密实的非均匀烟火剂、点火药是否适用有待于进一步探讨。然而点火药受冲击后形成热点的机理是类似的。这里本章借用炸药冲击引爆判据来估算点火药的冲击引发反应的临界能量。

B/KNO₃ 的冲击波激发满足一维短脉冲冲击引爆的情况。引用下列判据

$$\rho U \tau_{\min} = \text{const} \quad (9.5.7)$$

式中, U 为撞击样品时的飞片速度; τ_{\min} 为轴向和侧向稀疏波到达中心的最短时间。已知样品的临界激发反应压力近似为 1.52 GPa, 则

$$U = v_p - u_{T2} = 0.0848 \text{ km/s} \quad (9.5.8)$$

$$\tau_{\min} = \min \left\{ \frac{2S_F}{D_{F1}}, \frac{d_F}{2c_{0Al}}, \frac{d_T}{2c_{0Al}}, \frac{d_S}{2c_{0S}} \right\} \quad (9.5.9)$$

$$\tau_1 = \frac{2S_F}{D_{F1}} = 6.0 \text{ } \mu\text{s} \quad (9.5.10)$$

$$\tau_2 = \frac{d_F}{2c_{0Al}} = 4.17 \text{ } \mu\text{s} \quad (9.5.11)$$

$$\tau_3 = \frac{d_T}{2c_{0Al}} = 11.9 \text{ } \mu\text{s} \quad (9.5.12)$$

$$\tau_4 = \frac{d_S}{2c_{0S}} = 8.11 \text{ } \mu\text{s} \quad (9.5.13)$$

所以 τ_{\min} 取 4.17 μs , 则样品单位面积接收的能量为 $E = 53.75 \text{ J/cm}^2$ 。有人曾对 B/KNO₃ 的激光点火感度做过研究, 文献[20]给出激光点火临界能量为 206 J/cm², 但未介绍 B/KNO₃ 的压药密度, 实验采用的激光脉冲宽度仅为 25 ns。激光激发的临界能量大的原因可能是由于激光脉冲宽度窄的缘故。



9.6 讨 论

从 B/KNO_3 的 $D-u_p$ 关系看, D 与 u_p 之间的直线关系并不十分理想,尤其是在高压下。这可能与样品材料并不十分密实有关。尽管 B/KNO_3 的密度已达 $1\,590\text{ kg/m}^3$,但仍存在一定的孔隙。当高压冲击波到达样品表面时,样品存在一个压实的过程,之后,冲击波再在密实的介质中传播,这与通常的密实材料有所不同。所以,高压下的 $D-u_p$ 关系偏离直线,但在低压下有较好的线性关系。本研究中确定的 c_0 和 λ 适合于低压范围。

图 9.8 中,当弹丸速度 $v_p > 474.8\text{ m/s}$ 时,样品在受到冲击波作用后一段时间, $p-t$ 曲线上出现一个凸包,并且凸包出现的时间随入射冲击波压力的提高而提前。通过分析认为,在这段时间,不存在外界因素使压力上升的可能。因此,只有内在的因素起作用,即点火药本身发生了明显的化学分解反应,使压力上升。上升到最大值后,又由于反应放出的热量不足以使下层药剂加热至反应温度,所以,压力会因热传导和继而到达的稀疏波而衰减。由于实验的成本相当高,更高冲击波压力情况即点火药发火并稳定传播的临界压力及点火延迟期没有做,这也是本研究工作的欠缺之处和作者感到非常遗憾的地方。

这套测试系统基本满足实验要求,但也出现不少问题。实验中发现,用刷子探针测量弹丸速度时,当弹丸速度 $v_p > 0.6\text{ km/s}$ 时,需采用氢气作载气。因而弹丸在出炮口时,会偶尔由于氢气的漏出而产生氢气电离现象,使探针短路,导致提前触发或误触发,从而影响测速精度,甚至造成示波器过于提前或推迟打开,而未抓住信号。由于氢气电离信号都比较弱,触发的幅值较低,因此采取提高触发电压的办法可以基本解决这个问题。

触发方式可采用探针先触发四通,再由四通分为两路分别触发恒流源和示波器;或采用探针直接触发恒流源,用靶板贴铜箔



触发示波器。实验中曾出现恒流源未触发的问题,分析认为可能的原因有:弹丸未碰到探针;载气为氢气时,氢气的电离使探针短路,但若电离的程度较小,触发幅值很低,就不足以触发恒流源;当恒流源是由四通分为两路触发时,触发的电压幅值降低,也是造成恒流源未触发的原因之一。经分析测试认为,恒流源未触发问题的关键在于触发时的电压未达到所要求的电压或触发电压正好处于临界状态而导致恒流源未被可靠触发。

从图 9.12 可以发现,实验中信号干扰较大,且几层样品(或者说有几个锰铜计)的干扰在同一时刻出现。另外,当其中一个锰铜计出现断路或短路时,其他锰铜计会受到干扰。可以认为,信号测试线路还有待于改进,如将线路屏蔽,可能对信号的改善有利。

为避免恒流源触发不可靠问题,设想是否可以采用图 9.14 中的电路来取代恒流源。这样可大大提高可靠性,同时也可减少磁场对测量结果的影响,而且信号匹配也比较好。

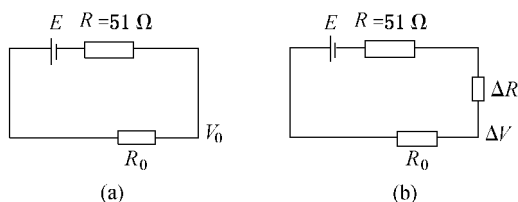


图 9.14 取代恒流源的电路图

(a) 锰铜计受压前; (b) 锰铜计受压后

采用脉冲恒流供电方式测量压力信号时,有一个恒定的初始电压 V_0 ,它不仅作为数据处理中的一个参数需要精确测量,而且给电压信号 ΔV 的高精度测量带来不便。尤其在压力引起锰铜计电阻变化的量 ΔR 较小时, ΔV 也很小,而 ΔV 又恰恰是十分有价值的信息,这时就无法分辨这些细节,结果导致幅度测量误



差较大,同时也给压力测量带来较大误差。在实际实验中,探索出了几种抵消 V_0 影响的测量方法,如电容微分法、抵消放大法和双恒流压阻法,以使 ΔV 由零点起跳,使示波器的高灵敏特性可以得到充分的利用,信息的细节也可得到放大,但相应又带来不同程度的高频(或低频)失真和噪声。文献[21]主要针对上述问题提出了一种锰铜压阻测量新方法。

用锰铜直接测压法研究点火药的冲击激发特性,锰铜计的寿命很重要。它与猛炸药的冲击波起爆特性研究的不同之处在于,猛炸药的爆轰作用时间相当短,而点火药被激发燃烧时,燃烧速度慢且伴随有高温,锰铜计的高温烧灼问题不容忽视,锰铜计长时间处于高温对锰铜计的寿命影响很大。另外,若锰铜计受到靶板的剪切作用,会使其寿命终止。因此希望在点火药测压时锰铜计有较长的工作时间,以便获得理想的信号。实验中,加大锰铜计绝缘膜的厚度并采用小靶技术同时结合锰铜计的安装技巧,结果表明,这两种方法都对延长锰铜计的寿命起到了一定作用。尽管加厚绝缘膜对延长锰铜计的寿命有利,但降低了锰铜计对冲击波压力的响应,压力曲线上升沿变化比较缓慢,而且还可能由于波在锰铜计中的来回反射,在压力曲线上升段产生如图 9.8 曲线 6 中所示的波动现象等问题。锰铜计的寿命随冲击波压力的提高而缩短,实验用锰铜计的寿命一般在 $3.7 \sim 6.5 \mu\text{s}$,从得到的 $p-t$ 曲线看,基本达到要求,但不十分理想。如何提高锰铜计的寿命仍是今后的研究内容。要获得理想的压力信号,飞片、靶板尺寸、材料和样品规格的设计选择至关重要。图 9.6(a)曲线和(b)曲线大约在 $3 \mu\text{s}$ 左右,压力尚未上升就出现下降,这主要是对样品的反应延迟期估计不足、飞片厚度和直径不够而造成的,加大飞片尺寸后即可获得满意的结果。

此外,需进一步提高冲击波压力,建议通过在样品背面加反射面,这样可以在不提高弹速的情况下达到提高压力的目的。



9.7 小 结

本章采用气体炮作为加载设备研究了 B/KNO_3 的冲击波加载特性。这种方法较其他方法的优越性在于它可以定量地给出反映冲击波感度大小的参数值,有助于认识烟火剂、点火药的冲击波激发机理。

实验得到不同弹丸速度时,冲击波 $p-t$ 的关系。给出 B/KNO_3 发生明显分解反应的临界压力 1.52 GPa 和相应的延迟期 $3.45 \mu\text{s}^{[22]}$ 。结果表明,随着冲击波压力的提高,反应延迟期缩短,与一般的结论是吻合的。

实验得到 B/KNO_3 在不同弹丸速度的飞片撞击下,冲击波入射压力、质点速度和冲击波速度,给出样品的 $p-u_p$ 和 $D-u_p$ 曲线且 $D-u_p$ 曲线在低压范围内具有较好的线性关系。得到 B/KNO_3 的 c_0 和 λ 近似值分别为 1.683 km/s 和 1.773。

根据 Walker 和 Wasley 的一维短脉冲激发的能量准则^[13],计算得到 B/KNO_3 发生明显化学分解反应所需的临界能量约为 $53.75 \text{ J/cm}^2^{[23]}$ 。

有关 B/KNO_3 冲击波激发感度机理的研究很有必要,并且还需做进一步的工作。最好在 1.195~1.52 GPa 之间补充几个实验点,以获得更为接近于临界状态的冲击波压力值。还应研究更高压力下 B/KNO_3 的点火阈值,使这一研究工作臻于完善。

第 10 章 激光点火

10.1 激光二极管点火系统

一、激光二极管点火系统的组成

实用的激光二极管点火系统主要由三部分组成^[1,2]：保险与解除保险装置、光纤耦合的激光二极管和点火器。保险与解除保险装置控制并启动激光二极管驱动器，激光二极管驱动器提供驱动电流使激光二极管工作，激光二极管发出的激光通过光纤传输到点火器，点燃点火药，点火药燃烧释放的能量传递到下一级，完成预定的做功任务。图 10.1 是激光二极管点火系统组成的示意图。光纤连接器的作用是分束激光。对于激光多点点火来说^[2,3]，光纤连接器是必不可少的。

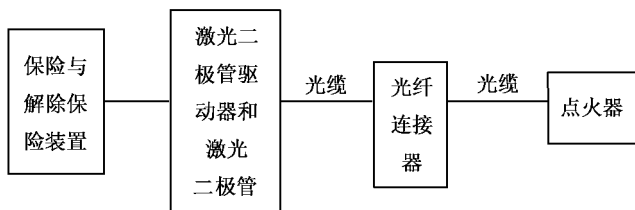


图 10.1 激光二极管点火系统组成示意图

二、激光二极管特性

在激光二极管点火系统中，激光二极管的性能直接关系到激光点火的成败。激光二极管是以电流激励方式工作的半导体激光器。半导体激光器的工作物质是半导体材料，最基本常用的有



GaAs(砷化镓)等。GaAs 晶体的晶格结构属金刚石结构。对于最简单的同质结 GaAs 半导体激光器,通常采用扩散法或外延法在 N 型 GaAs 衬底上生长一层 P 型 GaAs 的薄层而形成 PN 结^[4]。由于重掺杂形成高浓度的载流子,使粒子数反转分布条件得以满足。在正向电压作用下,PN 结的自建电场被削弱,势垒降低,非平衡载流子增多。电子从高能态(导带)向低能态(价带)跃迁并与空穴复合,多余的能量以光子的形式放出。最常用的谐振腔是由两个垂直于 PN 结的、相互平行(100)的解理面所构成的 F-P(Fabry-Perot)光学谐振腔。光子在谐振腔中振荡,从而诱发更多的受激辐射光子并将光放大,达到稳定的激光输出。图 10.2 是同质结(即同种材料构成的 PN 结)半导体激光器工作原理示意图。

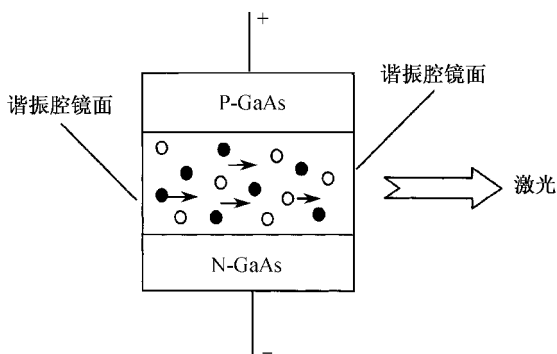


图 10.2 同质结半导体激光器工作原理图

● 电子 ○ 空穴

图 10.3 是 GaAs 激光二极管的典型外形结构图,图 10.4 表示激光二极管发出的激光束在 X 和 Y 两个方面上具有不同的发散角,并且在垂直于结平面的方向(Y 方向)上发散色更大^[5]。

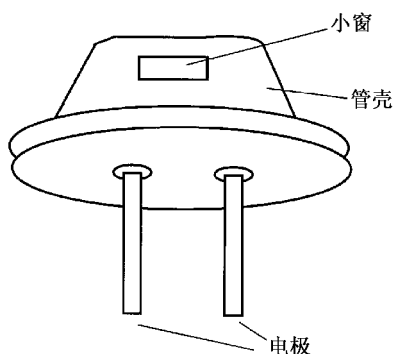


图 10.3 同质结激光二极管的外形结构

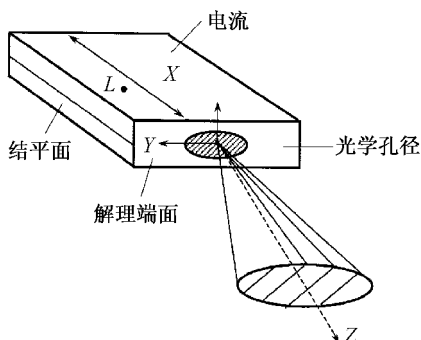


图 10.4 激光二极管发出的激光束

同质结半导体激光器的阈值电流高且输出功率小(毫瓦级)。采用多异质结和量子阱等技术不仅可以降低阈值电流,实现室温下连续工作,而且输出功率可高达数十瓦量级。

用于点火的激光二极管应当具有高功率、高效率、最佳波长、连续输出的合适脉宽、良好的温度特性以及较强的环境适应能力等特性。



三、耦合光纤及其传输特性

在激光二极管点火系统中,如果把激光二极管比做点火系统的核心,那么耦合光纤就相当于动脉。首先,激光二极管产生的椭圆形激光束自窗口射出,通过聚焦等技术处理被耦合进光纤;激光通过耦合光纤送至光纤连接器进行分束并调整能量;然后再通过耦合光纤将激光传输到点火器。显然,耦合光纤首先应具有良好的光学特性、较低的衰减和较小的发散角。

光纤由纤芯、外包层构成(如图 10.5 所示)。为降低传输损耗,纤芯折射率略高于外折射率,即 $n_1 > n_2$ 。

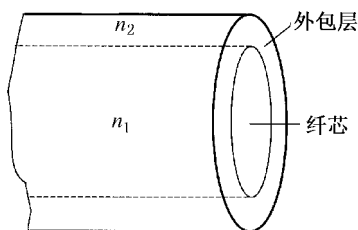


图 10.5 光纤结构示意图

图 10.6 是对应全反射临界角的子午线入射光光路示意图,图中角 φ 表示发生全反射的临界角。在端面入射光线中,凡是落入半锥角为 θ_0 的圆锥角以内的入射光线均可在光纤中形成受导光线。光纤的数值孔径 NA (Numerical Aperture) 被定义为

$$NA = n_0 \sin \theta_0 \quad (10.1.1)$$

空气的折射率 $n_0 = 1$, 式(10.1.1)也可以写成

$$NA = \sin \theta_0 \quad (10.1.2)$$

由 Snell 定量和临界全反射条件不难推出

$$NA = (n_1^2 - n_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (10.1.3)$$

由图 10.6 和式(10.1.2)很容易看出,光纤的数值孔径 NA 的大小既表征光纤的受光能力,同时又反映光纤输出光束的发散程度。光纤的数值孔径越大,则受光的角度范围越大,同时出射光束的发散角也越大。对于激光二极管点火来说,点火光纤的数值孔径越小越好。

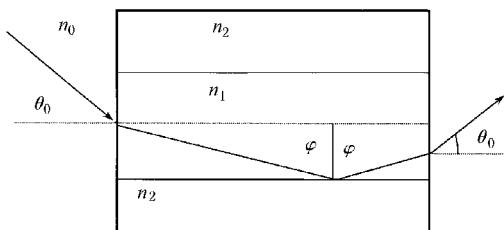


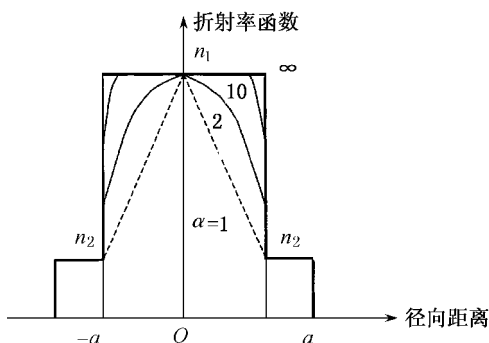
图 10.6 对应全反射临界角 φ 的子午线入射光光路示意图

光纤按其材料种类可分为全石英光纤、塑包石英光纤和全塑光纤 3 种。按折射率分布可分为阶跃折射率(Step Index, 简称为 SI)分布光纤和渐变折射率(Graded Index, 简称为 GI)分布光纤两种。阶跃折射率分布光纤的芯区折射率 n_1 为常数, 外包层折射率 n_2 (常数) 略低于 n_1 。两种折射率呈阶跃式的变化, 折射率分布规律为

$$n(r) = \begin{cases} n_1 & r < a \\ n_2 & r \geq a \end{cases} \quad (10.1.4)$$

渐变折射率分布光纤的芯区折射率不是常数, 而是由中心轴上的最大值 n_1 沿半径逐渐减小至芯半径 a 处即界面处的外包层折射率 n_2 。折射率的变化规律可用幂函数表示^[6,7]。幂指数 α 是折射率分布函数形状参量的表征, 如图 10.7 所示。 $\alpha=1$ 表示三角形折射率分布, $\alpha=2$ 表示抛物线型折射率分布, $\alpha=\infty$ 表示阶跃折射率分布。抛物线分布型渐变折射率光纤的传输能量分布接近 Gauss 分布, 即在光轴附近具有更高的光能量密度, 也就是说激光能量更为集中。因此, 使用渐变折射率分布光纤对点火更有利。

$$n(r) = \begin{cases} n_1 [1 - 2\Delta(r/a)^\alpha]^{1/2} & r < a \\ n_1 (1 - 2\Delta)^{1/2} = n_2 & r \geq a \end{cases} \quad (10.1.5)$$

图 10.7 不同 α 值的渐变折射率分布光纤

式中, Δ 为光纤折射率的相对差值, 其定义式如下

$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1} \quad (10.1.6)$$

由于激光在光纤中不可避免地会产生散射、透射和吸收等现象, 导致光纤传输激光功率随光纤长度的增加而衰减。通常用分贝数来表示衰减度。分贝值可用下式计算

$$\text{dB} = 10 \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (10.1.7)$$

式中, P_0 是衰减前的激光功率; P 是衰减后的激光功率。对于由传输长度引起的衰减, P_0 表示光纤中 $x=0$ 处的激光功率, P 是激光从 $x=0$ 传播到 $x=x$ 处的功率。式(10.1.7)可知, $P(x)$ 和 P_0 的关系满足

$$P(x) = P_0 e^{-\text{dB}_{\text{km}} \frac{\ln 10}{10} x} \quad (10.1.8)$$

式中, x 以千米为单位, dB_{km} 表示每千米衰减的 dB 数。当耦合光纤足够长时, 即使光纤的 dB_{km} 值较小, 光纤长度引起的衰减也不可忽视。例如, 对于衰减度为 3 dB/km 的光纤, 由式(10.1.8)和式(10.1.7)可算出激光在光纤中传输 1 km 的距离, 激光功率将衰减约 50%。



激光二极管与光纤的耦合、光纤与光纤之间的耦合、光纤与点火器之间的耦合都存在能量损失, 光纤耦合引起的衰减不容忽视。为减小此类损失, 必须在耦合时提高聚焦、准直度、光纤端面抛光、紧配合及固定密封等技术水平^[8]。目前, 长度衰减可降至 5 dB/km 以下, 耦合衰减可控制在 1 dB 以内^[9]。

通过选择合适的纤芯、外包层的材料以及改进耦合技术等途径, 可以减小数值孔径, 降低衰减度, 提高能量集聚度, 同时还可以获得良好的机械性能、化学性能和热性能, 使之具有更高的效率和更强的环境适应能力。

四、点火器与光纤的耦合

在激光二极管点火系统中, 激光二极管输出的激光通过光纤传输给点火药。光纤与点火药的耦合方式可以是直接接触, 也可以通过光纤脚元件及窗口元件实现耦合。图 10.8 是与光纤耦合的点火器装置示意图^[10,11], 光纤与点火药之间使用了蓝宝石窗口。为减少激光能量的损失, 本章采用点火光纤直接插入药剂的耦合方法。

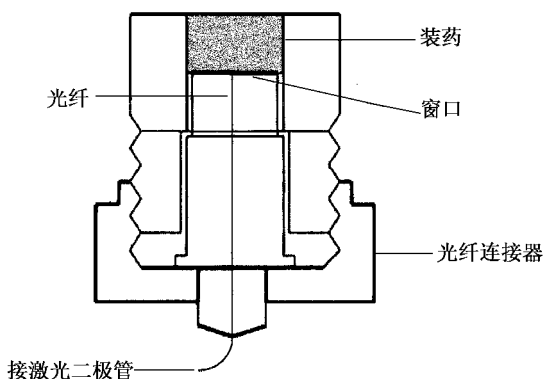


图 10.8 与光纤耦合的点火器示意图



10.2 实验装置及原理

本章使用小功率(对点火而言)激光二极管,对钛/高氯酸钾(Ti/KClO_4)、锆/高氯酸钾(Zr/KClO_4)和斯蒂酚酸铅(2,4,6-三硝基间苯二酚铅)等进行点火实验。研究药剂密度、粒度、配比以及激光功率等因素对点火的影响。实验用激光二极管的激光波长为 980 nm(属近红外波段);最大输出功率为 0.5 W,功率连续可调;光纤芯直径 200 μm ;脉宽分别为 1 ms、10 ms、20 ms、50 ms、100 ms 和连续输出几种。借助于光电转换器和示波器测定点火时间,进而分析各因素对药剂激光感度的影响。

一、装置及原理

图 10.9 是理想激光二极管点火实验系统示意图。实验系统主要由 A、B 两大部分组成,即虚线框 A 内点火部分和虚线框 B

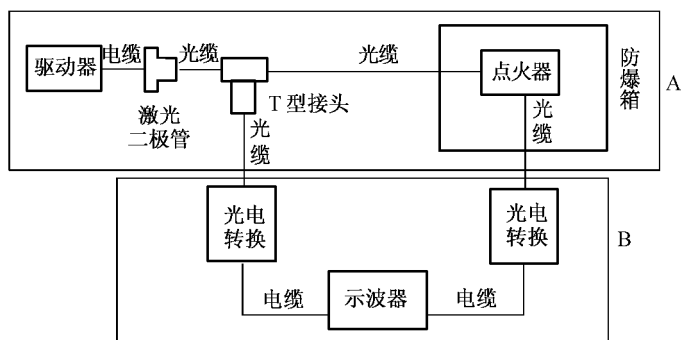


图 10.9 理想激光二极管点火实验系统示意图

内测试部分。A 部分的作用是激光二极管驱动器为激光二极管提供合适的脉冲或连续电压,使激光二极管产生激光,通过光纤



传输到被封装的药剂中,实现点火。B 部分的作用是确认点火并测定点火时间,主要由光电探测器、示波器、光纤和导线组成。激光二极管驱动器接 220 V 交流电源,通过其内部的充、放电控制及整流电路向激光二极管输出一定脉宽和波形的激励电流,使激光二极管产生相同的脉宽激光。通过改变激励电流的脉宽和强度,可以改变激光二极管输出激光的脉宽和功率。

光电探测器的核心是光电晶体管。光电晶体管外部由光窗、集电极引出线和发射极引出线等组成。光电晶体管原理性结构图如图 10.10 所示。正常使用时,集电极加正电压,集电结为反偏置。当光射到集电结上时,在此处产生光电流注入基区,同时在集电极电路上产生一个被放大的电流。

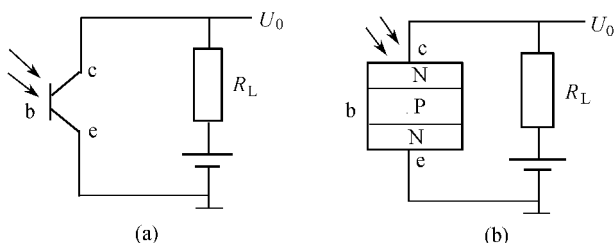


图 10.10 光电晶体管原理性结构图

(a) 原理图; (b) 等效图

点火时间是指从激光作用于含能材料到材料开始燃烧爆炸(发光)所经历的时间。激光开始作用时的信号和材料燃烧发光时的信号经光电转换装置转换成电信号并被同一台示波器接收,读取这两个信号触发时间的间隔 Δt 即点火时间 t_{ign} 。

对于小功率(如 1 W 以下)的激光二极管点火,必须尽可能减小能量损失,以保证有足够的激光能量用于点火。避免采用光纤之间的耦合是减小能量损失的重要途径之一。图 10.9 中的 T 型接头带来的能量损失一般在 1 dB 以上,也就是说作用在含能材料表面的激光功率将减小 20% 左右,这是无法接受的。为此,



对图 10.9 所示的理想实验系统进行改进,图 10.11 所示为改进后的实验系统。与理想实验系统相比,改进后系统去掉了 T 型光纤连接器,激光初始信号的采集被激光二极管上驱动电压信号的采集所取代。这样处理的可行性基于以下的考虑:激光二极管的响应时间(从激光二极管开始获得驱动电流到正常输出激光所经历的时间)是纳秒级,而点火时间为毫秒级(光电转换器和示波器的响应时间在微秒级以下)。

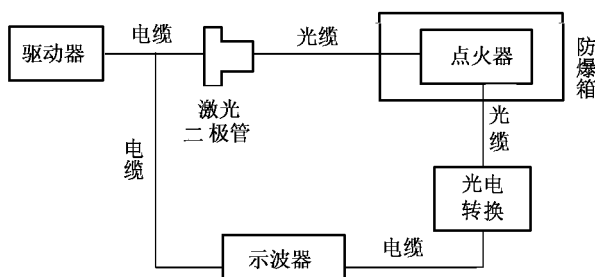


图 10.11 激光二极管点火实验系统的示意图

图 10.12 是根据实验中示波器上采集到的激光二极管驱动电压信号波形(如图 10.12 中曲线 a 所示)和药剂燃烧发光信号转变的电信号波形(如图 10.12 曲线 b 所示)。读取信号 a 和信号 b 的触发时间之差,就是点火时间。

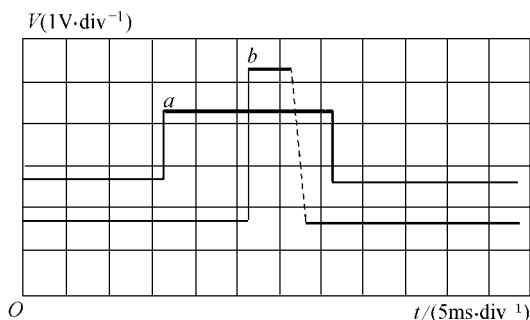


图 10.12 示波器上采集到的两个信号波形



二、确定药剂激光点火能量的方法

药剂对激光点火感度的大小可用激光点火能量的大小来表征,点火能量大小可通过感度试验来确定。含能材料感度试验的方法有升降法、兰格利法和 OSTR 法等等^[12]。在本章实验研究中,考虑到所使用的激光二极管功率偏小,功率可调节的范围有限,同时激光二极管的脉宽不能连续可调;而且激光二极管的耦合光纤长度有限,点火试验次数受到限制(因为每次点燃都要损失一段光纤),所以试验中采用了一种替代法即通过测定点火时间计算点火能量。设点火时激光二极管的光纤输出功率为 P ,测得的点火时间为 t_{ign} ,由于每一发点火试验的激光功率视为常数(矩形脉冲),故点火能量 E_{ign} 可近似用下式计算

$$E_{\text{ign}} = P \cdot t_{\text{ign}} \quad (10.2.1)$$

为了验证上述替代方法是否可行,与升降法的结果进行了比较。表 10.1 列出用升降法和替代方法得到的点火能量值。结果表明,用替代方法即用点火时间来推算点火能量的方法得到的结果与升降法得到的结果很接近,相对误差在 5% 以下。从理论上讲,小功率激光二极管点火的激光作用时间较长,所以上述替代方法是合理和可行的。

表 10.1 两种方法得到的点火能量值比较

药 剂	点火能量/mJ	
	升降法	替代方法
锆/高氯酸钾	8.4	8.5
斯蒂酚酸铅	4.3	4.5

10.3 点火药的准备

实验所用的点火药主要有 Zr/KClO_4 和 Ti/KClO_4 。把锆粉、钛粉和高氯酸钾等分别筛分后按一定比例混合。装药方式有两种,一种方式是先将药剂压装在金属壳(火帽壳)中,然后置于



圆柱形的有机玻璃体内,用密封盖旋紧;点火光缆穿过密封盖上的小孔插入药剂中,光缆和孔间的间隙用环氧树脂密封(如图 10.13 所示);另一种方式是直接将药剂压装在圆柱形的有机玻璃体内,后续操作同前(如图 10.14 所示)。

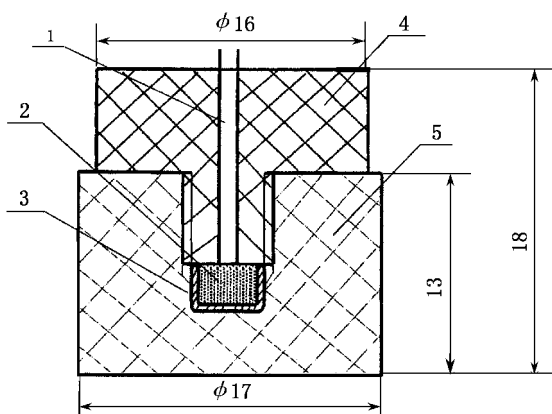


图 10.13 点火药装药结构(1)示意图

1—光纤;2—点火药;3—金属壳;4—密封盖;5—本体

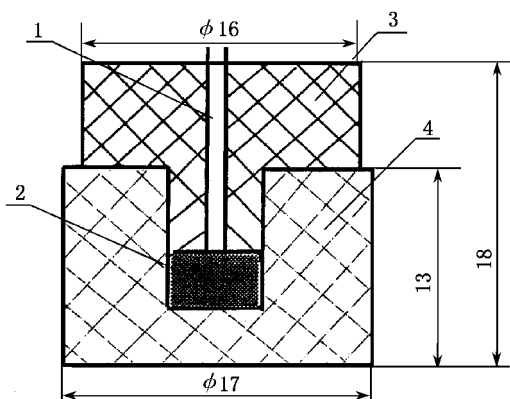


图 10.14 点火药装药结构(2)示意图

1—光纤;2—点火药;3—密封盖;4—本体



10.4 实验结果

本章通过改变激光功率和脉冲宽度测得 Zr/KClO_4 等点火药在不同条件下的点火时间,研究了激光点火能量与药剂密度、粒度、组分、配比和激光功率等因素之间的关系,得到上述因素对药剂激光点火感度的影响。

对不同质量比 $1:1$ 、 $1:1.2$ 、 $1:0.76$ 的 Zr/KClO_4 进行点火实验。表 10.2 给出了一定粒度、不同激光功率和配比的 Zr/KClO_4 的临界点火能量值。

从表 10.2 可以看出,在粒度、压药压力和激光功率等条件相同的情况下,以质量比为 $1:1$ 的 Zr/KClO_4 临界点火能量为最小。表 10.2 三种不同配比 Zr/KClO_4 的临界点火能量

粒度 / μm	压药压力 / MPa	激光功率 / W	锆与高氯酸钾 质量比	临界点火能量 / mJ
37/52	16	0.5	$1:1$	8.5
			$1:1.2$	8.8
			$1:0.76$	9.1
		0.4	$1:1$	9.3
			$1:1.2$	9.8
			$1:0.76$	10.2
		0.3	$1:1$	12.1
			$1:1.2$	13.1
			$1:0.76$	—

表 10.2 所列实验结果不仅反映配比对点火的影响,而且反映激光功率对点火的影响。表 10.3 列出质量比为 $1:1$ 的 Zr/KClO_4 在不同激光功率下的临界点火能量。从表中可清楚地看出,对于同一种材料,随着激光二极管光纤输出功率的减小,临界点火能量增加。另外,综合表 10.2 和表 10.3,当激光功率为 0.3 W 时,质量比为 $1:0.76$ 的点火能量不存在;而激光功率小



于 0.3 W, 质量比为 1 : 1 时, 即使增加激光的作用时间也不可能点火。这意味着, 对于给定的样品存在一个临界激光点火功率。

表 10.3 不同激光功率下 Zr/KClO_4 (1 : 1) 的临界点火能量

粒度 / μm	压药压力 /MPa	激光功率 /W	临界点火能量 /mJ
37/52	16	0.50	8.5
		0.45	8.8
		0.40	9.3
		0.35	10.1
		0.30	12.1
		<0.3	—

图 10.15 是根据实验结果绘制的 Zr/KClO_4 (1 : 1) 的临界点火能量与激光功率的关系曲线。由图可知, Zr/KClO_4 (1 : 1) 的临界点火能量随着入射激光功率的增大而减小, 并且曲线的变化趋势逐渐趋于平缓。

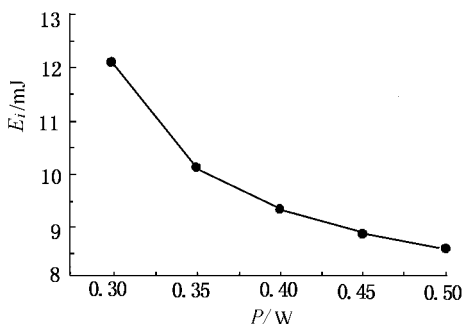
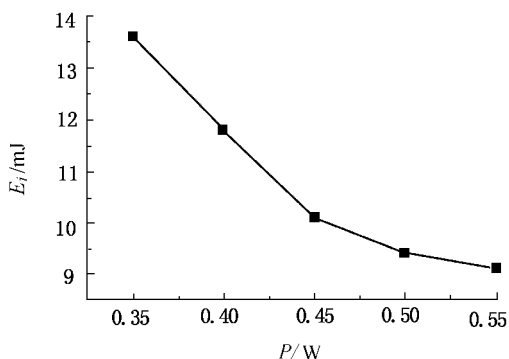


图 10.15 Zr/KClO_4 (1 : 1) 时临界点火能量与激光功率的关系

对 Ti/KClO_4 (质量比 1 : 2) 的点火实验也得到了类似的结果。表 10.4 列出不同激光功率下 Ti/KClO_4 (质量比 1 : 2) 的临界点火能量。当激光功率小于 0.35 W 时, 即使激光作用时间充分长, 也不能点燃 Ti/KClO_4 。临界点火能量与入射激光功率的关系如图 10.16 所示。

表 10.4 不同激光功率下 Ti/KClO₄ (1 : 2) 的临界点火能量

粒度 / μm	压药压力 /MPa	激光功率 /W	临界点火能量 /mJ
37/52	16	0.55	9.1
		0.50	9.4
		0.45	10.1
		0.40	11.8
		0.35	13.6
		<0.35	—

图 10.16 Ti/KClO₄ (1 : 2) 时临界点火能量与激光功率的关系

本章就密度(或压药压力)对临界点火能量的影响进行了实验研究,实验结果列于表 10.5 中。激光二极管光纤输出功率为 0.5 W。

表 10.5 不同压药压力下 Zr/KClO₄ (1 : 1) 的临界激光点火能量

激光功率/W	粒度/ μm	压药压力/MPa	临界点火能量/mJ
0.5	52/37	16.0	8.5
		23.7	8.9
		31.4	10.1
		39.8	13.8
		48.2	18.7



图 10.17 是 Zr/KClO_4 (质量比 1 : 1) 的临界点火能量随压药压力的变化关系。随着压药压力的增大,或者说随着密度的增大, Zr/KClO_4 的临界点火能量增大。

临界点火能量随点火药剂的粒度的变化如表 10.6 和图 10.18 所示。由曲线可以看出,随着粒度的增大,临界点火能量呈现增大的趋势。

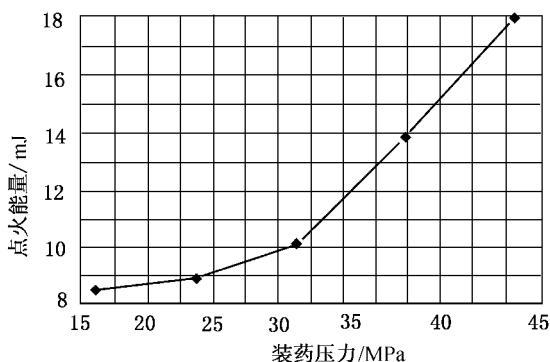


图 10.17 Zr/KClO_4 临界点火能量随压药压力变化的关系

表 10.6 不同粒度 Zr/KClO_4 (1 : 1) 的临界激光点火能量

激光功率/W	压药压力/MPa	KClO_4 粒度/ μm	临界点火能量/mJ
0.5	16.0	37	8.5
		43	8.6
		52	8.7
		61	8.9
		74	9.2
		104	9.4

在其他条件相同的情况下,有无密封盖对临界点火能量有明显的影响。如质量比为 1 : 1 的 Zr/KClO_4 在有无密封盖时的临界点火能量分别为 8.5 mJ 和 13.6 mJ。

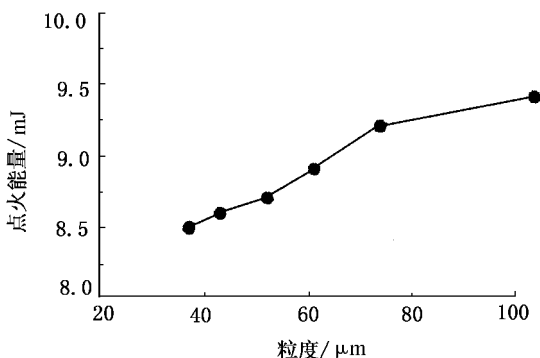


图 10.18 临界点火能量随粒度变化的关系

采用金属管壳和有机玻璃管壳装药时(均有密封盖)的点火实验表明,当激光功率为 0.5 W 时, Zr/KClO_4 ($1:1$)在两种约束条件下的临界点火能量均为 8.5 mJ 。

10.5 影响含能材料激光点火的因素分析

本章主要研究了 Zr/KClO_4 和 Ti/KClO_4 的激光二极管点火特性。实验中最大输出功率为 0.5 W ,光纤芯直径为 $200\text{ }\mu\text{m}$,最大激光强度为 $1.6 \times 10^7\text{ W/m}^2$ 。实验结果表明,不仅存在发生点火的临界激光能量,而且存在一个临界激光强度。对 Zr/KClO_4 来说,输出功率为 0.5 W 时的临界点火能量和临界激光功率分别是 8.5 mJ 和 0.3 W ,相应的激光能量密度和激光功率密度分别为 27.1 J/cm^2 和 960 W/cm^2 。上述实验事实说明,实现激光点火不仅需要足够的激光能量,而且还需要足够的激光功率或者说激光功率密度。实验表明,小功率激光二极管点火与大功率激光器点火之间存在一个重要的差别,即当采用大功率、窄脉冲宽度的激光器(如常用的 Nd:YAG 激光器)点火时,激光器功率容



易满足大于临界激光功率值的条件,而激光能量是否足够大,自然成为首先考虑的问题;但是在采用小功率、长脉冲宽度的激光器(如激光二极管)点火时,激光功率(或激光强度)成为矛盾的主要方面。一旦激光二极管输出功率低于临界点火所需的功率,点火便不能发生。增加激光作用时间虽然可以增加激光作用的总能量,但不能增加激光功率密度。

采用提高激光二极管功率或减小耦合光纤芯直径的办法可提高激光强度,因为激光强度与激光束直径的平方成反比,后者更为有效。文献[13~15]的实验结果已证实了这一点。

Zr/KClO₄ 的实验结果与文献[16]的结果比较,本章的临界点火能量偏大。主要原因有:实验使用的激光二极管的输出功率较小;激光二极管的耦合光纤芯直径较大。这是激光强度偏小、临界点火能量偏高的主要原因之一。实验中所用激光二极管的功率偏小,使实验研究的深度和广度受到一定程度上的影响。

一、粒度对激光感度的影响

颗粒状的含能材料密度为 ρ , 并假定组成材料的颗粒是球体。当颗粒半径为 r_0 时,单位体积内的粒子数(粒子数密度)为 n_0 。若保持密度 ρ 不变,则随着粒度的减小,材料中粒子数密度将增加。如果颗粒半径缩小为原来的 $1/N$, 即变为 $r_0' = r_0/N$ 时,粒子数密度将增大为 $n_0' = N^3 n_0$ 。当粒度减小时,受激光照射的含能材料将产生以下效应。

1. 吸收增强效应

材料对激光的吸收系数 β 可用下式计算

$$\beta = n_0 \sigma_t \quad (10.5.1)$$

式中, n_0 是材料中的粒子数密度; σ_t 是球形颗粒的最大截面积,即 $\sigma_t = \pi r_0^2$; r_0 是颗粒半径。容易推出,在密度不变的情况下,若粒度减小为原来的 $1/N$, 即 $r' = r_0/N$, 则粒子数密度变为 $n_0' = N^3 n_0$, 粒子最大截面积变为 $\sigma_t' = \pi r_0^2 / N^2$, 根据式(10.5.1), 此时的吸收



系统将变为

$$\beta' = n'_0 \sigma'_t = N^3 n_0 \pi r_0^2 / N^2 N n_0 \pi r_0^2 = N n_0 \sigma_t \quad (10.5.2)$$

即吸收系数增大为原来的 N 倍。也就是说,随着粒度的降低,含能材料对激光的吸收将增强。

2. 弛豫加快效应

激光能量被材料吸收转化为热能的过程主要是通过粒子间的摩擦、碰撞等作用方式实现的。在相同密度的情况下,粒度小的材料单位体积内粒子数多,而且小粒子的质量小,惯性小,因此碰撞机会多,碰撞周期短,通过摩擦、碰撞等方式转移能量达到热平衡所经历的时间也较短。小粒度情况下的弛豫加快效应有利于材料中局部高温区即“热点”的快速形成,显然对点火是有利的。

3. 米氏散射效应

进入材料内部的激光由于材料粒子而散射。按照 $G \cdot \text{Mie}$ 的理论,当激光波长与材料粒子的量级相当时,在激光原入射方向上的散射光将大大增强,而其他方向上的散射光则明显减弱。这种现象称为米氏散射(Mie scattering)效应^[17]。在激光二极管点火中,激光波长一般在 $0.8 \sim 1 \mu\text{m}$,因此,含能材料粒度由大到小至几个微米级时,米氏散射效应将愈来愈显著,此时激光能在含能材料内部的传输主要集中在激光的原入射方向上,这意味着材料对激光能的吸收集中在沿光束传播方向的一个较小的空间区域内,从而有利于材料中“热点”的形成,有利于点火。

4. 均匀吸收效应

目前用于激光二极管点火的固体含能材料主要有烟火药和点火药,如 Zr/KClO_4 、 Ti/KClO_4 、 $\text{TiHx}/\text{KClO}_4$ 、 B/KNO_3 和经过掺杂的炸药如 CP、HMX 等,这些材料由两种或两种以上组分混合而成,每一种组分对激光的吸收都有影响。以点火药剂锆/高氯酸钾(Zr/KClO_4)为例,两种成分吸收激光的特性和相互作用情况均与粒度有关。目前激光二极管点火所用的半导体激光器



的波长一般在 $0.8 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间, 光纤芯直径在 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ ^[13~15,18]。本章实验中激光波长 λ 为 $0.98 \mu\text{m}$, 光纤芯直径 d 为 $100 \mu\text{m}$ 。当 Zr 和 KClO_4 的粒径在 $100 \mu\text{m}$ 左右时, 激光束射入材料的一个极薄层区域内几乎只有 Zr 或 KClO_4 单组分吸收了激光能量而升温, 因此难以发生由锆和氧剧烈反应形成的“热点”; 粒径 d 为 $10 \mu\text{m}$ 时, “热点”区内的 Zr 和 KClO_4 与整体的比例大致相同, 区域内 KClO_4 分解释放的氧与锆充分反应, 最终实现燃烧爆炸。对掺杂(如掺石墨或碳黑)的 CP 或 HMX, 虽然情况与 Zr/ KClO_4 有所不同, 但同样存在粒度大不利于有效吸收的问题。

二、密度对激光感度的影响

图 10.15 中曲线表明, 随着压药压力的增加(密度增大), Zr/ KClO_4 的临界点火能量也增大, 即激光感度下降。较小的密度对应较高的激光感度这一实验事实可作如下解释: 密度较小时, 固体含能材料中的空气隙较多, 材料的导热率减小(比热不变), 有利于激光照射区域材料的温度升高形成“热点”; 同时较多的空气隙受热膨胀形成的高压有利于含能材料的点火和起爆。

式(10.5.3)和式(10.5.4)也可以说明点火药剂密度对激光点火感度的影响。随着含能材料密度的减小, 其比热 c 和导热系数 k 一般也随之变小, 在一定范围内临界点火能量随着密度的减小而减小。需要指出, 密度的变化影响含能材料的吸收系数和单位体积内的反应热, 含能材料的吸收系数和单位体积内的反应热又随密度的降低而减小。因此, 过小的密度会导致含能材料激光感度的降低。

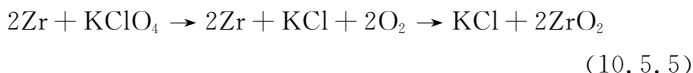
$$E_i = \frac{1}{4} \pi d^2 h \rho c_v \frac{T - T_0}{1 - f_r} \quad (10.5.3)$$

$$E_i = p t_i = \frac{S \pi \lambda \rho c_v \theta_{0,0,t_i}^2}{4(1 - f_r)^2 I_0} \quad (10.5.4)$$



三、组分配比对激光感度的影响

从实验结果可知,药剂组分、配比是影响点火药激光感度的重要因素之一。为了便于分析,考察锆与高氯酸钾在激光热作用下的化学反应



根据式(10.5.5)和各种物质的摩尔质量不难计算出,在外部没有供氧的情况下,假设 KClO_4 全部分解,那么, Zr 与 KClO_4 完全反应的质量比为 $1 : 0.76$ 即“零氧”平衡; Zr 与 KClO_4 质量比为 $1 : 1$ 时为“正氧”平衡。根据点火的“热点”理论,光纤输出的激光能量在一个局部区域内被含能材料吸收,导致材料温度升高、发生化学反应并形成“热点”。由于 KClO_4 完全分解需要一定的时间历程,所以配比为“正氧”平衡即适量的富氧状态可保证有足够的氧与锆发生氧化还原反应;同时有利于提高点火器内的压力,含能材料中的热点形成较快。在弱正氧平衡($1 : 1$)的情况下, Zr/KClO_4 具有较高的激光感度。质量比为 $1 : 1.2$ 时,激光点火感度反而降低。这可能是由于过多的氧化剂(KClO_4)会造成不必要的能量损耗,降低了点火药剂对激光的吸收(因为 Zr 更易吸收激光)。由此带来的负面效应大于正面作用,药剂点火所需要的临界激光能量增大,激光感度下降。

四、激光功率密度对点火的影响

实验结果表明,随着激光功率的增大,药剂的临界点火能量减小。从图 10.15 和图 10.16 可以看出, Zr/KClO_4 和 Ti/KClO_4 的临界点火能量随着激光功率的减小而增大,且曲线左边的变化幅度迅速增大,这预示存在着一个点火的临界激光功率值,当激光功率小于此临界值时,点火将不可能发生。激光点火能量公式可用式(10.5.6)计算



$$E_i = \frac{S^2 \pi \lambda \rho c v \theta_{0,0,t_i}^2}{4(1-f_r)^2 P} = \frac{S \pi \lambda \rho c v \theta_{0,0,t_i}^2}{4(1-f_r)^2 I_0} \quad (10.5.6)$$

其中, P 为激光功率; S 为光束截面积; $\theta_{0,0,t_i}$ 为临界点火温度。当光纤芯直径不变时, 随着入射激光功率 P 的减小, 含能材料的临界激光点火能量 E_i 增大。在表面源的情况下, 含能材料(半无限大)能够达到的最高温度 $T_{0,0,\infty}$ (将初温视为零) 可由下式给出

$$T_{0,0,\infty} = \frac{P}{2\lambda a \sqrt{\pi}} \quad (10.5.7)$$

式(10.5.7)表明, 对于给定的点火药, 在光纤芯直径不变的情况下, 当激光功率 P 低于某一个值时, 即使激光作用时间再长也不可能点燃点火药。换言之, 当入射激光功率小于临界值时, 点火将不会发生。临界激光功率的大小取决于含能材料的性质和光束半径。在激光功率足够小的情况下, 激光供给含能材料热量的速率很快与材料的热散失速率达到平衡, 含能材料温度的上升势头很快就被遏制, 含能材料在达到其临界发火温度之前升温过程已经终止。

从图 10.10 和图 10.16 还可以看出, Zr/KClO_4 和 Ti/KClO_4 的临界点火能量随激光功率的变化趋势为曲线向右方伸展逐渐趋于平缓, 说明随着激光功率的继续增大, 点火能量减小的幅度逐步减小, 并趋于一定值。这意味着将存在一个临界点火能量。

需要指出, 式(10.5.6)~式(10.5.7)本质上反映了入射激光功率密度对点火的影响, 即点火能量既和激光功率有关又和激光束截面有关。此外, 当激光强度足够大 ($>10^6 \text{ W/cm}^2$) 时, 含能材料的点火机理不再局限于单一的热机理, 而是多种机理在起作用。此时, 激光功率密度对含能材料点火的影响方式和效果将表现得更为复杂。

五、约束条件对点火的影响

在其他条件相同的情况下, 有无约束条件对临界点火能量也



有明显影响。如 Zr/KClO_4 在质量比为 1 : 1、激光功率为 0.5 W 时,有无约束条件的临界点火能量分别为 8.5 mJ 和 13.6 mJ。说明有约束时,临界点火能量下降。从点火过程看,点火药因吸收了激光能量而温度升高,并使自身体积膨胀。在密封状态下,这种膨胀受到了很强的约束和限制,无法消耗于体积功,而全部用于升高自身的温度。

比较金属壳体和有机玻璃壳体装药(均使用密封盖)的点火实验结果可知,当激光功率为 0.5 W、质量比为 1 : 1 时, Zr/KClO_4 的临界点火能量均为 8.5 mJ,两种约束下点火能量几乎没有差别。从约束角度看,金属壳的约束较强,有利于高温高压的形成,因而对点火较有利;但从传热角度看,金属壳的导热快,不利于“热点”在点火药中的形成。由于来自上述两方面的影响作用在一定程度上互相抵消,使得两种约束下的临界点火能量十分接近。

六、其他因素对点火的影响

从理论分析和实验两方面都已经证明,激光功率是影响临界点火能量的重要因素之一。更准确地说,激光强度即激光功率密度是影响点火能量的重要因素。也就是说,光束直径或光纤芯直径的大小即激光的会聚程度对点火有重要的影响。由式(10.5.6),光纤芯直径大小对点火的影响更大。因为点火能量 E_i 同光束截面积 S 的平方成正比,与光纤芯直径的 4 次方成正比。本实验所使用的激光二极管输出光纤直径为 $200\ \mu\text{m}$,可以预测当激光二极管输出功率等条件相同时,如改用直径为 $100\ \mu\text{m}$ 的光纤,含能材料的临界激光点火能量将会明显地降低。然而临界点火能量同光纤芯直径之间的定量关系还需要通过实验来验证。本实验激光二极管输出光纤无法更换,因此没有得到实验结果,这是本章的遗憾之处。根据文献[13~15]介绍的实验结果,光纤芯直径增加 1 倍,点火能量增加 2.6 倍左右。



激光波长对点火也有影响。根据光子能量 ϵ_0 与波长 λ 的关系

$$\epsilon_0 = \frac{hc}{\lambda} \quad (10.5.8)$$

及光子流密度 n_0 同激光功率密度 I_0 的关系

$$n_0 = \frac{I_0}{h\nu} = \frac{I_0\lambda}{hc} \quad (10.5.9)$$

可知,若保持激光功率密度不变而减小波长(对应的光子频率增大),则单个激光光子的能量 E 增大,同时输出激光光子流密度 n_0 减小。从激光与物质的相互作用和激光点火机理出发,不难看出激光波长对含能材料点火的影响。波长的变化既会影响激光光子对含能材料的作用,又会影响含能材料对激光的吸收,从而影响临界点火能量的大小。特别是当激光波长恰好处于含能材料的吸收带时,材料对激光发生强烈的共振吸收,含能材料表现出较高的激光感度。本章中未进行这方面的实验研究。

以上分析、论证可以看出,激光二极管点火中激光作用主要表现为热作用,在理论上凡能使含能材料的能量吸收率或热效应增加、有利于材料中“热点”形成和化学反应加速的方法均可以降低临界激光点火能量。适当降低含能材料的密度、粒度,选择合适的配比,掺加少量光吸收率较高的物质可以达到提高激光感度的目的。

值得注意的是,从理论和实验两个方面都已经证明激光功率和激光波长对含能材料点火的影响。随着激光功率的增大,临界点火能量减小。另一方面,选择合适的波长,可以增加材料对激光的吸收,降低临界激光点火能量。

随着半导体激光器技术的不断进步,大功率、可调频率的激光二极管正在研制和发展中,并且成本在不断降低。曾经制约激光二极管点火研究的半导体激光器技术已经有了突破性的进展,这给未来的激光二极管点火理论的研究和技术发展注入新的活力。



10.6 小 结

本章建立了激光二极管点火实验装置及测试系统。对 Zr/KClO_4 、 Ti/KClO_4 等含能材料进行了激光二极管点火实验研究,激光二极管的最大输出功率为 0.5 W,波长为 980 nm,光纤芯直径为 200 μm 。

实验结果表明,粒度、密度、配比以及激光强度等因素对激光二极管点火的临界点火能量有明显的影响。在 3 种不同配比中,质量比为 1 : 1 的 Zr/KClO_4 的临界点火能量最小;药剂的临界点火能量随点火药剂密度、粒度的减小而减小;随着激光功率的减小而增大,当激光功率小于某个值时,即使激光作用时间再长也不会点火;约束条件有利于降低临界点火能量。

Zr/KClO_4 实验结果与文献结果比较可知,本章实验所使用的激光二极管的输出功率较小、耦合光纤芯直径较大,因此激光强度偏小,这是临界点火能量偏高的主要原因。

本章运用热点学说、传热理论及热平衡方程,全面分析讨论了影响含能材料激光二极管点火的因素,从理论上定性地解释了实验结果,阐述了含能材料粒度、密度、组分、配比以及激光波长、强度和约束条件等因素对点火的影响。

粒度越小,含能材料的吸收越强。由于粒度变小,弛豫加快,米氏散射现象增强且吸收激光能量均匀,有利于含能材料对激光的吸收,加快“热点”的形成,使感度提高。含能材料的临界点火能量与自身的密度成正比,因此较小的密度有利于材料局部区域温度的升高和“热点”的形成。 Zr/KClO_4 在弱“正氧”平衡的情况下具有较高的激光感度。但过多的氧化剂反而会降低材料激光感度。

随着激光功率 P 的增大或光纤芯直径的减小,含能材料的临界激光点火能量减小。较小的颗粒度、较低的密度、合适的配比、合适的波长以及较高的功率(密度)对降低临界点火能量有利。

参 考 文 献

第 1 章

- 1 Van't Hoff J H. Etudes de Dynamique Chimique. Amsterdam, 1884
- 2 Taffanel C, le Floch J. Comptes Rendus de l'Academic des Sciences de Paris, 1913,156~157
- 3 Semenov N N. Z. Phys. , 1928, 48:571
- 4 Frank Kamenetskii D A. Acta Physicochimica U. R. S. S. ,1939,10:365
- 5 Thomas P H. Trans. Farad. Soc. , 1958, 54:60
Thomas P H. Trans. Farad. Soc. , 1960, 56:883
- 6 Gray P C and Lee P R. Oxidation and Combustion Reviews. 2, New York: Elsevier, 1967,1
- 7 Dubovitskii F I and Merzhanov A G. Russian Chemical Reviews,1966, 35:278~292
- 8 Rogers R N. Analytical Chemistry, 1972, 44:1336~1337
- 9 Rogers R N. Thermochimica Acta, 1972, 3:437~447
- 10 Rogers R N. Thermochimica Acta, 1975, 11:131~139
- 11 Thomas P H and Bowes P C. J. Appl. Phys, 1961, 12:222
- 12 Thomas P H and Bowes P C. Trans. Farad. Soc. , 1961, 57: 2007
- 13 Gray P C and Harper M J. Trans. Farad. Soc. , 1959, 55:581
- 14 Merzhanov A G. Combustion and Flame, 1967, 11:20
- 15 Frank Kamenetskii D A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. 2nd. Edu. , New York: Plenum Press, 1969
- 16 Kordylewski W. Thermal Explosion Theory and Its Applications. Scientific Papers of the Institute of Power Engineering and Fluid Mechanics of the Technical University of Warsaw, 1985, (26)
- 17 冯长根. 热爆炸理论. 北京: 科学出版社, 1988
- 18 冯长根. 热点火理论. 长春: 吉林科学出版社, 1991
- 19 Semenov H H. 论化学动力学和反应能力的几个问题, 黄继稚译. 北京: 科学出版社, 1962, 340~364
- 20 爱玛努爱利 H M. 化学动力学. 陈国亮, 郑绳安, 高兹译. 上海: 上海科学出版社, 1962, 136~164
- 21 鲍姆 φ A. 斯达纽柯维奇 К И. 谢赫捷尔 йВн. 爆炸物理学. 北京: 科



- 学出版社, 1963, 352~369
- 22 北京工业学院八系编写组. 爆炸及其作用(上册). 北京: 国防工业出版社, 1979: 299~304
- 23 朱自强. 热自燃稳定理论及其应用. 化学通报, 1964, 50: 690~694
- 24 章冠人. 爆炸与冲击, 1982, (3): 51
- 25 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
- 26 楚士晋. 炸药热分析. 北京: 科学出版社, 1994
- 27 胡荣祖, 松全才, 谢俊杰. 三硝基甲烷热分解过渡过热爆炸的研究. 爆炸与冲击, 1987, 7(3): 217~222
- 28 胡荣祖. 炸药及其相关物热分解过渡过热爆炸的理论分析和实验研究, 1988
- 29 Xie Yi, Hu Rongzu, Wang Xiyun and Fu Xiayun etc.. Thermal Behavior of 3 - Nitro - 1, 2, 4 - Triazol - 5 - One(Nto) and Its Salts. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar. Beijing, 1991
- 30 Ding Jing, Xu Gengguang and Du Xia. Experimental Studies of Thermal Explosion of HMX. International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing, 1987
- 31 Lao Yunlian, Li Zhengyu and Gao Xiang. Thermal Decomposition of α - Lead Aide Adulterated with Non - stoichio - metric Oxide. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar. Beijing, 1991
- 32 陈福梅. 火工品原理与设计. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 33 Zhang Jinglin, Li Zhiyao, Hu Shuangqi and Yu Deming. The Preliminary study of Ignition Properties of Shock Wave on Powders. Proceedings of 16th International Pyrotechnics Seminar. 北京, 1991, 409~414
- 34 冯长根. Generalized Thermal Explosion Theory: Criticality, Transition and Temperature - profile Evolution in Spontaneous Ignition [D]. UK: University of Leeds, 1983
- 35 冯长根. Thermal Theory of Explosion and Ignition, Beijing: New Times Press, 2000
- 36 Harris E J. Proc. Roc. London, 1940, A175: 254
- 37 Frank Kamenetskii D A. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics. Princeton, U. P., 1955



- 38 Wake G C and Walker I K. New Zealand J. Sci. , 1961, 7: 227
- 39 Bowes P C. Fire Res. Note No, 842, Fire Research Station, Boreham Wood, Heats, 1970
- 40 Boddington T, Gray P C and Harry D I. Combustion and Flame, 1971, 17:263
- 41 Boddington T, Gray P C and Harry D I. Phil. Trans. Roy. Soc. , London, 1971, 270:467
- 42 Hardee H C, Conaldson A B and Lee D O. Combustion and Flame, 1972, 18:403
- 43 Hardee H C, Conaldson A B and Lee D O. Combustion and Flame, 1972, 19:331
- 44 Zaturka M B. Combustion Science and Technology, 1980, 23: 213
- 45 Tam K K J. Eng. Math. , 1987, 21: 129
- 46 Zaturka M B, Banks W H H. Combustion and Flame, 1990, 79: 220
- 47 秦承森,张同全. 用变分法估计热爆炸临界参数. 爆炸与冲击, 1992, 12(2): 106
- 48 秦承森. 长方体的热爆炸临界数估计. 爆炸与冲击, 1992, 12(4): 313
- 49 Parks J R. , J. Chem. Phys. , 1961, 34:46
- 50 Anderson C A, Zienkiewicz O C. Trans. ASME Ser. , 1974, C96:398
- 51 Simpson R B. SIAM J. Numer. Anal. , 1975, 12:439
- 52 Moore G J and Spence A. SIAM J. Numer. Anal. , 1980, 17:567
- 53 Seydel R. From Equilibrium to Chaos: Practical Bifurcation and Stability. Elsevier Science Publishing Co. , Inc. , 1988, 157~160
- 54 Roose D, Piessens R, Hlavacek V, Rompay P V. Combustion and Flame, 1984, 55:323
- 55 Greeway P and Spence A. Combustion and Flame, 1985, 62:141
- 56 Winters K H and Cliffe K A. Combustion and Flame, 1985, 62: 13
- 57 Zinn J, Rogers R N. J. Phys. Chem. , 1962, 66: 2646
- 58 楚士晋. 高能炸药热感度. 爆破器材, 1985, (3): 14~18
- 59 Jaeger D L. LA - 6949 - MS, 1978
- 60 Zinn J, Mader C J. J. Appl. Phys. , 1960, 31: 323
- 61 Schimts G T and Faubion B D. ODTX Test Program. MHSMP - 80 -



- 48, 1980
- 62 Catalno E, McGuire R R, Lee E L, Wrenn E, Ornelas D and Walton J. 6th International Symposium on Detonation. 1976, 214
- 63 Tarver C M, McGuire R R, Lee E L, Wrenn E W and Brein K R. 17th International Symposium on Combustion. 1987, 1407
- 64 Campbell A W, Flaugh H L, Popolato A and Ramsay J B. 7th International Symposium on Detonation. 1981, 119
- 65 Castille C, Bainville D, Reynier P and Belmas R. International 9th Symposium on Detonation. 1989, 1070
- 66 Jaeger D L. LA - 8332, 1980
- 67 Anderson O M, Pakulak J M. NWC - TP - 5629, 1976
- 68 Schimts G T and Faubion B D. MHSMP - 82 - 26, 1982
- 69 Kent R and Rat M. Propulsion Explosion and Pyrotechnics. 1982, (7):217
- 70 杜志明. 有限空间内化学放热系数的热点火[D]. 北京:北京理工大学, 1993
- 71 Zeldovich Ya B. J. Expt. Theor. Phys. USSR, 9, 1939
- 72 Seager R J. Proceedings of a Symposium on Large Scale Digital Calculating Machinery. Cambridge: Harvard University Press, 1948
- 73 Cook G B. Proc. Roy. Soc., London, 1958, A246:154
- 74 Hicks B L. J. Chem. Phys., 1954, 22:414
- 75 Merzhanov A G, Abromov V A. Thermal Explosion of Explosives and Propellants (A Review). Propellants and Explosives, 1981, 6:130~148
- 76 冯长根, 杜志明. 无限长圆柱可燃物质的点火判据. 中国科学技术协会学术年会论文集, 1988
- 77 Feng Changgen, Du Zhiming, Zeng Qingxuan. Some Recent Studies of the Thermal Explosion Theories. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar. Beijing, 1991
- 78 冯长根, 杜志明, 邢延平. 沉积状态工业粉尘的防火防爆与实验. 全国工业粉尘治理学术讨论会, 天津, 1990
- 79 Boddington T, Feng Changgen and Gray P C. Proc. Roy. Soc., Lon-



- don, 1983, A390: 265~281
- 80 Boddington T, Feng Changgen and Gray P C. Archioum Combustions, 1985, (5): 61~68
- 81 Lee L M and Schwarz A C. Shock Compaction of a Porous Pyrotechnic Material. Proceedings of the 7th International Pyrotechnics Seminar. 1980, 1:304
- 82 Sheffield S A and Schwarz A C. Shock Wave Response of Titanium Sub-hydride Potassium Perchlorate. Proceedings of the 8th International Pyrotechnics Seminar. 1982, 972~990
- 83 Lombard J M and Branka R, Roux M, Espagnacq A and Bernard M L. Shock Ignition Through Metallic Bulkhead of Various Pyrotechnic Compositions. Proceedings of the 8th International Pyrotechnics Seminar. 1982, 791~803
- 84 Sychev A I. Shock - Wave Ignition of Liquid - Gas Bubble Systems. Translated from Fizika Goreni Yai Vzryva, 1985, 21(2): 130~134
- 85 Hornig H C, Kury J W, Simpson R L, Helm F H and VonHolle W G. Shock Ignition of Pyrotechnic Heat Powders. Proceedings of the 11th International Pyrotechnics Seminar. 1986
- 86 Weirich L J. Shock Initiation Sensitivity of Damaged TPH1207c Composite Propellant. Sand - 89 - 2580c, DE90008509, 1990
- 87 Weirich L J. Shock Characterization of Nitrocellulose - based Gun Propellant. Sand - 91 - 1002c, DE91019057, 1991
- 88 Kenji Aoki, Kazuo Hara, Jinhua Peng and Tadao Yoshida. Shock Ignitability Test for Medium - Sensitive Pyrotechnic Compositions. Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar. 1992, 1:1~9
- 89 陈志明,沈季宁. 延期药的冲击波引燃. 爆破器材,1990,(2): 1~5
- 90 洪昌仪. 兵器工业高新技术. 北京: 兵器工业出版社,1994

第 2 章

- 1 奥齐克西 M N. 热传导. 北京: 高等教育出版社,1983, 7
- 2 冯长根. 热爆炸理论. 北京: 科学出版社,1988
- 3 Boddington T, Gray P C and Wake G C. Proc. Roy. Soc., London,



- 1977, A357:403
- 4 Boddington T, Gray P C and Robinson C. Proc. Roy. Soc., London, 1979, A368:441
- 5 Boddington T, Feng Changgen and Gray P C. Combustion and Flame, 1982, 48:303
- 6 Boddington T, Feng Changgen and Gray P C. Proc. Roy. Soc., London, 1983, A390:247
- 7 苏煜城,吴启光. 偏微分方程的数值解法. 北京:气象出版社,1989
- 8 俞昌铭. 热传导及其数值分析. 北京:清华大学出版社,1981, 420~431
- 9 李庆杨. 非线性方程组的数值解法. 1987, 123
- 10 Frank Kamenetskii D A. Zh. Fiz. Khim., 1939, 13:738~788
- 11 Kubicek M, Mark M. Appl. Math. Comput., 1979, 5:253
- 12 Kubicek M, Mark M. 分岔理论和耗散结构的计算方法. 北京:科学出版社,1990,56~59
- 13 Seydel R. Numer. Math., 1979, (33): 339
- 14 Bjorck Ake. 数值方法. 北京:高等教育出版社,1990: 317~321
- 15 李岳生,黄友谦. 数值逼近. 北京:人民教育出版社,1979:161
- 16 Frank Kamenetskii DA. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics. Princeton, U. P., 1955
- 17 Wake G C and Walker I K. New Zealand J. Sci., 1961, 7: 227
- 18 Gray P C and Lee P R. Oxidation and Combustion Reviews. 2, New York: Elsevier, 1967, 1
- 19 Boddington T, Gray P C and Harry D I. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1971, 270:467
- 20 Boddington T, Gray P C and Harry D I. Combustion and Flame, 1971, 17:263
- 21 Parks, J. R., J. Chem. Phys., 1961, 34:46
- 22 Zaturka M B. Combustion Science and Technology, 1980, 23: 213
- 23 Tam K K J. Eng. Math., 1987, 21: 129
- 24 Anderson C A, Zienkiewicz O C. Trans. ASME Ser., 1974, C96:398
- 25 Simpson R B. SIAM J. Numer. Anal., 1975, 12:439



- 26 Moore G J and Spence A. SIAM J. Numer. Anal. , 1980, 17:567
- 27 Seydel R. From Equilibrium to Chaos: Practical Bifurcation and Stability. Elsevier Science Publishing Co. , Inc. , 1988, 157~160
- 28 Roose D, Piessens R, Hlavacek V, Rompay P V. Combustion and Flame, 1984, 55:323
- 29 Hardee H C, Conaldson A B and Lee D O. Combustion and Flame, 1972, 19:331
- 30 秦承森. 长方体的热爆炸临界数估计. 爆炸与冲击, 1992, 12(4): 313

第 3 章

- 1 苏煜城, 吴启光. 偏微分方程的数值解法. 北京: 气象出版社, 1989
- 2 Frank Kamenetskii D A. Acta Physicochimica U. R. S. S. , 1945, 20: 729
- 3 Boddington T, Feng Changgen and Gray P C. Proc. Roy. Soc. , London, 1980, A373:287
- 4 Boddington T, Feng Changgen and Gray P C. Proc. Roy. Soc. , London, 1983, A385:289
- 5 Boddington T, Gray P C and Feng Changgen. J. Chem. Soc. , Faraday Trans. , 1983, 2(79):1299
- 6 冯长根. Generalized Thermal Explosion Theory: Criticality, Transition and Temperature - profile Evolution in Spontaneous Ignition [D]. UK: University of Leeds, 1983
- 7 Galwey A L and Jacobs P W M. J. Chem. Soc. , 1960, 12:5031
- 8 Roberson A J B. Trans. Faraday Soc. , 1949, 45:85
- 9 Rogers R N. Thermochemica Acta, 1975, 11:131~139
- 10 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京: 科学出版社, 1989
- 11 杜霞, 李灿波等. 用线性非线性结合法对炸药热分解反应动力学规律的研究. 中国兵工学会火工烟火学会学术交流会, 1992
- 12 Rice O K, Allen A O and Campbell H C. J. Amer. Chem. Soc. , 1935, 57:2212

第 4 章

- 1 Baytos J F. LA - 8034 - MS, 1979



- 2 McGuire R R and Tarver C N. 7th International Symposium on Detonation, 1981, 56
- 3 Roberson A J B. Trans. Faraday Soc., 1949, 45:85
- 4 Rogers R N. Thermochimica Acta, 1975, 11:131~139
- 5 Kimura J and Kubota N. Propellants and Explosives, 1980, 5:1
- 6 Hutchinson C D. 8th International Symposium on Detonation, 1985, 1105

第 5 章

- 1 冯长根,杜志明. 热爆炸理论的新进展. 中国兵工学会安全技术讨论会,无锡,1989
- 2 冯长根. 热爆炸理论. 北京:科学出版社,1988
- 3 Williams F A. 燃烧理论. 庄逢辰. 杨本濂译. 北京:科学出版社,1990
- 4 Moore C J. Heat Transfer across Surface in Contact. Thermal/Fluid Sci. Ctr. Res. Rep. 67-2 Dallas, Tex., 1967
- 5 Roberts R H. [D]. UK: University of Leeds, 1974
- 6 吉尔 C W. 常微分方程初值问题的数值解法. 费景高,刘德贵,高永春译. 北京:科学出版社,1978
- 7 Kubicek M and Hlavacek V. J. Comput. Phys., 1975, 17:79
- 8 Gustafson K E, Eaton B E. J. Appl. Math. Phys. 1982, 33:392
- 9 Boddington T, Feng Changgen, Du Zhiming, Bai Chunguang, Gray P C. Proc. Roc. Soc., London, 1988, A418:301~312
- 10 冯长根,杜志明,王永辉. 普适热传递条件下放热系统的临界表面温度梯度. 北京理工大学学报,1990,3: 8~15
- 11 郑孟菊,愈绕昌,张银亮. 炸药的性能及测试技术. 北京:兵器工业出版社,1990
- 12 Terry R G. 高能炸药性能数据手册. 周芬芬等译. LASL,1982
- 13 中国人民解放军总字 140 部队编译. 美军军炸药性能手册. 1964,8
- 14 Tadao Yoshida. Safety of Chemical Reagents. Beijing: Chemical Industry Press, 1989
- 15 胡荣祖,松全才,谢俊杰. 三硝基甲烷热分解过渡过热爆炸的研究. 爆炸与冲击,1987,7(3): 217~222



- 16 楚士晋. 炸药热分析. 北京: 科学出版社, 1994
- 17 Henkin H and McGill R. Ind. Eng. Chem., 1952, 44:1391
- 18 Zinn J, Rogers R N. J. Phys. Chem., 1962, 66: 2646
- 19 Myers L C. Henkin - Time - to - Explosion for TAB Part I. MHSMP - 77 - 18h, 1977
- 20 Pasmén H J. Symposium on Chemical Problem Connected with the Stability of Explosives. Stockholm, 1968, 11
- 21 Roberson A J B. Trans. Faraday Soc., 1949, 45:85
- 22 Rogers R N and Smith L C. Anal. Chem., 1967, 39:1024
- 23 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京: 科学出版社, 1989
- 24 兵器部 204 所编. 火炸药手册.
- 25 Bowes P C. Self - Heating: Evaluating and Controlling the Hazards. H. M. Stationary Office. London, 1984
- 26 Averson A E, Barzykin V V and Merzhanov A G. Inzh. - fiz. Zh., IX, 1965, (2)
- 27 贾祥瑞. 炸药热分解动力学参数的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1992
- 28 Fedoroff B T and Sheffield O E. Encyclopedia of Explosives and Related Items. PATR2700, 4, Picatinny Arsenal. Dover, NJ, 1969
- 29 杜志明. 有限空间内化学放热系数的热点火[D]. 北京: 北京理工大学, 1993
- 30 杜霞. 奥克托今的非限定型热爆炸研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1985
- 31 陈福梅. 火工品原理与设计. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 32 晋东. 黑火药. 北京: 国防工业出版社, 1975
- 33 安德列耶夫 K K. 炸药的热分解. 石秀发译. 北京: 国防工业出版社, 1979
- 34 南京理工大学数学教研室编. 数学物理方程与特殊函数. 北京: 人民出版社, 1979

第 6 章

- 1 杜志明. 有限空间内化学放热系数的热点火[D]. 北京: 北京理工大学



学,1993

- 2 Rogers R N. *Thermochimica Acta*, 1975, 11:131~139
- 3 Whelan D J, Speer R J and Read R W. *Thermochimica Acta*, 1984, 80: 149~163
- 4 李灿波. 线性法与非线性法相结合对炸药热分解动力学机理的研究 [D]. 北京:北京理工大学, 1994
- 5 奈弗 A H. 摄动方法. 王辅俊,徐钧涛,谢寿鑫译. 上海:上海科学技术出版社,1984
- 6 范戴克 M. 摄动方法及其在流体力学中的应用. 李家春译. 北京:科学出版社,1983
- 7 Zeng Qingxuan, Du Zhiming, Feng Changgen. Thermal Explosion and Time to Ignition in Uniform - Temperature System; Behavior at Points of Criticality. *Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar*. Beijing, 1991, 890
- 8 冯长根. 热爆炸理论. 北京:科学出版社,1988
- 9 Bowes P C. Self - Heating; Evaluating and Controlling the Hazards. H. M. Stationary Office. London, 1984

第 7 章

- 1 蔡瑞娇. 火工品设计原理. 北京:北京理工大学出版社,1999
- 2 Jones E. *Proc. Roy. Soc. London*, A198, 1949, 523
- 3 冯长根. 热点火理论. 长春:吉林科学出版社,1991
- 4 Altman D, Grant A F Jr. 4th International Symposium on Combustion. 1952, 17:159
- 5 Baer A D, Ryan N W. *AIAA J.*, 1965, 3(5)
- 6 Baer A D, Ryan N W. *Combustion and Flame*, 1970, 15:9
- 7 Mauger F. A. R. D. E. *Report(B)*, 1960, 9(60)
- 8 Zarko V, Khlevnoy S S. *Fiz. Goreniya Vzryva*, 1968, 4: 159
- 9 Rosenthal L A, Ayres J N, Goode C W and Kabik I. 5th Symposium on EED. AD720454, 1967,4~1
- 10 Davenport D E, Reynolds H. AD720455, 1967, 2~6
- 11 冯长根,杜志明,王永辉. 普适热传递条件下放热系统的临界表面温度



- 梯度. 北京理工大学学报, 1990, 3: 8~15
- 12 Averson A E, Barzykin V V and Merzhanov A G. Inzh. — fiz. ZH., IX, 1965, (2)
- 13 冯长根. Generalized Thermal Explosion Theory: Criticality, Transition and Temperature — profile Evolution in Spontaneous Ignition [D]. UK: University of Leeds, 1983
- 14 杜志明. 有限空间内化学放热系数的热点火[D]. 北京: 北京理工大学, 1993
- 15 杜志明, 曾庆轩, 冯长根. 热爆炸转变现象及转变条件的计算. 兵工学报, 1991, 2: 63~70
- 16 冯长根, 杜志明. 热爆炸理论的新进展, 中国兵工学会安全技术讨论会. 无锡, 1989
- 17 Du zhimung, Feng changgen. Ignition by an Electrically Heated Wire in Systems with Simultaneous Paralell Reactions; Its Crilicality and the Disappearance of Criticality (Transition), Proceedings of 17th International Pyrotechnics Seminar, Beijing, 1991

第 8 章

- 1 Yang Shuo, Ding Jing. The Origin and Developmen of Ancient Gunpowder. Proceedings of the 1st International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing, 1987, 142
- 2 冯家升. 火药的发明和西传. 上海: 华东人民出版社, 1954
- 3 Holman J P. 热传导. 洪永铭, 郑育能译. 台湾: 大行出版社印行, 1368 年
- 4 钟少异. 中国古代火药火器史研究. 北京: 中国社会科学出版社
- 5 Ding Jing. The Discovery of Gunpowder and Shock Wave in China. Proceedings of the 8th International Pyrotechnics Seminar. 1982, 515~534
- 6 丁 . 中国古代发明火药和发现冲击波的历史. 见: 中国古代火药火器史研究, 钟少异编. 北京: 中国社会科学出版社, 1995: 23~36
- 7 王靖君, 赫信鹏. 火炮概论. 北京: 兵器工业出版社, 1992
- 8 路德维希. 施蒂弗尔. 火炮发射技术. 杨保新, 袁亚雄译. 北京: 兵器工业出版社, 1992



- 9 周彦煌,王升晨. 实用两相流内弹道学. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 10 Alexander P H, Martison R H. Initiation of Pyrotechnic Mixtures by Shock. Proceedings of the 8th Symposium on Explosives and Pyrotechnics. Patent, 1974, 53-1~53-8
- 11 Sheffield S A and Schwarz A C. Shock Wave Response of Titanium Sub-hydride Potassium Perchlorate. Proceedings of the 8th International Pyrotechnics Seminar. 1982, 972~990
- 12 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
- 13 陈志明,沈季宁. 延期药的冲击波引燃. 爆破器材, 1990, (2): 1~5
- 14 王宁宇. 用于材料碰撞实验的一级轻气炮. 爆炸与冲击, 1993, 13(1): 90~96
- 15 王金贵. 一级轻气炮弹速和碰撞角的实验测量. 爆轰波与冲击波, 1991, (1): 24~30
- 16 王金贵. 二级轻气炮超高速弹丸驱动技术的研究. 技术总结报告, 1994. 6
- 17 Jones A H. Measurement of the Very - High - Pressure Properties of Materials Using a Light - Gas Gun. J. Appl. Phys., 1966, 37(2)
- 18 施尚春,陈攀森,黄跃. 高速弹丸的磁感应测速方法. 高压物理学报, 1991, 5(3): 205~214
- 19 王金贵. 冲击压缩性的高精度测量技术. 高压物理学报, 1995, 9(4): 289~295
- 20 Barker L M and Lollenbach R E. Shock - Wave Studies of PMMA, Fused Silica and Sapphire. J. Appl. Phys., 1970, 41(10): 4208
- 21 Barker L M and Lollenbach R E. Laser Interferometer. Proceedings of the 6th International Symposium on Detonation. 1976, 673
- 22 Amery B T, Wide Range Velocity Interferometer. Proceedings of 6th Symposium(International) on Detonation. 1976; 673
- 23 Barker L M. 用于高时间分辨速率测量的速度干涉仪. 杨凯旋译. 爆轰波与冲击波. 1989, (2): 18~35
- 24 王丽琼,冯长根,陈朗,韩长生. 火炮点火药的冲击波点火现象研究. 兵工学报. 1999, 20(4): 367~370
- 25 Feng Changgen, Wang Liqiong, Chen Lang et al. Experimental Study



on Shock Ignition of Black Powder. In: Theory and Practice of Energetic Materials, Edited by Feng Changgen, Ou Yuxiang and Zeng Qingxuan, Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1996, 253

第9章

- 1 Austing J L, Tulis A J. The shock Initiation of Covered Explosives and Pyrotechnic Charges by Flyer Plate Impact Across an Air Gap, I. Theory and Computations. Proceedings of the 14th International Pyrotechnics Seminar. 1989, 583
- 2 Austing J L, DiHu R J, Tulis A J, Frontbarger J W, Lonmann J W, Luoma J A, Rentfrow R W and Comeyne W. The Shock - Initiation of PBXN - 301 (XTX - 8003) by Impact of an Explosively - Driven Flyer Plate Across an Air Gap. Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar. 1992, 1:11~31
- 3 Austing J L, Barker D E. The Shock Initiation of Covered Explosives and Pyrotechnic Charges by Flyer Plate Impact Across an Air Gap, II. Results for Composition A4. Proceedings of the 15th International Pyrotechnics Seminar. 1990, 35~50
- 4 Austing J L, Tulis A J and Daley J E. The Critical Initiation Energies of Composition C4 and a Commercially - Available Sheet Explosives. Proceedings of the 16th International Pyrotechnics Seminar. 1991, 274~288
- 5 李疏芬. 含硼的固体燃料. 含能材料, 1995, 3(2): 1~8
- 6 冯长根. 热爆炸理论. 北京: 科学出版社, 1988
- 7 MIL - STD - 1316D, 1991
- 8 MIL - STD - 1901, 1992
- 9 孙同举, 沈瑞琪, 叶迎华, 黄寅生, 戴实之. 激光点燃烟火药过程的二次发火现象. 兵工学报(火化工分册), 1996, (1): 12~14
- 10 马晓青. 冲击动力学. 北京: 北京理工大学出版社, 1992
- 11 张守中. 爆炸与冲击动力学. 北京: 兵器工业出版社, 1993
- 12 乔纳斯 A. 朱卡斯(美). 碰撞动力学. 张志云, 丁世用, 魏传忠译. 北京: 兵器工业出版社, 1989
- 13 Walker E F and Wasley R J. Explosivestoffe, 1969, (1): 9, 引自(卫



- 玉章,1993)
- 14 Seay G E and Seely L B. J. Appl. Phys. , 1961, 32(8), 引自(卫玉章, 1993)
 - 15 Ramsay J B and Popolato A. 4th International Symposium on Detonation. 1965, 233, 引自(卫玉章,1993)
 - 16 Stresau R M and Kennedy J E. 6th International Symposium on Detonation. 1976, 引自(卫玉章,1993)
 - 17 Green L. la - 7408C, 1979, 10(6), 引自(卫玉章,1993)
 - 18 Moulard H. 7th International Symposium on Detonation. 1981, 182, 引自(卫玉章,1993)
 - 19 卫玉章. 非均匀炸药的冲击引爆综合判据. 见:爆轰论文集,孙承伟主编. 中国工程物理研究院流体物理研究所. 1993,1: 80
 - 20 Lindstrom I E. Planar Shock Initiation of Porous Tetryl. J. Appl. Phys. , 1970
 - 21 王翔,付秋卫. 一种锰铜压阻测量新方法. 高压物理学报,1996,10(2): 157~160
 - 22 王丽琼,冯长根,陈朗,韩长生. 火炮点火药的冲击波点火现象研究. 兵工学报. 1999, 20(4): 367~370
 - 23 Wang Liqiong, Feng Changgen, Hang Changsheng, Experimental study on Boron - potassium intnate initiated by shock, Journal of Propulsion and Power. 1998, 14(4): 416~420

第 10 章

- 1 Rhea AD. Laser Diode Ordnance Design, N93 - 20140/8/HDM,1993
- 2 Boucher C and Schulze N. Flight Demonstration of Laser Diode Initiated Ordnance. AIAA95 - 2982, 1995
- 3 Bahrain M, Fratta M and Boucher C. Laser Initiated Ordnance System Test and Integration for NRL's ARTS Program. 31th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. San Diego, CA, AIAA95 - 2979, 1995
- 4 马养武,陈钰清. 激光器件. 杭州: 浙江大学出版社, 1994
- 5 汤普森 G H B etc.. 半导体激光器件物理学. 周庆元,王清正,张文芳



- 译. 北京: 电子出版社, 1989
- 6 彭吉虎, 吴伯瑜. 光纤技术及应用. 北京: 北京理工大学出版社, 1995
 - 7 杨祥林, 张明德, 许大信. 光纤传输系统. 南京: 东南大学出版社, 1991
 - 8 Kramer D P. 火工烟火的激光点火. 王凯民译. 火工情报, 1996, (1)
 - 9 Roman Nils B M. Laser Ignition of Explosives and its Application in a Laser Diode Based Ignition System. Proceedings of the 16th International Pyrotechnics Seminar. 1990, 822~836
 - 10 Jungst R G, Dalas F J, Watkins R D and Kovaec L. Development of Diode Laser - Ignited Pyrotechnic and Explosive Components. Proceedings of the 15th International Pyrotechnics Seminar. 1990, 549~568
 - 11 Jungst R G, Dalas F J. Diode Laser Ignition of Explosive and Pyrotechnic Components. DE90012227/HDM, 1990
 - 12 严楠. 感度试验设计方法的若干研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1996
 - 13 Ewick D W, Beckma T M, Holy J A and Thorpe R. Ignition of HMX Using Low Energy Laser Diode. Proceedings of the 14th Symposium on Explosives and Pyrotechnics. Franklin Research Center Philadelphia PA, 1990, 2-1~1-17
 - 14 Ewick D W, Beckman T M. Ignition Testing of Low - Energy Laser Diode Ignited Components. DE 90009968/HDM, 1990
 - 15 Ewick D W. Finite Difference Model for Laser Diode Ignited Components. Proceedings of the 15th International Pyrotechnics Seminar. 1990, 277~295
 - 16 Callaghan J D, Tindol S. Laser Diode Ignition Characteristics of Zirconium Potassium Perchlorate(ZPP). N93 - 20145/7/HDM, 1993, 215~222
 - 17 蔡履中, 王成彦. 光学. 济南: 山东大学出版社, 1992
 - 18 Kramer D P, Beckman T N and Spangler E M. Development and Testing of Hermetic Laser - Ignited Energetic Components. AIAA/ASME/ASEE 20th Joint Propulsion Conference and Exhibit. Monterey, CA, 1993

第4章 炸药的二维热爆炸实验研究

本章主要以塑料黏结炸药聚黑-9105(JH-9105)和聚奥-9159(JO-9159)为对象,通过实验测定其圆柱形试样($\phi 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 、 $\phi 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 和 $\phi 30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$)裸露于热空气浴中(加热环境)的热爆炸临界温度、不同环境温度下的热爆炸延滞期以及中心处的温度历程,并研究它们的热爆炸特性。

JH-9105和JO-9159是两种分别以黑索今(RDX)和奥克托今(HMX)为基的塑料黏结炸药,它们具有良好的爆轰性能、热安定性和成型性。对这两种炸药在较大尺寸时的热爆炸特性进行研究,对于增强对危险品生产、储存和使用过程中的危险性认识具有十分重要的意义。另一方面,二维热爆炸问题的实验研究结果还可以用于对二维热爆炸理论结果的验证,与前两章内容结合起来,形成一个理论与实验相结合的研究体系。

4.1 实验原理和测试方法

如绪论中所述,热爆炸的发生是由于放热反应系统(对于炸药为热分解反应)在高温环境中发生热分解反应并放出热量;当散热条件不良的情况下会产生热量积累,温度升高;进而使放热反应加速,反应物温度进一步升高;如此循环,最终反应物温度升至点火温度导致“自动”点火。在反应物温度急剧升高的同时还可能伴有声响、光辐射或冒烟等现象。可见,反应物温度是反映系统热爆炸过程的最为直观的物理量,而且,从测试的角度来看,反应物温度的测定比其他有关信息(如反应物浓度、光辐射、声响等)的测定容易和方便得多。因此,人们一般都采用测温的方法进行测试。

温度的测试方法有很多种^[1],其中热电偶测温是一种简单、易



行、可靠的技术^[2],因而在许多领域得到了广泛的应用。就本章研究内容而言,使用热电偶测温技术也较为理想,只要在药柱的适当位置(如中心)安装一只热电偶,便可以获得连续测得的温度信息,如温度历程——药柱温度随时间的变化过程、热爆炸延滞期——到药柱温度出现急剧增加时所经历的时间以及热爆炸临界温度——药柱不会发生热爆炸的最高环境温度,热爆炸临界温度可用不会导致药柱温度出现急剧增加的最高环境温度或能够导致药柱温度出现急剧增加的最低环境温度或两者的平均值来表征。在实测过程中,使用升降法来调整环境温度,即如果在某一环境温度下测得的药柱温度出现了(没有出现)急剧增加的现象,那么,就将环境温度在此基础上降低(升高)一定的值,再在该环境温度下重复实验,如此进行下去便可测得热爆炸临界温度的大致范围。实验次数越多,测得的热爆炸临界温度的范围就越准确。

本实验所研究的 JH-9105 和 JO-9159 等高能炸药在常温下热分解反应极其缓慢,因此发生热爆炸的可能性极小。为了研究其热爆炸行为,实验须在高温环境中进行,为此需要人为地创造一个温度均匀分布的高温环境,且该环境温度可以任意调节,以适应研究不同环境温度下药柱热爆炸行为的需要。

4.2 实验仪器和试样的制备

1. 反应容器

反应容器为加热药柱提供一个温度均匀分布的高温环境和反应空间,其结构如图 4.1 所示。该装置的核心部分为内径为 80 mm、外径和深度为 100 mm 的空心圆柱体,其空心部分(放置药柱的空间)里的空气通过套在它外面的环形加热器可以被加热到设定的温度,从而形成一个中间区域温度均匀分布的热空气浴。

2. 精密温度控制仪

精密温度控制仪为 WJF-761 型控制仪。该仪器一方面可用



来控制环形加热器的升温速率,另一方面在空气浴被加热到预设的温度后又可将这一温度值自动控制在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

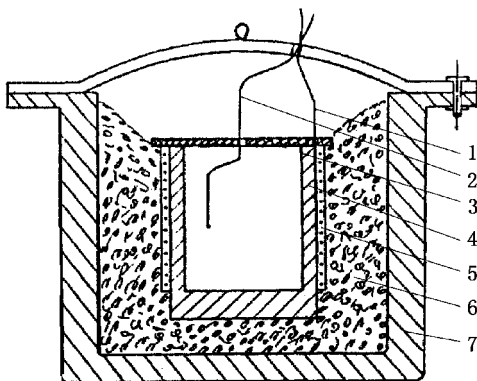


图 4.1 反应容器的结构图

1—控温热电偶;2—测温热电偶;3—石棉板;4—中空钢柱
5—环形加热器;6—石棉粉;7—防爆容器

3. 四通道台式电位差计

采用 XWTD-464 型电位差计记录药柱温度和环境温度随时间的变化过程。

4. 数字温度显示仪

采用 WS-1 型显示仪显示空气浴的温度值。

5. 热电偶

采用测温传感器测定药柱温度和环境温度,也可为精密温度控制仪传输控温信号。在本实验中,选用直径为 0.33 mm 的镍铬和镍硅(NiCr 和 NiSi)漆包线作为热电偶材料,将其一端在过饱和 NaCl 溶液中焊接成热电偶,并在恒温液体(硅油)中进行标定。标定结果表明,这种热电偶的热电势值 V 与所测温度值 T 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内,并满足如下关系

$$T = 10.468 + 23.202 V, \quad r = 0.9997$$



其中, r 为线性相关系数; V 为热电势, 单位 mV

6. 试样制备

本实验用药柱为三种尺寸: $\phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 和 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 。在制备药柱时, 先将 JH-9105 和 JO-9159 造型粉装入相应尺寸的模具中, 再把焊接好的热电偶从模具底座的中心孔($\phi 1 \text{ mm}$)插入造型粉内适当深度, 然后在 500 t 的油压机上压成药柱(压药温度为 90°C), 最后用 X 光从药柱的两个相互垂直的侧面拍照, 以确定热电偶的测温点在药柱中的确切位置。药柱密度通过使用排水法对在相同压制条件下压制成的不含热电偶的药柱进行测定得到。

4.3 实验程序

- ① 将药柱悬挂在中空钢柱的中央位置, 盖好石棉板和防爆盖;
- ② 将线路连接好(如图 4.2 所示);

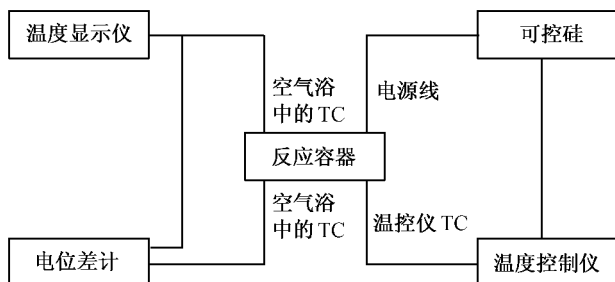


图 4.2 实验装置简图

TC—热电偶

- ③ 使用精密温度控制仪设定升温速率和环境温度;
- ④ 接通电源、打开电位差计, 加热的同时开始记录由药柱和



空气浴中热电偶产生的热电势信号；

⑤ 在空气浴的温度稳定后,通过数字温度显示仪读出环境温度的值；

⑥ 对电位差计绘制出来的曲线进行实时观察,当认定药柱已发生热爆炸或已完全分解时即可切断电源,关闭仪器,并对记录曲线进行分析、处理。

4.4 实验结果及讨论

一、温度历程

实验测得在不同的恒定环境温度下 $\phi 30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的 JH-9105 药柱和 $\phi 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的 JO-9159 药柱中心处的温度随时间的变化过程如图 4.3 和图 4.4 所示。

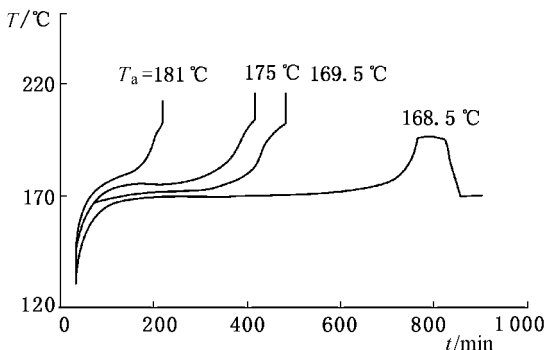


图 4.3 JH-9105 药柱中心处的温度历程($\phi 30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$)

从图 4.3 和图 4.4 可以看出,药柱的系统温度达到环境温度后随时间的变化趋势可分为两个阶段。在第一阶段,药柱的温度随着时间呈升高趋势,各点温升速率基本相等,这一阶段称为诱导期;进入第二阶段后,药柱热产生速率大于散热速率,药柱温度瞬



间上升而发生热爆炸,这一阶段称为加速期。对某种尺寸相同的炸药来讲,不同环境温度下,加速期的变化不大,但诱导期的变化特别明显。环境温度越低,诱导期越长,这种情况下药柱的热爆炸延滞期主要取决于诱导期的长短。

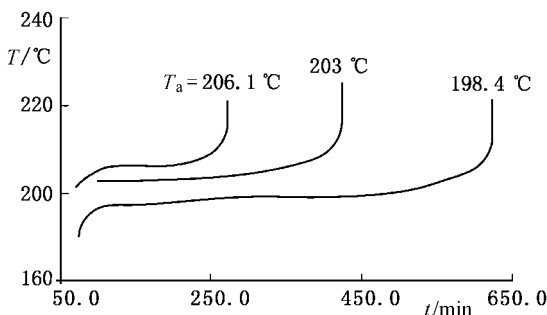


图 4.4 JO-9159 药柱中心处的温度历程($\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)

JH-9105 和 JO-9159 药柱中心处的温度历程在加速期有所不同。就 JO-9159 药柱来看,温度和温升速率到热爆炸发生时一直是持续增加的。而对于 JH-9105 药柱来说,温度和温升速率在加速期的开始段也是持续增加的,但在一定时间后,会因环境温度的不同出现两种情形,即在环境温度不是太低(对于 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的药柱 $T_a \geq 169.5 \text{ }^\circ\text{C}$)的情况下,温升速率虽然减小,但温度仍在不断升高,最终还是导致热爆炸的发生;在环境温度较低(对于 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的药柱 $T_a \leq 168.5 \text{ }^\circ\text{C}$)的情况下,温度不再升高且缓慢下降;待药柱全部反应完,系统温度降至环境温度。

实测到的药柱中心处温度随时间的变化趋势与第 3 章中得到的理论计算结果是一致的。

二、热爆炸临界温度及热爆炸延滞期

实验测定了 3 种尺寸的 JH-9105 和 JO-9159 药柱在不同温度的环境(空气浴)下中心处的温度历程,由此得到药柱的热爆



炸临界温度及在不同环境温度下的热爆炸延滞期,结果见表 4.1 和表 4.2。表中的升温时间 t_q 表示药柱从室温被加热到环境温度所需要的时间,临界温度 T_{cr} 的上下限值分别为能够导致药柱发生热爆炸和不能够导致药柱发生热爆炸的环境温度。

表 4.1 JH-9105 药柱的热爆炸临界温度及热爆炸延滞期

药柱尺寸/ (mm×mm)	环境温度 $T_a/^\circ\text{C}$	升温时间 t_q/min	热爆炸延 滞期 $t_{\text{ign}}/\text{min}$	现 象	临界温度 $T_{cr}/^\circ\text{C}$
$\phi 10 \times 20$	198.5	74	—	升温过程中已分解	198.5~202.0
	182.6	68	—	看不出分解	
	191.2	80	—	热分解	
	202.0	55	55	热爆炸	
	193.5	50	—	热分解	
	197.5	—	—	升温过程中已分解	
$\phi 20 \times 30$	184.9	110	133	热爆炸	184.6~184.9
	183.8	63	—	热分解	
	188.1	68	70	热爆炸	
	193.7	—	—	升温过程中已爆炸	
	184.6	90	—	热分解	
$\phi 30 \times 40$	181.0	60	153	热爆炸	168.5~169.5
	169.5	65	515	热爆炸	
	175.0	68	347	热爆炸	
	168.5	73	870	热分解	

表 4.2 JO-9159 药柱的热爆炸临界温度及热爆炸延滞期

药柱尺寸/ (mm×mm)	环境温度 $T_a/^\circ\text{C}$	升温时间 t_q/min	热爆炸延 滞期 $t_{\text{ign}}/\text{min}$	现 象	临界温度 $T_{cr}/^\circ\text{C}$
$\phi 10 \times 20$	198.4	85	>800	升温过程中已分解	203.6~215.0
	203.6	77	>800	看不出分解	
	220.0	57	61	看不出分解	
	215.0	81	162	热爆炸	



续表

药柱尺寸/ (mm×mm)	环境温度 $T_a/^\circ\text{C}$	升温时间 t_q/min	热爆炸延 滞期 $t_{\text{ign}}/\text{min}$	现 象	临界温度 $T_{\text{cr}}/^\circ\text{C}$
$\phi 20 \times 30$	209.0	85	120	热爆炸	196.4~197.4
	206.1	83	200	热爆炸	
	203.0	82	345	热爆炸	
	198.4	86	548	热爆炸	
	196.4		>800	看不出分解	
$\phi 30 \times 40$	191.6	82	>800	看不出分解	191.6~194.2
	200.7	85	357	热爆炸	
	203.0	80	258	热爆炸	
	196.2	78	460	热爆炸	
	187.4	76	>1 200	看不出分解	
	194.2	79	645	热爆炸	

由表 4.1 和表 4.2 可以看出,相同尺寸的药柱,JO-9159 热爆炸临界温度,比 JH-9105 的高,这表明 JO-9159 的热安定性比 JH-9105 的热安定性好;对于同一尺寸的同一种炸药,在环境温度略高于药柱热爆炸临界温度的情况下,即在边缘超临界区域,环境温度的大小对药柱的热爆炸延滞期的影响特别明显。对于 JO-9159 药柱,只要环境温度低于炸药的热爆炸临界温度,就不会发生导致药柱内部出现热积累而发生明显热分解反应的现象;对于 JH-9105 药柱,在环境温度比药柱热爆炸临界温度低得不是很多的情况下,会发生导致药柱内部出现较为明显的热分解反应,但还不足以在药柱全部分解完之前引起热爆炸的发生。结合图 4.3 和图 4.4,JO-9159 药柱的热分解反应更接近于“零级反应”的假设。

三、热爆炸临界温度的实测值与计算值的比较

JH-9105 和 JO-9159 是两种分别以 RDX 和 HMX 为基的



塑料黏结炸药,其中 RDX 和 HMX 的质量分数分别为 95.5% 和 95%。这两种炸药的物理、化学及热参数(在热爆炸临界温度的理论计算中用到的参数)见表 4.3,其中导热系数的数据为实测值,表观活化能、指前因子和分解热的数据以 RDX 和 HMX 为准^[3~6]。

表 4.3 JH-9105 和 JO-9159 的物化参数

炸 药	表观活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	指前因子 A/s^{-1}	分解热 $Q/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	导热系数 $k/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
JH-9105	198	1.01×10^{18}	1 900	0.231
JO-9159	221	5×10^{19}	2 090	0.369

首先使用求解满足 Thomas 边界条件、有限长圆柱放热反应系统的热爆炸判据的数值方法,求出药柱长径比分别取 2:1、3:2、4:3 时对应的热爆炸判据。这时应知道量纲为 1 的活化能 ϵ 和 Biot 数 Bi 的大小。就 JH-9105 和 JO-9159 来说, ϵ 的值约为 0.02,但 Bi 的值很难确定。因为 $Bi = \chi_{\alpha_0}/k$,其中表面换热系数 χ 的大小与实验条件(如空气的对流情况、环境温度、炸药的性质、药柱尺寸和表面状况等)紧密相关,既无法通过实验测得,也无法从理论上算出。鉴于这种情况,计算时 Bi 的值只能在某一个范围内来取值,当 Bi 分别取 1、5、7.5、10、10 000 时算得的 δ_{cr} 见表 4.4。

表 4.4 药柱在不同 Bi 下的热爆炸判据

$\delta_{\text{cr}} \backslash Bi$ 长径比	1	5	7.5	10	10 000
2:1	0.689	1.570	1.744	1.844	2.206
3:2	0.742	1.690	1.873	1.980	2.365
4:3	0.772	1.764	1.953	2.063	2.466

由于热爆炸临界温度 T_{cr} 与 δ_{cr} 满足关系

$$\delta_{\text{cr}} = \frac{a_0^2 \sigma QEA \exp(-E/RT_{\text{cr}})}{kTRT_{\text{cr}}^2} \quad (4.1)$$

有了 δ_{cr} ,则 3 种尺寸的 JH-9105 和 JO-9159 药柱的热爆炸临界



温度便可通过解上述方程得到,其结果见表 4.5 和表 4.6。在求解 T_{cr} 时, E 、 A 、 Q 、 k 均为已知(见表 4.3),密度 σ 取实测值(见表 4.7)。

表 4.5 和表 4.6 所列的数据表明,理论计算得到的药柱的热爆炸临界温度在 $Bi \geq 5$ 时与 Bi 的大小关系不大,当 Bi 分别取 5 和 10 000 时,对应的热爆炸临界温度仅相差 3°C 左右;当 $Bi \geq 5$ 时,药柱热爆炸临界温度的计算值与实测值吻合得较好,但比较起来,JO-9159 药柱吻合得更好,这再次说明 JO-9159 药柱的热分解反应更接近于“零级反应”。此结果为预测裸露于空气中的大尺寸药柱的热爆炸临界温度提供了一条思路,即可使用炸药的物理、化学及热参数,并取 Bi 为 5,从理论上估算出药柱的热爆炸临界温度。

表 4.5 JH-9105 药柱的热爆炸临界温度

T_{cr} / Bi 尺寸/(mm×mm)	1	5	7.5	10	10 000	
$\phi 10 \times 20$	453.6	461.1	462.1	462.6	464.3	470.5~475.0
$\phi 20 \times 30$	442.5	449.6	450.6	451.0	452.6	457.6~457.9
$\phi 30 \times 40$	435.9	442.9	443.8	444.2	445.8	441.5~442.5
备注	计算值					实测值

表 4.6 JO-9159 药柱的热爆炸临界温度

T_{cr} / Bi 尺寸/(mm×mm)	1	5	7.5	10	10 000	
$\phi 10 \times 20$	473.6	480.9	481.8	482.3	484.0	476.6~488.0
$\phi 20 \times 30$	462.8	469.8	470.6	471.1	472.7	469.4~471.4
$\phi 30 \times 40$	456.4	463.1	464.1	464.5	466.0	464.6~467.2
备注	计算值					实测值



表 4.7 药柱的密度

$\sigma / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 尺寸 / (mm × mm) 炸药	$\phi 10 \times 20$	$\phi 20 \times 30$	$\phi 30 \times 40$
JH-9105	1 818	1 743	1 757
JO-9159	1 960	1 864	1 860

4.5 小 结

本章实验测定了聚黑-9105 和聚奥-9159 两种塑料黏结炸药的圆柱形试样($\phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 和 $\phi 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$)裸露在热空气浴中的热爆炸临界温度及在不同环境温度下的热爆炸延滞期和中心处的温度历程,研究了它们的热爆炸特性。实测结果表明,聚奥-9159 的热安定性比聚黑-9105 的热安定性要好,且聚奥-9159 的热分解反应接近于“零级反应”。实测的药柱热爆炸临界温度与计算值吻合得较好,实测的药柱中心处温度随时间的变化趋势与理论计算结果基本一致。对于同一炸药来说,在相同的环境温度下,随着药柱的尺寸的增大,体系的临界温度下降,热爆炸延滞期缩短,说明尺寸越大,炸药的热安全性越下降。

第5章 高温环境点火

在热自燃理论中,通常假定化学放热系统处在恒定温度的环境中,这个环境温度记为 T_{∞} ,它只具有常温(室温或大气温度)的量值。化学放热系统在开始时系统内各点的温度都等于 T_{∞} 。随着化学反应的进行,内部温度超过环境温度 T_{∞} ,尤其以最不利于散热的反应系统的几何中心为甚,系统的周围环境只起着耗散放热系统热量的作用。若放热反应的热产生速率超过系统通过其表面散失于环境中的热散失速率,则会导致热自燃或热爆炸的产生。

如果系统周围的环境温度开始就很高(远高于室温或大气温度),这个高于常温 T_{∞} 的环境温度记为 T_a 。若化学系统起始时处于室温 T_{∞} 下,环境温度为 T_a 的环境首先就变成了一个加热源,向系统提供热量,提供的热量会激发系统内部的化学放热反应,将这种问题称为高温环境点火。从本质上讲,这类系统点火与否仍与系统的热是否平衡有关,但这与经典热自燃问题已有所不同。在实践中,常见的化学放热系统的表面热环境有两种。一种是固体热介质,如装填有各种火、炸药的弹头在发射时金属弹壳会具有很高的温度,在满足一定的条件时,会导致膛炸事故的发生。深井石油射孔弹在地层以下几百米处,其弹壳也会具有很高的温度且弹体需耐热数小时。另一种热环境是热气流,最常见的有实验室中的热分析实验,样品池没有密封时,试样表面受到热气流的作用。炸药在干燥箱中的情形也属于这种情况。

在高温环境点火问题中,环境温度 T_a 是点火成功与否的关键因素之一。当 T_a 较低时,化学放热系统吸收一定的热量后逐步达到并超过环境温度,然后热流流动的方向发生变化,并向外散热,最终整个系统会与环境达成热平衡。若 T_a 具有更高的量值时,则热流转变方向后化学系统向环境散失的热量已不足以与反



应产生的热量相平衡,系统温度不断升高,经过一段时间后,系统到达发火点发生热点火。然而,与热自燃不同的是,热自燃的点火点一般发生在系统的几何中心处,而热点火的点火点有可能发生在系统中心,也有可能在中心与外表面之间某一位置处。而且 T_a 越高,点火点越向外移动。若温度 T_a 很高,则点火位置发生在系统的表面附近。此时,系统中心的温度还很低,可能远没有达到 T_a 的量值。

通过上面的分析可以看出,对于确定的化学放热系统,临界环境温度具有特别重要的意义,它是放热系统能否点火的直接判据。此外,一定环境温度下对应的点火延滞期,在实践中也有重要意义。本章主要讨论临界环境温度。

5.1 高温环境点火的基本模型

高温环境点火的基本方程可用能量守恒方程表示,即

$$\sigma c_V \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Q \sigma A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.1.1)$$

上式中 σ 、 c_V 、 T 、 t 、 k 、 Q 、 A 、 E 、 R 分别表示密度、比定容热容、温度、时间、导热系数、反应热、指前因子、表观活化能和气体常数。 ∇^2 为拉普拉斯算符,对于 A 类形状而言有

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

其中 j 是几何因子, $j=0$ 、 1 、 2 分别表示无限大平板、无限长圆柱和球。这三种形状被称为 A 类形状。

式(5.1.1)与热爆炸基本方程相同,它必须满足热爆炸理论中对研究对象所作的基本假定^[1],即

- ① 在所研究的区域内发生的化学反应是一步完成的;
- ② 反应区域内热的传递仅由导热引起。反应物质无运动,因此没有对流传热;



③ 反应物及反应产物以相同的聚集状态存在,即反应过程中不发生任何相变;

④ 所考虑的区域边界对物质不渗透,边界处的热交换遵循牛顿冷却定律;

⑤ 物质的物理参数(导热系数、比定容热容、密度)、化学特性(表观活化能、指前因子、反应热)及反应条件(压力、环境温度、反应区域的形状和尺寸、辐射系数)在反应过程中保持不变。

同时,本章讨论中忽略反应物消耗的影响^[2]。

为研究方便,采用量纲为 1 的量来表示,这样式(5.1.1)就可简化成如下形式

$$\delta \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{j}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \delta \exp \frac{\theta}{1 + \epsilon \theta} \quad (5.1.2)$$

其中量纲为 1 的量定义如下

$$\theta = (T - T_a) / (RT_a^2 / E)$$

$$\rho = r / a_0$$

$$\epsilon = RT_a / E$$

$$\tau = t / t_{ad}$$

而

$$t_{ad} = \sigma_v RT_a^2 / QE \sigma A \exp(-E / RT_a)$$

$$\delta = a_0^2 QE \sigma A \exp(-E / RT_a) / k RT_a^2$$

式中, θ 、 ρ 、 ϵ 、 τ 、 δ 分别表示量纲为 1 的温度、量纲为 1 的坐标、量纲为 1 的活化能、量纲为 1 的时间及 Frank - Kamenetaki 参数; t_{ad} 表示绝热起爆延滞期; a_0 表示反应物的特征尺度。对于无限大平板, a_0 指半厚; 对于圆柱和球, 则指半径。

5.2 边界条件讨论

在本章所讨论的热点火问题中, 放热系统外表面均匀受热, 在其对称中心位置(如平板对称面、圆柱轴线、球中心)处的温度梯度



为零,即

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, r = 0 \quad (5.2.1)$$

或

$$\frac{\partial \rho}{\partial \theta} = 0, \rho = 0 \quad (5.2.2)$$

而在外表面处,对于环境为热空气的情况,通常采用 Thomas 边界条件

$$k \frac{\partial T}{\partial r} - \chi(T - T_a) = 0, \quad r = a_0 \quad (5.2.3a)$$

或

$$\frac{\partial \theta}{\partial \rho} + Bi\theta = 0, \quad \rho = 1 \quad (5.2.4a)$$

式中, χ 表示表面传热系数, Bi 是传热学中的 Biot 数^[3]。环境介质为固体介质,则系统外表面处的边界条件为

$$k \frac{\partial T}{\partial r} + (T - T_a)/R_s = 0, \quad r = a_0 \quad (5.2.3b)$$

其中, R_s 表示热阻, R_s 与放热系统本身的状况(如密度、粒度、硬度等)、固体加热介质的状况(表面粗糙程度、硬度、导热系数等)以及两者之间的接触状况(接触压力、实际接触面积、接触面之间空气隙厚度等)即传热系数和传热面积有密切的关系。除此之外,理论和实验都表明,界面处的接触热阻还与热流的方向有关^[4]。当加热介质为钢、铝等金属时,由含能材料构成的放热系统在吸热阶段,界面处具有很大的热阻;而散热阶段则相反,热阻较小,可以近似认为含能材料向导热系数大好几个数量级的金属介质散热时,系统外表面热量会迅速导出,从而使紧密与介质接触的一层具有环境温度的量值。

式(5.2.3b)采用量纲为 1 的形式可表示为

$$\frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \alpha\theta = 0, \quad \rho = 1 \quad (5.2.4b)$$



其中, α 表示内、外热阻之比, 本书将其称为量纲为 1 的热阻。 α 随热流方向的不同有不同的数值。

通常, 化学放热系统在时间为零时, 内部温度与室外温度 (或大气温度 T_{∞}) 相同, 初始条件为

$$T = T_{\infty}, t = 0 \quad (5.2.5)$$

或

$$\theta = \theta_{\infty}, t = 0 \quad (5.2.6)$$

本章中希望求临界环境温度 $T_{a,cr}$, 所以只要考虑定态条件 $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ (或 $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$) 即可。在对量纲为 1 的热阻 α 取值时考虑散热阶段的情况。

5.3 定态热点火方程的特征及临界性

将量纲为 1 的定态热点火方程

$$\nabla^2 \theta + \delta \exp[\theta/(1 + \epsilon \theta)] = 0, 0 \leq \rho \leq 1 \quad (5.3.1)$$

及边界条件式 (5.2.2) 和式 (5.2.4) 联立, 用数值积分方法, 将这一边值问题的解表示在图 5.1 中, 该图称为热点火定态图。

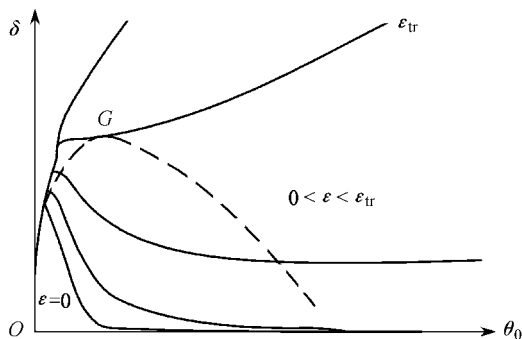


图 5.1 热点火定态图



图 5.1 中横坐标 θ_0 表示系统的量纲为 1 的中心温度,纵坐标 δ 表示 Frank - Kamenetskii 参数,图中每一条曲线对应于一个不同的量纲为 1 的活化能 ϵ 。当 $\epsilon=0$ 时,曲线只有一个极大值点;当 ϵ 超过某一个值 ϵ_{tr} 时,曲线连续变化,而不存在极值点;当 $0<\epsilon<\epsilon_{tr}$ 时,曲线既有极大值点,同时又有极小值点,每一个 δ 值将对应 3 个 θ_0 的值。各曲线的极大值点为临界点火点,而极小值点为临界熄火点,极值点连线(图中虚线)为临界曲线。这里 ϵ_{tr} 是 ϵ 的转变值。

对于任意一个小于 ϵ_{tr} 的 ϵ 值,若 δ 超过其极大值 δ_{cr} ,不存在定态解,此时热点火不可避免,而 $\delta<\delta_{cr}$,则点火不能发生,因此 δ_{cr} 又称为临界点火判据。显然,准确计算 δ_{cr} 对判断实际系统能否点火具有重要意义。从图 5.1 中还可看出,当 $\epsilon=\epsilon_{tr}$ 时,曲线上的极大值点与极小值点合二为一而成为拐点 G , G 点也是临界曲线的最高点,超过这一点,临界性将消失,热点火性质也就不存在了,这一点称为点火转变点。所以 ϵ_{tr} 称为量纲为 1 的活化能 ϵ 的转变值。

下面,寻找表达临界性的条件、临界性消失(称为转变性)的条件以及临界参数和转变参数的计算方法。

设有 n 个定态方程组成的方程组

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n; z_1, z_2, \dots, z_m) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.3.2)$$

其中, $x_j (j=1, 2, \dots, n)$ 是状态变量(例如热点火方程中的温度 T), $z_s (s=1, 2, \dots, m)$ 是约束参量(例如热点火方程中的点火判据 δ 、量纲为 1 的活化能 ϵ 等)。 f_i 表示某种函数关系。当各约束参数 z_s 都有确定值时,方程组(5.3.2)才有确定解。

将方程组(5.3.2)两边微分后得

$$df_i = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j} dx_j + \sum_{s=1}^m \frac{\partial f_i}{\partial z_s} dz_s \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.3.3)$$

若只让一个约束参量变化(记为 z_p)而固定其余约束参量,即 $dz_s=0 (s \neq p)$ 。这样,方程组(5.3.3)变成



$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j} dx_j + \frac{\partial f_i}{\partial z_p} dz_p = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (5.3.4)$$

式(5.3.4)是关于 dx_j 的 n 维线性方程组,根据克莱姆法则

$$dx_j = \frac{f_p^i}{f} dz_p \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (5.3.5)$$

其中, f 表示方程组(5.3.4)的 n 阶系数行列式

$$f = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \quad (5.3.6)$$

将行列式 f 的第 j 列换成列向量 $\left\{ \frac{\partial f_i}{\partial z_p} \right\}$, 就得到了 f_p^i 的表达式。

式(5.3.5)改写成

$$\left. \frac{dz_p}{dx_j} \right|_{z_s, s \neq p} = -\frac{f}{f_p^i} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (5.3.7)$$

式(5.3.7)为约束参量 z_p 随任意状态变量 x_j 变化的关系(其余约束参量固定)。

Roberts^[5]对定态临界性进行过探讨,认为定态临界性的本质是:在临界点处,某一约束参量对应于任意状态变量将取得极值。显然,方程组(5.3.2)的临界条件可写为

$$\left. \frac{dz_p}{dx_j} \right|_{z_s, s \neq p} = 0 \quad (5.3.8)$$

由于 p 和 j 是任意选取的,故临界性与 p 和 j 的选取无关,它反映的是定态系统本身的内在本质。结合式(5.3.7),可知临界条件还可利用行列式表达为



$$f = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.3.9)$$

同时要求

$$f_p^i \neq 0 \quad (5.3.10)$$

式(5.3.9)是一个非常一般的表达式,当 n 和 m 都很大时,仍然具有极其简明的形式,使用起来非常方便。

将方程组(5.3.2)与(5.3.9)联立,就可得到求解定态方程组(5.3.2)临界值的方程组(共 $n+1$ 个方程)。

$$\begin{cases} f_i(x_1, x_2, \cdots, x_n; z_1, z_2, \cdots, z_m) = 0 \\ i = 1, 2, \cdots, n \end{cases} \quad (5.3.11)$$

$$\begin{cases} f(x_1, x_2, \cdots, x_n; z_1, z_2, \cdots, z_m) = 0 \end{cases} \quad (5.3.12)$$

为了寻求转变条件,式(5.3.12)微分得

$$df = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j + \sum_{s=1}^m \frac{\partial f}{\partial z_s} dz_s = 0 \quad (5.3.13)$$

根据克莱姆法则,式(5.3.3)解得

$$dx_j = -f^{-1} \sum_{s=1}^m f_s^i dz_s \quad j = 1, 2, \cdots, n \quad (5.3.14)$$

其中 f^{-1} 表示行列式 f 值的倒数。代入式(5.3.13)中整理可得

$$\sum_{s=1}^m \Delta_s dz_s = 0 \quad (5.3.15)$$

其中 $\{\Delta_s\}$ 是临界表面上与所有 dz_s 都正交的 m 维向量,其第 p 个分量 Δ_p 可用 $(n+1)$ 阶行列式表示



$$\Delta_p = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial z_p} & \frac{\partial f}{\partial x_1} & \frac{\partial f}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_1}{\partial z_p} & \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial z_p} & \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial z_p} & \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \quad (5.3.16)$$

在临界表面上,若只允许两个约束参量 z_p 和 z_q (p, q 任取且 $p \neq q$) 变化而固定其余 $(m-2)$ 个参量,式(5.3.15)变为

$$\left. \frac{dz_q}{dz_p} \right|_{z_s, s \neq p \neq q} = - \frac{\Delta_p}{\Delta_q} \quad (5.3.17)$$

转变点则对应于 z_q 相对于 z_p 取得极值的点。在热点火方程式(5.3.1)中,则是 ϵ 相应于 δ 的临界值 δ_{cr} 取得极值。因此,转变条件记为

$$\left. \frac{dz_q}{dz_p} \right|_{z_s, s \neq p \neq q} = 0 \quad (5.3.18)$$

或用行列式表示为

$$\Delta_p = 0 \quad (5.3.19)$$

式(5.3.2)、式(5.3.9)和式(5.3.19)联立,可求得定态方程组的转变值。

5.4 求解热点火方程临界点和转变点的方法

热点火方程式(5.1.2)是抛物线型二阶非线性常微分方程,在极值点附近方程的解是不稳定的,用一般的数值方法求其临界点和转变点很困难^[6]。为此,本章采用一种特殊的求解方法——打靶法来求解临界参数和转变参数^[7]。用这种方法可以把边值问题转化成初值问题,通过迭代法求解。下面结合热点火方程,把定态



方程组临界条件式(5.3.9)和转换变条件式(5.3.19)应用到本章的具体问题中来,与打靶法相结合,导出热点火问题的临界条件和转变条件,并构成一种完整的迭代格式。

热点火方程的一般形式如下

$$y'' = f(x, y, y', \delta, \epsilon), \quad x_0 \leq x \leq x_1 \quad (5.4.1)$$

边界条件为

$$\alpha_0 y(x_0) + \beta_0 y'(x_0) = \gamma_0, \quad x = x_0 \quad (5.4.2)$$

$$\alpha_1 y(x_1) + \beta_1 y'(x_1) = \gamma_1, \quad x = x_1 \quad (5.4.3)$$

上述各式中, y' 和 y'' 分别表示 y 对 x 的一阶和二阶导数, $x_0 \leq x \leq x_1$ 。 δ, ϵ 是系统的约束参数。 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha_1, \beta_1$ 和 γ_1 分别表示确定的常数系数。

令 $y(x_0) = \eta$, 当 $\beta_0 \neq 0$ 时, 由式(5.4.2)得

$$y'(x_0) = (\gamma_0 - \alpha_0 \eta) / \beta_0$$

这样就把原来的边值问题转化为初值问题。从 $x = x_0$ 积分到 $x = x_1$, 若初值 η 选得合适, 式(5.4.3)将得到满足, 即有

$$F_1(\eta, \delta, \epsilon) = \alpha_1 y(\eta, \delta, \epsilon) + \beta_1 y'(\eta, \delta, \epsilon) - \gamma_1 = 0, \quad x = x_1 \quad (5.4.4)$$

式(5.4.4)暗示函数 y 受三个量 η, δ 和 ϵ 的制约, 同时也暗示了状态变量 η 与两个约束参量 δ 和 ϵ 之间的隐函数关系。由定态图 5.1 可知, 临界点就是在 ϵ 固定时 δ 相对于 η 取得极大值的点, 根据定态临界行列式(5.3.9), 其临界条件具有极其简单的形式

$$F_2(\eta, \delta, \epsilon) = \frac{\partial F_1}{\partial \delta} = 0 \quad (5.4.5a)$$

且要求

$$\frac{\partial F_1}{\partial \delta} \neq 0 \quad (5.4.5b)$$

这样得到的临界条件式(5.4.5a)比文献[2]中根据定态分析直接得到的临界关系式 $d\delta/d\eta = 0$ 使用方便。将定态方程组的转变条件式(5.3.19)应用到热点火中来, 得



$$\Delta_{\delta} = - \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \delta} & \frac{\partial F_1}{\partial \eta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \delta} & \frac{\partial F_2}{\partial \eta} \end{vmatrix} = 0$$

即

$$\frac{\partial F_2}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \delta} - \frac{\partial F_1}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \delta} = 0$$

式(5.4.5b)代入上式,得出极为简洁的转变条件表达式为

$$F_3(\eta, \delta, \epsilon) = \frac{\partial F_2}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 F_1}{\partial \eta^2} = 0 \quad (5.4.6)$$

这比文献[8]中给出的条件

$$F_3(\eta, \delta, \epsilon) = \frac{\partial F_1}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial^2 F_1}{\partial \eta \partial \delta} - \frac{\partial F_1}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial^2 F_1}{\partial \eta^2} - \frac{\partial \delta}{\partial \eta} \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial \delta \partial \eta} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \delta} - \frac{\partial F_1}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial^2 F_1}{\partial \eta^2} \right) = 0$$

得到了极大简化,同时也使实际计算时需要建立的微分方程数目从32个减少到20个。

现在,式(5.4.4)和式(5.4.5)联立,即可得到 η 和 δ 的临界值,此时 ϵ 为常数。式(5.4.4)、式(5.4.5)和式(5.4.6)联立可求得转变值。文中选用 Newton-Raphson 迭代法求解联立方程组,其迭代格式如下^[2]:

对于临界点

$$\begin{bmatrix} \delta^{k+1} \\ \eta^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta^k \\ \eta^k \end{bmatrix} - \Gamma_F^{-1}(\delta_k, \eta_k) F(\delta_k, \eta_k) \quad (5.4.7)$$

式中, k 表示迭代次数, F 和 Γ_F 的定义分别为

$$F = (F_1, F_2)^T$$

$$\Gamma_F = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \delta} & \frac{\partial F_1}{\partial \eta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \delta} & \frac{\partial F_2}{\partial \eta} \end{bmatrix} \quad (5.4.8)$$

转变点



$$\begin{bmatrix} \epsilon^{k+1} \\ \delta^{k+1} \\ \eta^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon^k \\ \delta^k \\ \eta^k \end{bmatrix} - \Gamma_F^{-1}(\epsilon^k, \delta^k, \eta^k) F(\epsilon^k, \delta^k, \eta^k) \quad (5.4.9)$$

其中, $F = (F_1, F_2, F_3)^T$

$$\Gamma_F = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \epsilon} & \frac{\partial F_1}{\partial \delta} & \frac{\partial F_1}{\partial \eta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \epsilon} & \frac{\partial F_2}{\partial \delta} & \frac{\partial F_2}{\partial \eta} \\ \frac{\partial F_3}{\partial \epsilon} & \frac{\partial F_3}{\partial \delta} & \frac{\partial F_3}{\partial \eta} \end{bmatrix} \quad (5.4.10)$$

临界点的计算中需要用到下列 4 个辅助函数

$$\Psi_1 = \partial\theta/\partial\delta, \quad \Psi_2 = \partial^2\theta/\partial\eta\partial\delta$$

$$\Omega_1 = \partial\theta/\partial\eta, \quad \Omega_2 = \partial^2\theta/\partial\eta^2$$

将定态热点火方程式(5.3.1)、边界条件式(5.2.2)和式(5.2.4)和式(5.4.1)~式(5.4.3)作比较,令

$$y = \theta, x = \rho \quad (x_0 = 0, x_1 = 1)$$

可以看出各系数应取以下数值

$$\alpha_0 = 0, \beta_0 = 1, \gamma_0 = 0$$

$$\alpha_1 = Bi(\text{或 } \alpha), \beta_1 = 1, \gamma_1 = 0$$

各辅助函数满足的微分方程可通过式(5.3.1)分别对 δ 和 η 取一阶和二阶偏导数得到,连同原方程构成下列方程组

$$\begin{cases} \theta'' + j\theta''/\rho = -\delta R \\ \theta(0) = \eta, \theta'(0) = 0 \\ \Psi''_1 + j\Psi'_1/\rho = -\delta R_0 \Psi_1 - R \\ \Psi_1(0) = 0, \Psi'_1(0) = 0 \\ \Omega''_1 + j\Omega'_1/\rho = -\delta R_0 \Omega_1 \\ \Omega_1(0) = 1, \Omega'_1(0) = 0 \\ \Psi''_2 + j\Psi'_2/\rho = -R_0 \Omega_1 (R_\theta \Psi_1 \Omega_1 + R_\theta \Psi_2) \\ \Psi_2(0) = 0, \Psi'_2(0) = 0 \end{cases}$$



$$\begin{cases} \Omega''_2 + j\Omega'_2/\rho = -\delta(R_{\theta}\Omega_1^2 + R_{\theta}\Omega_2) \\ \Omega_2(0) = 0, \Omega'_2(0) = 0 \end{cases}$$

式中

$$R = R(\theta) = \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)]$$

$$R_{\theta} = \partial R / \partial \theta$$

$$R_{\theta\theta} = \partial^2 R / \partial \theta^2$$

具体计算时先将上述二阶常微分方程转化成一阶微分方程组,再用式(5.4.7)进行迭代。数值积分采用了 Runge - Kutta - Merson 法。注意到 $\rho=0$ 时出现奇点,在该点上,热点火方程中的拉普拉斯算符应改成如下形式

$$(j+1) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2}, \quad \rho = 0$$

在奇点上,各辅助方程也需进行相应的变化。

表 5.1a 列出了本章用打靶法求得的临界参数与一些经典结果的比较。由于球形反应物在指数近似($\epsilon=0$)下没有分析解,故球形反应物无经典值。从表 5.1a 中看出,本章导出的临界条件及采用的算法是成功的,尤其是平板反应物的临界参数计算值,与分析解在小数点后 6 位完全相等,可见本章算法的精度很高。计算中采用了双精度运算,积分步长为 0.001。精度判别采用

$$|F_1| < \epsilon_2 \quad \text{且} \quad |F_2| < \epsilon_2$$

其中精度准则不大于 10^{-12} (即 $\epsilon_2 < 10^{-12}$),且 ϵ_2 的值可随 Bi 数量级的减小而相应减小。例如对于 $Bi=0.01$, ϵ_2 可取 10^{-18} 。

表 5.1b 是临界参数随量纲为 1 的活化能 ϵ 变化的情况,计算中 $j=1, Bi=10^4$ 。显然 $\delta_{cr}, \theta_{0,cr}, \theta_{1,cr}$ 和 Γ_{cr} 均随 ϵ 的增加而增加。 Γ_{cr} 是临界表面温度梯度 $(-d\theta/d\rho|_{\rho=1})_{cr}$ 。



表 5.1b 临界参数随 ε 的变化 ($j=1, Bi=10^4$)

ε	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	$\theta_{1,cr}$	Γ_{cr}
0.00	1.999 935	1.386 294	0.000 200	1.999 968
0.02	2.044 980	1.450 163	0.000 208	2.084 293
0.04	2.093 240	1.521 721	0.000 218	2.184 193
0.06	2.144 846	1.602 621	0.000 228	2.184 192
0.08	2.200 641	1.695 157	0.000 241	2.405 104
0.10	2.261 202	1.802 467	0.000 254	2.545 558
0.12	2.327 409	1.929 092	0.000 271	2.708 062
0.14	2.400 433	2.081 926	0.000 290	2.904 473
0.16	2.481 905	2.272 144	0.000 315	3.147 460
0.18	2.574 228	2.519 678	0.000 346	3.461 510
0.20	2.681 268	2.865 752	0.000 390	3.897 039
0.22	2.810 284	3.422 147	0.000 459	4.590 320
0.24	2.981 868	4.934 424	0.000 644	6.443 637
0.242 106	3.008 263	5.943 138	0.000 766	7.665 456
注: 转变值 $\varepsilon_{cr}=0.242 106$ 。				

转变值的计算可通过式(5.4.4)、式(5.4.5)和式(5.4.6)三式联立。除前面已定义的辅助函数 Ψ_1 、 Ψ_2 、 Ω_1 、 Ω_2 外,还需定义 5 个新的辅助函数才可计算 Γ_F 的值,这 5 个函数定义为

$$\psi_1 = \partial\theta/\partial\varepsilon, \psi_2 = \partial^2\theta/\partial\varepsilon\partial\eta, \psi_3 = \partial^3\theta/\partial\eta^2\partial\varepsilon$$

$$\Psi_3 = \partial^3\theta/\partial\eta^2\partial\delta, \Omega_3 = \partial^3\theta/\partial\eta^3$$

计算转变点所需的 10 个二阶微分方程组成的方程组罗列如下

$$\begin{cases} \theta'' + j\theta'/\rho = -\delta R \\ \theta(0) = \eta, \theta'(0) = 0 \end{cases}$$



$$\begin{aligned}
& \left[\begin{aligned} \psi_1'' + j\psi_1'/\rho &= -\delta R_\theta \psi_1 - \delta R_\epsilon \\ \psi_1(0) &= 0, \psi_1'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \Psi_1'' + j\Psi_1' &= -R - \delta R_\theta \Psi_1 \\ \Psi_1(0) &= 0, \Psi_1'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \Omega_1'' + j\Omega_1'/\rho &= -\delta R_\theta \Omega_1 \\ \Omega_1(0) &= 0, \Omega_1'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \phi_2'' + j\phi_2'/\rho &= -\delta(R_{\theta\theta}\psi_1\Omega_1 + R_{\theta\epsilon}\Omega_1 + R_\theta\psi_2) \\ \phi_2(0) &= 0, \phi_2'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \Psi_2'' + j\Psi_2'/\rho &= -R_\theta\Omega_1 - \delta(R_{\theta\theta}\Omega_1\Psi_1 + R_\theta\Psi_2) \\ \Psi_2(0) &= 0, \Psi_2'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \Omega_2'' + j\Omega_2'/\rho &= -\delta(R_{\theta\theta}\Omega_1^2 + R_\theta\Omega_2) \\ \Omega_2(0) &= 0, \Omega_2'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \phi_3'' + j\phi_3'/\rho &= -\delta(R_{\theta\theta\theta}\psi_1\Omega_1^2 + R_{\theta\epsilon}\Omega_1^2 + 2R_{\theta\theta}\Omega_1\psi_2 + \\ & \quad R_{\theta\theta}\psi_1\Omega_2 + R_{\theta\epsilon}\Omega_2 + R_\theta\psi_3) \\ \phi_3(0) &= 0, \phi_3'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \Psi_3'' + j\Psi_3'/\rho &= -R_{\theta\theta}\Omega_1^2 - R_\theta\Omega_2 - \delta(R_{\theta\theta\theta}\Psi_1\Omega_1^2 + 2R_{\theta\theta}\Omega_1\Psi_2 + \\ & \quad R_{\theta\theta}\Psi_1\Omega_2 + R_\theta\Psi_3) \\ \Psi_3(0) &= 0, \Psi_3'(0) = 0 \end{aligned} \right. \\
& \left[\begin{aligned} \Omega_3'' + j\Omega_3'/\rho &= \delta(R_{\theta\theta\theta}\Omega_1^3 + 3R_{\theta\theta}\Omega_1\Omega_2 + R_\theta\Omega_3) \\ \Omega_3(0) &= 0, \Omega_3'(0) = 0 \end{aligned} \right.
\end{aligned}$$

以上各式中

$$\begin{aligned}
R &= R(\theta, \epsilon) = \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)] \\
R_\theta &= \partial R / \partial \theta, R_{\theta\theta} = \partial^2 R / \partial \theta^2, R_{\theta\theta\theta} = \partial^3 R / \partial \theta^3 \\
R_\epsilon &= \partial R / \partial \epsilon, R_{\theta\epsilon} = \partial^2 R / \partial \theta \partial \epsilon, R_{\theta\theta\epsilon} = \partial^3 R / \partial \theta^2 \partial \epsilon
\end{aligned}$$







实际计算时,仍需将以上 10 个二阶微分方程化成 20 个一阶微分方程,联立起来进行数值积分后再通过式(5.4.9)进行迭代求解。临界点和转变点计算精度判别条件有以下两种

$$\begin{aligned} |\epsilon^{k+1} - \epsilon^k| + |\delta^{k+1} - \delta^k| + |\eta^{k+1} - \eta^k| < \epsilon_1 \\ |F_1| + |F_2| + |F_3| < \epsilon_2 \end{aligned}$$

其中, ϵ_1 和 ϵ_2 为给定的精度准则。

本章采用后一种精度判别方法。雅可比矩阵 Γ_F 中各元素位置不宜变动,否则迭代收敛到终点时 $\partial F_1 / \partial \eta \rightarrow 0$, $\partial F_2 / \partial \eta \rightarrow 0$, 若两个元素处在主对角位置,其逆阵 Γ_F^{-1} 的计算会遇到困难,影响计算精度和收敛速度。

表 5.2 将本章用打靶法计算得到的转变值与文献[2]基于分歧理论用差分法求得的结果进行对比,两者符合得非常好。

表 5.3 是 Bi 值很小 ($Bi \leq 0.1$) 时的部分转变值,在这种极端情况下,其他算法都很难保证计算精度。本章构造的算法可灵活调整计算精度准则,从而在 $Bi \rightarrow 0$ 时仍能给出更高的计算精度。

对于 $Bi \rightarrow 0$ 时的情况,文献[9]用渐近分析方法给出转变值的渐近解,它与本章的数值解也符合得很好。

从表 5.2 和表 5.3 可以看出, δ_{tr} 、 ϵ_{tr} 、 $\theta_{0,cr}$ 和 Γ_{tr} 都是毕奥数 Bi 的函数, ϵ_{tr} 随 Bi 数单调下降, δ_{tr} 、 $\theta_{0,cr}$ 和 Γ_{tr} 则单调上升。当毕奥数从 0 变到无穷大时, ϵ_{tr} 的数值变化低于 5%。在转变点时,温度差 $\theta_{0,cr}$ 具有很高的量值,且温度梯度 Γ_{tr} 也相当高。由于边界温度梯度直接反映化学反应热积累率,因此转变点时反应速率的剧增是很明显的^[10]。

5.5 临界点火温度的算法

Frank - Kametnetskii 参数 δ 的表达式

$$\delta = \frac{a_0^2 EQ \sigma A \exp(-E/RT_a)}{kRT_a^2} \quad (5.5.1)$$



给定特征尺寸 a_0 与环境温度 T_a 之间的关系,当 δ 达到其临界值 δ_{cr} 时,确定了 a_0 和 T_a 在临界点上的相互制约关系。通常反应器的尺寸 a_0 总是一定的,与此相应的 T_a 就是临界环境温度 $T_{a,cr}$ 。

一般来说,求得 δ_{cr} 以后,式(5.5.1)能惟一地确定 $T_{a,cr}$,当然除尺寸 a_0 外,各物理、化学参数(密度 σ 、导热系数 k 、表观活化能 E 、指前因子 A 和反应热 Q)首先应该是已知的,这是必要的前提。目前这些参数都可以用理论或实验的方法确定出来,但准确地测定这些数据却是不容易的。就含能材料而言,通过几十年的研究^[11],已经积累了不少这方面的数据^[1,3,4,12,13],但不同的研究者提供的数据却有相当大的差距,尤其是化学动力学参数更是如此,这给临界点火温度的计算带来很大困难。另一个问题是尽管建立了计算 δ_{cr} 的数值方法和程序,在 $T_{a,cr}$ 确定之前, δ_{cr} 是无法计算出来的。从图 5.1 和表 5.1b 可知, δ_{cr} 随 ϵ 的变化而变化,而 ϵ 却与 T_a 有关,即

$$\epsilon = \frac{RT_a}{E} \quad (5.5.2)$$

这就是说,式(5.5.1)、式(5.5.2)与计算临界值的打靶法联立起来进行迭代运算,同时确定满足实际系统临界条件的 δ_{cr} 和 $T_{a,cr}$ 。

在以往的 $T_{a,cr}$ 计算中,国内外学者均采用一种近似法,即首先寻求指数近似^[14]($\epsilon=0$)情况下的临界点判据 δ_{cr} ,以此作为实际系统($\epsilon \neq 0$)的点火判据,通过式(5.5.1)直接求得 $T_{a,cr}$ 。这种近似方法的根据是 ϵ 的数值对大多数实际系统来说都是很小的。一般不超过 0.05,因而不致引起太大的误差。也有粗略估计 ϵ 的值,然后用插值方法估算与实际系统相接近的 δ_{cr} ,从而计算临界环境温度 $T_{a,cr}$ ^[15]。

本章建立了采用精确热释放速率表达式 $f(\theta) = \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)]$ 计算临界环境温度 $T_{a,cr}$ 的程序,计算步骤简要归纳如下:

- ① 假定临界温度 T_a^0 ;
- ② 利用式(5.5.2)计算 ϵ^0 的值;



- ③ 用打靶法求解临界点火判据 δ_{cr} 的值;
- ④ 通过式(5.5.1)迭代求解 T_a^k ;
- ⑤ 判别 T_a^k 与 T_a^{k+1} 之间的误差,满足给定精度,停止运算;否则,重复进行迭代运算,直到满足精度要求为止。

本章的计算程序可同时给出反应器的中心温度、点火判据、临界表面温度梯度和临界温度场等结果。也可给出指数近似的结果。

美国洛斯-阿拉莫斯国家实验室(Los Alamos National Laboratory)在20世纪70年代就建立了测定炸药临界温度的实验方法和装置,国内称“至爆时间”实验装置(Time-to-explosion method)^[16]。这种方法最早是由 Henkin 和 McGill^[17] (1952)提出来测定炸药动力学参数的,后来在美国逐渐发展成一种测定炸药临界点火温度的标准方法。其实验装置如图 5.2 所示。

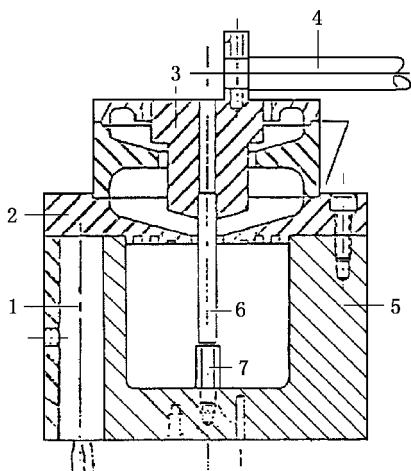


图 5.2 至爆时间的实验装置

1—加热体;2—上盖;3—样品管保持架;4—保持架操作杆;5—钢容器(盛装液态金属);6—样品管(铝质);7—样品管支撑座

样品管为铝质材料,导热性能好且易于变形密封(如图 5.3 所示),图中铝管壳为一标准管壳(DuPont-E-83),外径 0.635 mm,长为 4.13 mm,质量约 0.719 g。塞子为铝质凹缘塞,内径 5.3 mm,外径 6.55 mm,高 5.64 mm。实验药量为 40 mg,压力 181 kgf/cm²。

实验时先将容器内的液态金属恒温控制在设定温度上,将样品管插入金属液中,测定到达热点火的时间。任何可观察到的燃烧、爆炸等剧烈反应发生的现象都认为热点火已发生。若 3 h 以

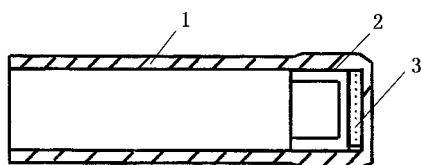


图 5.3 样品管

1—管壳;2—塞子;3—样品

后仍不发生点火,则认为该温度下炸药试样不发生热点火(实验中从未观察到3 h以后发生点火的情况)。每种炸药做实验10次以上,以确认所测临界点火温度 $T_{m,cr}$ 的准确性。

由于炸药样品被密封于铝管壳中,“至爆时间”实验属于限定性实验的范畴^[18~20]。

Rogers 利用下式

$$\frac{E}{T_m} = R \ln \left[\frac{a_0^2 \sigma Q A E}{T_m^2 k \delta R} \right] \quad (5.5.3)$$

计算被测炸药的临界点火温度 $T_{m,cr}$,实验结果、计算结果及 Rogers 计算时所使用的物理化学参数见表 5.4。

Rogers 认为,由于药量很小,试样形状近似于平板而不是圆柱,所以 a_0 表示炸药层半厚。 δ 则取指数近似情况下平板反应物的点火判据。即 $\delta=0.88$ (精确值应为0.878 46)。计算中所用参数 E 、 A 、 k 均是 Los Alamos 国家实验室由 DSC 测得,个别认为测量不准的药剂参数(如 HMX),采用其他研究者的测定结果^[21]。

表 5.4 临界温度的实测值与计算值

炸药名称	$T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$		物化参数值					
	实验值	计算值	a_0/cm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$Q \times 10^{-6}/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1})$	A/s^{-1}	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$k \times 10^4 / [\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}]$
HMX	253~255	253	0.033	1 810	2.09	5×10^{19}	220.3	29.3
RDX	215~217	217	0.035	1 720	2.09	2.02×10^{18}	196.9	10.45
TNT	287~289	291	0.038	1 570	1.25	2.51×10^{11}	143.8	20.9
PETN	200~203	196	0.034	1 740	1.25	6.3×10^{19}	196.5	25.1
TATB	331~332	334	0.033	1 840	2.50	3.18×10^{19}	250.4	41.8
DATB	320~323	323	0.035	1 740	1.25	1.17×10^{15}	193.5	25.1



续表

炸药名称	$T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$		物化参数值					
	实验值	计算值	a_0/cm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$Q \times 10^{-6}/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1})$	A/s^{-1}	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$k \times 10^4 / [\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}]$
BTF	248~251	275	0.033	1 810	2.50	4.11×10^{12}	155.5	20.9
NQ	200~204	204	0.039	1 630	2.09	2.84×10^7	87.4	20.9
PATO	280~282	288	0.037	1 700	2.09	1.51×10^{10}	134.6	12.5
HNS	320~321	316	0.037	1 650	2.09	1.53×10^9	125.4	20.9

从表 5.4 可以看出,除 BTF 外,计算值与实验值符合得相当好,这是炸药临界点火温度计算最成功的范例。Rogers 认为^[22], BTF 计算值与实验值不相符,是由于这种炸药热分解过程极为复杂,以致 DSC 测出的动力学参数有误而引起的。

除此之外,Rogers 发现,用 DSC 方法很难准确测得炸药的反应热 Q 的值。所以表 5.4 中 Q 值基于经验性的假定“炸药的反应热一般具有 $2.09 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 的量值”而估算的。明显低于此值的炸药取 $1.254 \times 10^6 \text{ J/kg}$,明显高于此值的炸药则取 $2.508 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 。 Q 在对数符号之内,这种近似估计造成的误差比较小。

利用本章建立的求解临界点火温度的计算程序,计算表 5.4 中所列 10 种炸药的临界点火判据 δ_{cr} 、临界中心温度 $\theta_{0,cr}$ 和 $T_{0,cr}$ 及 ϵ 值。表 5.5 是指数近似下的结果($\epsilon=0$),表 5.6 则是非指数近似下利用式(5.5.1)、式(5.5.2)与打靶法联立迭代所得到的结果。计算时所用参数(如特征尺寸 a 、密度 σ 、反应热 Q 、表观活化能 E 、指前因子 A 和导热系数 k)和表 5.4 完全相同。

将表 5.4 和表 5.5 中的 $T_{m,cr}$ 数据作比较,两者是一致的,表 5.6 则进一步给出了使用精确形式的 Arrhenius 速率表达式的计算结果。从这些结果可以看出,本章的计算方法是成功的,计算结果与 Rogers 的计算结果相符合,而且比 Rogers 的计算结果更为精确。同时也证明,对于大多数炸药来说,用计算结果预测一定条



件下的热点火临界温度是一种可行的方法。

表 5.5 指数近似下炸药的临界点火参数

炸药名称	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	ϵ	$T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,cr}/^{\circ}\text{C}$
HMX	0.878 4	1.186 8	0	253.2	265.6
RDX	0.878 4	1.186 8	0	217.5	229.6
TNT	0.878 4	1.186 8	0	291.1	313.0
PETN	0.878 4	1.186 8	0	196.2	207.2
TATB	0.878 4	1.186 8	0	334.4	348.9
DATB	0.878 4	1.186 8	0	323.2	341.3
BTF	0.878 4	1.186 8	0	274.8	293.8
NQ	0.878 4	1.186 8	0	204.2	230.0
PATO	0.878 4	1.186 8	0	288.1	311.1
HNS	0.878 4	1.186 8	0	314.3	341.2

表 5.6 非指数近似下炸药的临界点火参数

炸药名称	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	ϵ	$T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,cr}/^{\circ}\text{C}$
HMX	0.897 3	1.236 6	0.019 85	253.4	266.4
RDX	0.898 1	1.241 0	0.020 71	217.8	230.4
TNT	0.910 1	1.275 1	0.032 64	291.9	315.4
PETN	0.897 3	1.238 6	0.019 85	196.9	207.9
TATB	0.897 6	1.239 5	0.020 16	334.6	349.7
DATB	0.903 0	1.254 8	0.025 61	323.7	342.8
BTF	0.906 7	1.265 3	0.029 29	275.3	295.7
NQ	0.923 5	1.314 6	0.045 50	205.5	234.1
PATO	0.912 2	1.281 2	0.034 68	288.9	313.9
HNS	0.916 2	1.293 0	0.038 59	315.4	344.7

“至爆时间”实验是一种小药量(40 mg)的限定型热点火实验,实践中使用的药量比较大,有时炸药也在非限定型条件下使用。在这些情况下,临界点火温度的计算是否能与实验结果相符,是本章所关心的,为此,本章进行了新的较大药量的点火实验,有关实验方法和结果可见下一节以及第 6 章和第 7 章。

这里要指出的是,指数近似是热爆炸和热点火研究中经常使



用的近似处理方法。表 5.7 列出了以上 10 种炸药在采用指数近似处理时造成的计算误差。

从表 5.7 可以看到,指数近似给点火判据带来的最大计算误差的是 NQ,达 5.13%,最小的是 HMX 和 PETN,只有 2.15%。由此造成 NQ 的临界点火温度出现了 1.3 °C 的误差,而 HMX 和 PETN 则只有 0.2 °C。误差均为负值,说明指数近似使临界判据 δ_{cr} 和临界温度 $T_{m,cr}$ 的计算值比准确值偏低,也可以说近似计算结果偏于保守。

表 5.7 指数近似带来的误差

炸药 种类	指数近似		非指数近似		误差	
	δ_{cr}	$T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$	δ_{cr}	$T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$	δ_{cr} 相对误差/%	$\Delta T_{m,cr}/^{\circ}\text{C}$
HMX		253.2	0.897 3	253.4	-2.15	-0.2
RDX		217.5	0.898 1	217.8	-2.24	-0.3
TNT		291.1	0.910 1	291.9	-3.61	-0.8
PETN		196.2	0.897 3	196.4	-2.15	-0.2
TATB	0.878 4	334.4	0.897 6	334.6	-2.19	-0.2
DATB		323.2	0.903 0	323.7	-2.46	-0.5
BTF		274.8	0.906 7	275.3	-3.22	-0.5
NQ		204.2	0.923 5	205.5	-5.13	-1.3
PATO		288.1	0.912 2	288.9	-3.85	-0.8
HNS		314.3	0.916 2	315.4	-4.30	-1.1

将表 5.6 与表 5.7 的结果作比较,说明量纲为 1 的活化能 ϵ 的值越大,近似处理后的计算误差也越大,这与所预期的结果相一致,因为只有当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时,指数近似处理才是合理的。

从理论分析的角度来看,点火判据 δ_{cr} 计算中的近似处理带来 5% 的误差;但另一方面,临界点火温度对 δ_{cr} 的值不是特别敏感, δ_{cr} 有 5% 的误差, $T_{m,cr}$ 约有 1 °C 的误差。对于通常情况下的热点



火问题来说,这个误差可以满足实际需要。

5.6 圆柱形含能材料固体介质加热点火实验

上一节介绍了美国 Los Alamos 国家实验室测定炸药临界点火温度的“至爆时间”实验,并与计算结果对比取得了很好的一致性。这种方法实际上测炸药的最低点火温度,即延滞时间趋于无穷大时,充分反映炸药自热效应的临界点火温度。除此之外,研究炸药热稳定性的方法还很多,如真空安定性实验、热失重实验、DSC 实验等,而与热点火研究最为直接相关的是已经很成熟的爆发点实验。在我国,爆发点实验是将 50 mg 炸药样品装入 8 号雷管壳中,用铜塞子塞住雷管口,然后将装好样品的雷管壳插入已恒温到预定温度的伍德合金浴中,记录点火(或爆炸)所需要的时间,最后根据延滞时间与恒温温度之间的对数曲线关系确定 5 s 延滞期时相应的环境温度,该温度即称为被测炸药的爆发点,根据不同炸药爆发点的高低可以相对比较炸药的热稳定性。爆发点数据见表 5.8。

表 5.8 某些含能材料的爆发点

炸药名称	爆发点/°C (5 s)	炸药名称	爆发点/°C (5 s)
TNT	475	TATB	365
TNB	550	B 炸药	278
HNB	282	PbN ₆	340
HNS	350	史蒂芬酸铅	282
RDX	230	黑火药	291~310
HMX	327	六硝基二苯胺	248~252
特屈尔	257	662	220
NQ	275	钝化黑索今	273
EDNA	180	RS111 炸药	216
7507 炸药	302.5	梯黑铝炸药	270



续表

炸药名称	爆发点/°C (5 s)	炸药名称	爆发点/°C (5 s)
7201 炸药	249	A -红炸药	287±5
PETN	225	8321 炸药	281
NG	222	411 耐热炸药	360
8701 炸药	300	2 号炸药	229
注：有关参考文献，请参见文献[12,13,23,24]。			

这两种实验方法的共同点是实验用药量很小，均为几十毫克。这种小药量的试验结果能否外推到较大药量的实际使用情况，一直是一个普遍关心的问题。

然而，太大药量的热点火实验（如千克级或更大），在安全、经费等方面都有困难，通常无法在实验室中进行，而且每次实验都会破坏周围的设备，要取得很多的实验数据是不现实的。为此，将实验药量提高到 1 g 左右的量级，这样既可以安全地在实验室中进行炸药的热点火实验，又不至于损坏主要的实验装置，可以取得比较多的实验数据，以期获得对含能材料的实际使用更有价值的结果。

1. 实验装置

本章进行含能材料热点火实验的装置见图 5.4。图 5.4 中加热介质为 $\phi 200 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的圆柱形铝块，沿铝块圆周均匀装有电阻丝作为热源，铝块周围用耐热保温材料保护起来，以减小由于热损失产生的介质内部温度不均匀性。在加热介质铝块上表面、距轴线 50 mm 的圆周上均匀布置 8 个 $\phi 15 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的圆柱孔，孔内装放炸药试样。由于加热介质恒温后无法将炸药直接放入试样孔中，同时也为了保护试样孔不受损坏，加工了 3 种钢质圆柱环，其外径为 $15^{+0.1} \text{ mm}$ ，长度为 50 mm，内径则分别为 3 mm、4 mm 和 5 mm。试验时，圆柱环内孔装药，故孔中圆柱形药柱长径比分别为 16.67、12.50 和 10.00。加热介质由测温装置与控温装置联合调节控制，控温精度为 $\pm 1^\circ \text{C}$ 。

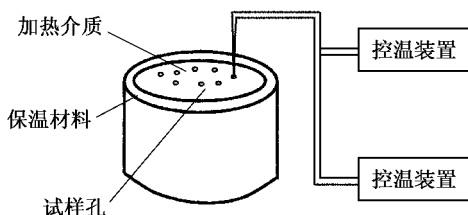


图 5.4 圆柱形含能材料热点火实验装置

2. 实验方法

先将加工好的 8 个同一尺寸的圆柱环用铝箔紧紧贴附在其底部及圆柱面上,然后在内孔中装入药剂试样(松装),根据所装药剂质量及体积,求得药剂的平均密度。药剂的上端面不封口,因此,热点火实验属非限定型实验。

实验时首先将加热介质恒温控制在设定温度上,然后将装好药剂的钢质圆柱环连同外贴的铝箔一齐放入恒温器圆柱孔中。铝箔的作用是使钢质圆柱与加热介质保持良好的接触,以减小由于接触面间的气隙而产生的热阻,同时也使药剂不致从圆柱环下部泄露。从装入药剂试样开始记录热点火发生的时间,这段时间在本章中称为点火延滞期。改变恒温温度,用新试样重复进行实验,直到药剂不再发生热点火为止。当不发生点火的最高温度与发生点火的最低温度相差不超过 5°C 时,停止实验,两者的平均值可作为该药剂在该测试条件下的热点火临界温度。这样的测试误差为 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$,与国际上类似实验规定的标准相一致^[25]。

实验中若 4 h 后仍不发生点火,则认为该温度下不再点火。实际上,实验过程中没有观察到 3 h 以后点火的现象。

由于上述实验是非限定型实验,试样不密封,低熔点和容易分解升华的药剂无法得到实验结果。选用耐热温度较高且熔点也较高的奥克托今(HMX)和黑火药以及点火温度较低的单基发射药进行实验。除此之外,还进行 HMX/RDX(质量比为 80/20)、黑火



药/单基发射药(质量比为 80/20 和 50/50)等混合组分的点火实验。本章中只给出单组分药剂 HMX、3 号小粒黑药和单基发射药的临界点火实验结果。

5.7 单组分药剂的点火实验结果

1. 奥克托今(HMX)的点火

HMX 的熔点在 $278\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右^[22], 5 s 爆发点为 $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, 两者均比较高。在实验温度下, 点火之前无明显的熔化、快速分解和体积减小的现象, 只是药剂颜色逐渐有所变暗。点火时观察到的现象是迅速熔化、分解, 紧接着快速点火燃烧, 伴随着黄色火焰和声响, 一般不发生爆炸。实验中只观察过 1 发内径为 3 mm、装有 HMX 的钢质圆柱环在点火时发生爆炸, 产生了很大的爆炸声, 并将钢质圆柱环炸成了喇叭形。3 种尺寸的 HMX 圆柱形药柱的临界温度实验结果见表 5.9 所示。表中 a_0 是圆柱形药柱半径, W 是药量, σ 是密度, $T_{a,cr}$ 是临界环境温度。

从表 5.9 来看, 尺寸越小, 临界点火温度越高, 这是因为在临界点火情况下, 环境温度还比较低, 点火点位于试样的中心。因此, 尺寸越小, 通过散热的情况越好, 点火温度则越高。若在强超临界情况下, 点火点在边界层附近, 则尺寸的影响将不再这么明显, 此时有限尺寸的点火问题也可近似用半无限大空间的热点火理论来近似处理^[26]。

表 5.9 HMX 的实测临界点火温度

a_0/mm	W/g	$\sigma/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$T_{a,cr}/^{\circ}\text{C}$
2.5	0.90	920	230~235
2.0	0.60	950	235~240
1.5	0.32	910	240~245

计算临界点火温度时, 应注意合理选取正确的物理、化学参



数。现在不同研究者测得的 HMX 的动力学参数很多^[12,13,23,27],彼此相差很大,这主要是测试条件和处理方法不同所造成的。因而,选取参数时应注意数据来源的权威性以及该套数据的测试条件和方法,本章所用到的物理、化学参数主要参考《美国军用炸药性能手册》^[13],《高能炸药性能数据手册》^[12],《高能炸药及相关物性能》^[23]以及被大家广泛承认的文献中的数据^[28],对资料中查不到的计算数据,则自测得到^[29]。

因为本章的实验属非限定型实验,然而表 5.4 中的数据是在 DSC 上样品密封情况下测得的,两者有很大不同^[30]。一般来说,限定型实验由于炸药被密封,热分解产物无法离开反应物,使得点火更加容易,测得的点火温度将比非限定型实验低^[31]。对 RDX、PETN 等易分解释放气体的炸药尤其如此。对于 HMX,由于点火之前的分解不十分明显,两种实验的差别比较小。选用文献^[13]中的参数, $E=220.3 \text{ kJ/mol}$, $A=10^{19.7}/\text{s}$, $k=40.5 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$,反应热 Q 仍取 $2.09 \times 10^6 \text{ J/kg}$,求得实验条件下 HMX 的临界点火温度见表 5.10。计算中量纲为 1 的热阻 $\alpha=\infty$ 。

将表 5.9 实验结果和表 5.10 计算结果作对比,发现两者具有很好的一致性。

表 5.10 HMX 的临界点火温度

(a) 指数近似下						
a_0/mm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}/^{\circ}\text{C}$	
2.5	920	2	1.386 294	232.9	246.3	
2.0	950			237.4	250.0	
1.5	910			243.3	257.2	
(b) 非指数近似下						
a_0/mm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}/^{\circ}\text{C}$
2.5	920	0.018 983	2.038 952	1.446 740	233.2	247.1
2.0	950	0.019 150	2.039 339	1.447 304	237.7	250.8
1.5	910	0.019 372	2.039 853	1.448 051	244.1	258.1



2. 黑火药的点火

黑火药与炸药不同,它是由硝酸钾(KNO_3)、硫磺(S)和木炭(C)机械混合而成的一种火药。黑火药的发明和使用已有一千多年的历史,但对它的研究至今仍在不断深入。近年来,每年都有研究黑火药的文献报道。黑火药火焰感度很高,但热感度却比较低,是一种耐热性能较好的烟火药剂,如黑火药的 5 s 爆发点为 $290\text{ }^\circ\text{C}\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ ^[24],比多数的炸药还要高,见表 5.8。

与单质炸药不同,黑火药的热分解和热点火都是混合物内 3 种成分共同作用的结果。要使黑火药发生点火,硝酸钾能够分解释放出氧是必不可少的条件,而硝酸钾要在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才开始激烈分解。



硝酸钾的分解温度较高是黑火药热稳定性好的重要原因。

硫在 $114.5\text{ }^\circ\text{C}$ 熔化成淡黄色液体,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右沸腾变成气体,有人认为硫的熔化是黑火药点火的关键因素^[32]。

黑火药氧平衡值为 -22% 。对 3 号小粒黑火药进行了热点火实验。在点火前,在药剂敞口处可观察到黑火药淡蓝色的火焰(成蜡烛状),点火时释放大量气体,将钢质圆柱环从加热气体孔中“发射”出来,飞得很高。因此,实验时操作人员应与药剂试样相隔离,否则具有很大的危险性。

有趣的是,当加热介质达到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,试样孔中的黑火药还不能点火,但在加热介质表面撒几粒黑火药却可以点火燃烧。这种现象用热点火理论难以理解,尺寸变得很小,散热条件良好,为什么临界点火温度反而低很多呢?

为此,在室温下将装有黑火药的钢质圆柱环放入铝介质中,使介质与药剂一起缓慢加热(约 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),直到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 仍不能点火。但在药剂敞口处,却出现淡蓝色火焰;当介质升温到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,火焰熄灭,直到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,孔内的黑火药仍不能点火。



而正常情况测得的黑火药的点火温度在 $285\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (见表 5.11)。这种反常的现象说明,空气对黑火药点火有重要影响。硫熔化后逐渐升华成蒸气与空气中的氧反应放出热量,若放出的热量足以促使硝酸钾迅速发生分解释放出氧气,则黑火药整体点火。这就是单粒黑火药在空气中更容易着火的原因。

表 5.11 黑火药的实测临界点火温度

a_0/mm	W/g	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$T_{a,cr}/^{\circ}\text{C}$
2.5	0.90	920	285~290
2.0	0.60	950	290~292
1.5	0.32	910	298~300

若将黑火药与空气隔绝,则硫蒸气无法与空气中的氧反应,只有当黑火药内自热到一定程度足以促使 KNO_3 的热分解不断加快时,点火才能发生,此时的点火温度要比空气充分时高得多。实验中观察到的淡黄色火焰即为硫的燃烧,由于实验中黑火药只在敞口处与空气接触,故燃烧发生在敞口处,这样燃烧释放的热散失到空气中而无助于加热孔中的黑火药,热点火难以发生。硫的蒸气燃尽时,黑火药仍不能点火,剩下两种组分(硝酸钾和木炭)的点火温度将会升高很多。

由此可见,黑火药的点火与空气有非常密切的关系。这是由黑火药负氧和氧化剂硝酸钾的分解温度较高两个因素所决定的。

表 5.12 是黑火药临界点火温度的计算值,计算中用到的物理、化学参数为自测(杜志明,1993)。实测值 $k = 19.65 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($\sigma = 940 \text{ kg/m}^3$), $Q = 1.51 \times 10^6 \text{ J/kg}$, $E = 193.1 \text{ kJ/mol}$, $A = 6.4 \times 10^{14} / \text{s}$ 。



表 5.12 黑火药的临界点火温度计算值

(a) 指数近似下						
a_o/mm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}/^{\circ}\text{C}$	
2.5	920	2	1.386 294	287.2	306.0	
2.0	950			293.1	312.3	
1.5	910			302.3	323.6	
(b) 非指数近似下						
a_0/mm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}/^{\circ}\text{C}$
2.5	920	0.024 118	1.464 218	2.050 942	287.6	307.4
2.0	950	0.024 394	1.465 172	2.051 592	293.5	313.8
1.5	910	0.024 760	1.466 440	2.052 455	302.8	323.6

3. 单基发射药的热点火

单基发射药是以硝化棉为主要成分的一种火药,与黑火药相比,具有气体生成量大、反应迅速等特点。但其热感度高,点火温度比较低,点火前观察不到熔化等现象。点火时与黑火药的情况相类似,迅速生成的大量气体将装药的钢质圆柱环“发射”得很高。实验时装置上部有排气系统,飞出的圆柱环可安全地落下。表 5.13 是单基发射药的热点火实验数据。

表 5.13 单基发射药的临界点火温度

a_0/mm	W/g	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$T_{\text{a,cr}}/^\circ\text{C}$
2.5	0.61	620	158~160
2.0	0.40	640	160~165
1.5	0.25	710	165~168

单基发射药临界点火温度计算中采用了硝化棉(又称火棉)的动力学参数^[33], $E=179.7 \text{ kJ/mol}$, $A=10^{18}/\text{s}$ 。导热系数为自测 $k=12.75 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ($\sigma=630 \text{ kg/m}^3$), 反应热 Q 在 DSC7 上测得 $Q=3.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$ ^[29]。用这套参数求得的临界点火温度及点火判据见表 5.14。



表 5.14 单基发射药的临界参数

(a) 指数近似下						
a_o/mm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}/^{\circ}\text{C}$	
2.5	620	2	1.386 294	158.6	170.6	
2.0	640			162.1	174.4	
1.5	710			165.9	180.4	
(b) 非指数近似下						
a_0/mm	$\sigma/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}/^{\circ}\text{C}$
2.5	620	0.019 960	2.041 216	1.450 031	158.8	171.3
2.0	640	0.020 147	2.041 650	1.450 659	162.3	175.2
1.5	710	0.020 293	2.042 224	1.451 492	166.8	181.2

上述结果表明,在单基发射药的点火温度计算中虽然采用硝化棉的动力学参数 E 和 A ,但计算结果与实验值符合得很好。相比之下,黑火药的计算结果比实测临界点火温度高一些,尺寸为 1.5 mm 的黑火药的计算值比实验值约高 3°C 。

必须说明,在理论计算中,热点火模型取无限长圆柱模型,而实际上不存在无限长圆柱形药柱。在实验设计时,考虑到要尽可能接近理论模型,故将药剂的长径比设计得比较大(≥ 10),这样就使得试样在轴向的热损失与径向相比可以忽略不计,近似符合理论模型。实际计算表明,这样处理并未给计算带来很大误差。

计算中,将量纲为 1 的热阻 α 取为无穷大,即表示药剂通过外表面向金属介质(钢质圆柱环和铝加热介质)散热效果良好,即药剂外表面的温度与金属介质相等。这主要是考虑到金属的导热系数比炸药大几个数量级(碳钢的导热系数约为 $4.3 \times 10^{-1} \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$,铝的导热系数为 $38.5 \times 10^{-1} \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$,而含能材料则在 10^{-4} 数量级)。实际经验也表明,当温度较高的物体与导热性能良好的介质(如金属)相接触时,高温物件表面的热量会被迅速导出而使接触处温度趋于一致。但是反过来,若热流从热的良导体向导热性差得多的物体传递时,接触处热阻很大。因此,



在吸热阶段, α 只有较小的数值。

5.8 非 A 类形状反应物的点火问题

在热自燃和热点火理论中, 无限长圆柱、无限大平板和球这 3 种形状被称为 A 类形状, 为了方便, 通常把其余的反应物形状称为“非 A 类形状”。显然 A 类形状是理论处理中的理想化形状, 实际中的反应物绝大部分都不是 A 类形状。解决各种形状反应物的临界点火问题, 在热点火理论中无疑具有十分重要的实际意义。

前面讨论了 A 类形状反应物临界点火温度的计算问题。从文献看, 对于非 A 类形状已有几种处理方法^[2], 一种比较有效的方法是将非 A 类形状等效成 A 类形状中的球形来处理, 称为“当量球法”。下面以有限长圆柱为例来推导非 A 类形状反应物的当量球半径 R_0 , 求得 R_0 后, 则可按照半径为 R_0 的球形反应物来进行计算。

把当量球定义为中心温度变化的时间历程与所考虑的物件相同的球。这可以用数学式表示为

$$(T_0 - T_a)_{\text{反应物}} = (T_0 - T_a)_{\text{当量球}}, t = t_p \quad (5.8.1)$$

$$(\partial T_0 / \partial t)_{\text{反应物}} = (\partial T_0 / \partial t)_{\text{当量球}}, t = t_p \quad (5.8.2)$$

其中, T_0 为反应物中心温度, T_a 为环境温度, t_p 为某一时间瞬间。

考虑一个惰性反应物, 其非稳定热平衡方程为

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5.8.3)$$

$$T = T_i, t = 0 \quad (5.8.4)$$

$$T = T_a, r = a_0 \quad (5.8.5)$$

式(5.8.3)~式(5.8.5)的解为($r=0$ 处)

无限大平板

$$\frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 dt / 4a_0^2] \quad (5.8.6)$$



无限长圆柱

$$\frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} [\exp(-d\mu_n^2 t/a_0^2)/\mu_n J_1(\mu_n)] \quad (5.8.7)$$

球

$$\frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp(-dn^2 \pi t/a_0^2) \quad (5.8.8)$$

式中, $d = k/\sigma_{CV}$ 称为热扩散系数(或导温系数)。定义 3 个函数 S 、 C 、 B 分别等于以上 3 式的右端, 即

$$S(dt/a_0^2) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 dt/4a_0^2]$$

$$C(dt/a_0^2) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} [\exp(-d\mu_n^2 t/a_0^2)/\mu_n J_1(\mu_n)]$$

$$B(dt/a_0^2) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp(-dn^2 \pi t/a_0^2)$$

这三个函数用级数展开后得

$$S(x) = 4/\pi \{ \exp[-(\pi^2/4)x] - (1/3)\exp[-(9/4)\pi^2 x] + (1/5)\exp[-25(\pi^2/4)x] - \dots \}$$

$$C(x) = 2 \{ [\exp(-x\mu_1^2)/\mu_1 J_1(\mu_1)] + [\exp(-x\mu_2^2)/\mu_2 J_1(\mu_2)] + \dots \}$$

$$B(x) = 2 \{ \exp(-\pi^2 x) - \exp(-4\pi^2 x) + \exp(-9\pi^2 x) - \dots \}$$

其中, μ_1, μ_2 是零阶贝塞尔函数的根。

对于长度为 $2l$, 直径为 $2a_0$ 的有限长圆柱有

$$\begin{aligned} \frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} &= C(dt/a_0^2)/S(dt/l^2) \\ &\approx \frac{2\exp(-d\mu_1^2 t/a_0^2)}{\mu_1 J_1(\mu_1)} \frac{4}{\pi} \exp[-\pi^2 dt/(4l^2)] \end{aligned} \quad (5.8.9)$$

式(5.8.9)两边对时间 t 取偏导数

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -[\mu_1^2/a_0^2 + \pi^2/(4l^2)] d \frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} \quad (5.8.10)$$

对于半径为 R_0 的球有

$$\frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} = B(dt/R_0^2) = 2\exp(-\pi^2 dt/R_0^2) \quad (5.8.11)$$



以及

$$\frac{\partial T_0}{\partial t} = \pi^2 R_0^{-2} d \frac{T_0 - T_a}{T_i - T_a} \quad (5.8.12)$$

由式(5.8.10)、式(5.8.11),根据当量球定义可得

$$\begin{aligned} & -[\mu_1^2/a_0^2 + \pi^2/(4l^2)]d[(T_0 - T_a)/(T_i - T_a)]_{\text{实体}} \\ & = -\pi^2 R_0^{-2} d[(T_0 - T_a)/(T_i - T_a)]_{\text{当量球}} \end{aligned} \quad (5.8.13)$$

整理得

$$R_0 = \left(\frac{\pi^2}{\mu_1^2/a_0^2 + \pi^2/(4l^2)} \right)^{1/2} \quad (5.8.14)$$

其中, $\mu_1 = 2.404 \times 8^{[34]}$ 。式(5.8.14)就是长度为 $2l$, 直径为 $2a_0$ 的有限长圆柱的当量球半径计算公式。对于等高圆柱, 有

$$R_0 = 1.093 \times 7a_0 \quad (5.8.15)$$

用 5.6 节中实验装置, 对 $\phi 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的 RDX 等高圆柱进行热点火实验。实验时用铝箔做成 $\phi 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的等高圆柱形容器, 然后装入炸药 RDX, 最后进行严密密封。每次实验用药量为 2.5 g , 装药密度为 940 kg/m^3 。在药剂轴线处插入直径为 0.5 mm 的热电偶, 测量温度的变化, 当温度发生突变时, 触发计时装置, 记录装置即可记录下从实验开始到炸药点火的时间。不断改变恒温温度, 直到药剂不再点火为止。由于药量增加到 2.5 g , 而且药剂是在密封条件进行实验的, 4 小时不点火即停止实验的方法就不合适了, 为此将实验时间规定为 3 天(72 小时)。所得实验结果如表 5.15 所示。

表 5.15 RDX 的热点火实验结果($\phi 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}, 2.5 \text{ g}$)

$T_a/^\circ\text{C}$	200	199	195	190	185	180	175
t/min	3	4	10	41	200	1 560	不点火

从表 5.15 可以看出, 随着恒温温度的降低, 点火延滞期越来越长, 当温度降低到 175°C 时, 药剂不再点火。实测 RDX 的临界点火温度在 $175^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 之间。

根据式(5.8.15), 上述等高圆柱的当量球半径为 $R_0 =$



$1.0937 \times 7.5 = 8.2 \text{ mm}$ 。利用表 5.4 中 Rogers 在限定性条件下测得的 RDX 物理、化学常数,用球的热点火方程($j=2$)求得 RDX 的临界点火温度为 $T_{a,cr} = 175.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$,与实测结果相吻合。对于其他形状的反应物,均可以用上述方法求其当量球半径,然后按球形反应物来进行计算。

5.9 小 结

本章将定态方程组临界性的定义引入热点火问题的研究中,结合数值方法得出用打靶法求热点火方程临界条件和临界性消失(转变性)的条件式(5.4.4)和式(5.4.5)。这两个表达式比传统热自燃理论中的有关表达式简化很多。在此基础上,建立求解热点火方程的一般解、临界解和转变解的软件。用这些程序求得的临界解、转变解与分析解和其他数值方法得出的经典结果符合得非常好,说明本章建立的计算方法和软件是成功的,在一些极限情况下(如 $Bi \rightarrow 0$),其他算法很难保证计算精度,本章方法能给出精确的结果。

本章的重点是临界环境温度的计算,为此,进一步建立求解单个放热反应系统临界点火温度的计算程序,该程序可同时给出指数近似及非指数近似下的临界参数,包括临界判据 δ_{cr} 、临界量纲为 1 的温度差 $\theta_{0,cr}$ 、临界表面温度梯度 Γ_{cr} 及相应的临界环境温度 $T_{a,cr}$ 和系统中心处的温度 $T_{0,cr}$ 等。与 Rogers 在实验中测得的 10 种炸药临界温度结果(平板模型,小药量实验)相一致。

进一步研究较大药量情况下的点火情况,用圆柱形反应物实测 HMX、3 号小粒黑火药和单基发射药 3 种含能材料在不同尺寸下的临界点火温度。计算结果表明,实测值与计算值基本一致,两者相差最大不超过 $\pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这部分工作说明热点火理论在较大药量(1 g 左右)时,仍可成功地解决实际中的临界温度计算问题。

对于非 A 类形状的反应物,文中也给出了一种处理方法。

第 6 章 平行的多个反应放热系统的高温环境点火

第 5 章建立了求解化学放热系统临界参数的计算方法,并与几种含能材料的实验结果进行对比,两者取得了比较好的一致性。然而,单质炸药或单一组分的其他含能材料已经很难适应武器系统发展的需要。现在广泛使用复合含能材料和混合药剂,在这些复杂的化学放热系统中,往往同时存在两个或两个以上的放热反应。在化工生产中,也经常出现同一系统中具有多个化学反应的情况。

这种多个反应系统比单个反应系统复杂得多。一方面,几个化学反应之间可能在化学上有着直接的联系,例如 $A \rightarrow B, B \rightarrow C$, 前一反应的产物是后一反应的反应物;更复杂的还可能有 $A \rightarrow B, B + C \rightarrow 2B$, 在第二步反应中包含有自催化过程。除这类化学反馈现象之外,各反应之间还存在由于放热效应而使反应速率自动加速的现象。很显然,系统内任一反应释放出的热量都会导致系统温度升高,从而影响所有反应的反应速率。本章不涉及各反应在化学上具有复杂关系的放热系统,而只讨论各反应在化学上相互独立的(平行的)放热系统。

此外,本章最后讨论几个热点火问题的实际应用例子。

如系统由几个相互独立的放热反应构成(以下简称多反应系统),根据能量守恒原理,系统内总的热释放速率等于几个独立放热反应热释放速率的总和。由此,可以写出多个平行反应体系的热平衡方程。



6.1 多个平行放热反应系统热点火基本方程

假设系统由 n 个相互独立的放热反应组成, 其中第 i 个反应以 $R_i \exp(-E_i/RT)$ 的速率放出反应热 Q_i 。如果系统综合的导热系数为 k , 则系统的定态热平衡方程可写为

$$k \nabla^2 T + \sum_{i=1}^n Z_i = 0 \quad (6.1.1)$$

其中 Z_i 表示第 i 个反应单位体积的能量释放速率(能量密度), 即

$$Z_i = Q_i R_i \exp(-E_i/RT) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6.1.2)$$

式(6.1.2)中 R_i 包含了第 i 个反应的指前因子和反应物浓度两个因素。对于固态反应物, $R_i = \sigma_i A_i$, σ_i 为第 i 个反应的反应物密度。

显然, 系统获得的总能量为各反应释放能量的总和, 即

$$Z = \sum_{i=1}^n Z_i \quad (6.1.3)$$

由式(6.1.3)可以得到单位体积内与环境温度 T_a 有关的热释放速率为

$$\left. \frac{d \ln Z}{dT} \right|_{T=T_a} = \frac{1}{RT_a^2} \frac{\sum_{i=1}^n Z_i E_i}{\sum_{i=1}^n Z_i} \bigg|_{T=T_a} \quad (6.1.4)$$

为了方便, 定义多个平行放热反应系统的等效活化能 E 为

$$E = RT_a^2 \left. \frac{d \ln Z}{dT} \right|_{T=T_a} = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i E_i}{\sum_{i=1}^n Z_i} \bigg|_{T=T_a} \quad (6.1.5)$$

若进一步定义

$$\alpha_i = \frac{Z_i}{Z} \bigg|_{T=T_a} \quad (6.1.6)$$

则等效活化能可以记为



$$E = \sum_{i=1}^n \alpha_i E_i \quad (6.1.7)$$

由式(6.1.5)定义的多个平行放热反应系统的等效活化能 E 在形式上与单反应系统的活化能 $E = RT^2 \mathrm{d} \ln Z / \mathrm{d} T$ 相类似。在以上定义中 α_i 则表示第 i 个反应的热释放对系统放热的贡献百分数。显然应有

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (6.1.8)$$

式(6.1.5)定义的多反应系统的等效活化能 E 是一个非常重要的概念,它使多反应体系的热平衡方程具有与单反应体系相类似的形式,从而使这种复杂系统临界温度的计算变得容易处理。

进一步将第 i 个反应的活化能 E_i 与系统等效活化能 E 的比值记为 η_i ,即

$$\eta_i = E_i / E \quad (6.1.9)$$

则可得到以下关系式

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \eta_i = 1 \quad (6.1.10)$$

使用等效活化能 E 来定义量纲为 1 的温度 θ 和量纲为 1 的活化能 ϵ ,则 θ 和 ϵ 的定义式在形式上仍与第 5 章相同。式(6.1.2)中的 Z_i 现在可以写成

$$Z_i = Z_i(T_a) \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon \theta)] \quad (6.1.11)$$

$Z(T_a)$ 表示温度等于环境温度 T_a 时的 Z_i 值,代入式(6.1.1)中得

$$\nabla^2 \theta + [a_0^2 E Z(T_a) / k R T_a^2] \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon \theta)] = 0$$

若再定义等效 Frank - Kamenetskii 参数如下

$$\delta = \frac{a_0^2 E Z(T_a)}{k R T_a^2} \quad (6.1.12)$$

则多反应系统的量纲为 1 的热平衡方程仍具有以下简单形式

$$\nabla^2 \theta + \delta f(\theta) = 0 \quad (6.1.13)$$

其中, δ 为等效 Frank - Kamenetskii 参数,而 $f(\theta)$ 的形式变为



$$f(\theta) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon \theta)] \quad (6.1.14)$$

本章中采用的边界条件仍与第 5 章相同。

式(6.1.12)定义的 δ 和式(5.5.1)的定义在形式上有些不同,但本质上一致,两者都反映系统热释放速率的大小,因此 δ 又被称为量纲为 1 的热释放速率。当系统的热释放速率 δ 大于其临界值 δ_{cr} 时,热点火就不可避免。从式(6.1.12)可以看出, δ 不仅与热释放速率 $Z(T_a)$ 有关,而且与反应物尺寸 a_0 以及导热系数 k 有关,它是一个综合示性参数,具有深刻的物理含义。

由式(6.1.14)可知,多反应系统的热释放项 $f(\theta)$ 包含了新参数 α_i 和 η_i ,除去两个归一化条件式(6.1.8)和式(6.1.10)外,具有 n 个独立反应的放热系统共增加了 $(2n-2)$ 个独立的、新的约束参数。

当 $Bi=0$ 时,式(6.1.12)可得到从温度具有空间分布的系统到均温系统的转化。对于均温系统,则可类似地得到多反应系统的定态热平衡方程

$$\phi f(\theta) - \theta = 0 \quad (6.1.15)$$

式中

$$\phi = \frac{VEZ(T_a)}{\chi SRT_a^2} \quad (6.1.16)$$

是系统的等效 Semenov 数。 V 表示反应物体积, S 表示面积。

6.2 双反应系统的热点火临界值和转变值

对于系统中只有两个相互独立的平行放热反应的情况,新参数的数目为 $(2 \times 2 - 2) = 2$,这就是说 $\alpha_1, \alpha_2, \eta_1, \eta_2$ 4 个参数中只有两个是独立的。此时定义

$$\omega = \frac{E_2}{E_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (6.2.1)$$



这样, α_2 、 η_1 、 η_2 均可以由两个参数 ω 和 α_1 来表示, 即

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= 1 - \alpha_1 \\ \eta_1 &= 1 / [\alpha_1 + (1 - \alpha_1)\omega] \\ \eta_2 &= \omega\eta_1 = \omega / [\alpha_1 + (1 - \alpha_1)\omega]\end{aligned}$$

式(6.2.1)表明, ω 的意义是第二个反应与第一个反应的活化能之比。当 $\omega = 1$, 或者 $\alpha_1 = 0$ ($\alpha_2 = 0$) 时, 多反应系统就变成单反应系统。

将双反应系统热点火方程的定态解绘成图, 与定态图图 5.1 相类似(此处略)。 α_1 和 ω 没有改变热点火的性质, 只是影响图中临界点和转变点所在位置。此时, 点火判据不仅与量纲为 1 的活化能 ϵ 有关, 而且与新参数 α_1 和 ω 有关。

对于均温系统, 容易导出其临界条件为

$$\theta = (1 + \epsilon\theta)^2 \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon\theta)]}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \eta_i \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon\theta)]} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6.2.2)$$

转变条件为

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \eta_i \left[\frac{\eta_i}{(1 + \epsilon\theta)^4} - \frac{2\epsilon}{(1 + \epsilon\theta)^3} \right] \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon\theta)] = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6.2.3)$$

式(6.2.2)和式(6.2.3)用迭代法分别解出均温系统热点火的临界值和转变值。临界参数与 ϵ 的关系见表 6.1, 转变值与 α_1 和 ω 的关系见表 6.2。从这些表中可见临界参数 ψ_{cr} 和 θ_{cr} 随着 ϵ 的增加而增加, 但其转变值 ϵ_{tr} 比单反应系统增大, 即

$$\epsilon_{tr}(\text{双反应}) > \epsilon_{tr}(\text{单反应}) = 0.25$$

这说明双反应系统的临界(具有点火性质的)区域变大。

表 6.1 双反应均温系统热点火临界参数随 ε 的变化 ($\omega=2, \alpha_1=0.2$)

ε	θ_{cr}	ψ_{cr}
0.00	0.961 443	0.360 163
0.01	0.980 086	0.363 676
0.02	0.999 658	0.367 293
0.03	1.020 241	0.371 022
0.04	1.041 927	0.374 867
0.05	1.064 817	0.378 836
0.06	1.089 030	0.382 937
0.07	1.114 702	0.387 179
0.08	1.141 987	0.391 572
0.09	1.171 069	0.396 127
0.10	1.202 158	0.400 854
0.11	1.235 506	0.405 769
0.12	1.271 410	0.410 886
0.13	1.310 230	0.416 224
0.14	1.352 402	0.421 800
0.15	1.398 472	0.427 641
0.16	1.449 111	0.433 771
0.17	1.505 189	0.440 224
0.18	1.567 837	0.447 037
0.19	1.637 572	0.454 259
0.20	1.719 495	0.461 946
0.21	1.813 642	0.470 173
0.22	1.925 635	0.479 038
0.23	2.063 066	0.488 675
0.24	2.239 846	0.499 282
0.25	2.486 588	0.511 181
0.26	2.902 667	0.525 018
0.266 627 286 *	3.900 209	0.536 259

* 转变值。

表 6.2 双反应均温系统热点火转变值与 α_1 和 ω 的关系

转变值	α_1	ω				
		1.1	1.5	2.0	3.0	5.0
ε_{tr}	0.1	0.250 35	0.254 030	0.258 110	0.262 938	0.267 146
ψ_{tr}		0.541 322	0.540 472	0.538 654	0.535 590	0.532 244
θ_{tr}		3.999 582	3.982 448	3.948 952	3.897 564	3.846 082
ε_{tr}	0.2	0.250 647	0.257 964	0.266 627	0.277 345	0.287 048
ψ_{tr}		0.541 313	0.539 828	0.536 271	0.529 875	0.522 632
θ_{tr}		3.999 384	3.968 781	3.902 448	3.796 187	3.688 335
ε_{tr}	0.3	0.250 879	0.261 715	0.275 503	0.293 455	0.319 442
ψ_{tr}		0.541 314	0.538 456	0.534 328	0.524 334	0.512 509
θ_{tr}		3.999 382	3.959 919	3.862 385	3.687 225	3.526 834
ε_{tr}	0.4	0.251 042	0.265 150	0.284 629	0.311 529	0.338 346
ψ_{tr}		0.541 321	0.539 410	0.533 025	0.519 202	0.501 925
θ_{tr}		3.999 547	3.957 020	3.831 639	3.603 104	3.361 999
ε_{tr}	0.5	0.251 126	0.268 077	0.293 776	0.331 819	0.372 200
ψ_{tr}		0.541 335	0.539 746	0.532 655	0.514 898	0.491 049
θ_{tr}		3.999 832	3.961 514	3.814 766	3.517 876	3.195 009
ε_{tr}	0.6	0.251 124	0.270 180	0.302 480	0.354 461	0.414 078
ψ_{tr}		0.541 350	0.540 514	0.533 670	0.512 208	0.480 328
θ_{tr}		4.000 177	3.975 049	3.819 408	3.449 492	3.028 845
ε_{tr}	0.7	0.251 033	0.270 955	0.309 758	0.379 137	0.466 930
ψ_{tr}		0.541 364	0.541 713	0.536 776	0.512 741	0.470 960
θ_{tr}		4.000 499	3.999 018	3.859 411	3.414 886	2.871 297
ε_{tr}	0.8	0.250 812	0.269 497	0.313 336	0.403 856	0.534 417
ψ_{tr}		0.541 372	0.543 176	0.543 042	0.520 282	0.466 559
θ_{tr}		4.000 685	4.032 391	3.962 395	3.457 562	2.745 964
ε_{tr}	0.9	0.250 476	0.264 000	0.306 637	0.419 076	0.615 511
ψ_{tr}		0.541 367	0.544 133	0.553 274	0.546 262	0.482 079
θ_{tr}		4.000 587	4.061 365	4.185 975	3.737 817	2.755 129
ε_{tr}	1.0			0.250 000		
ψ_{tr}				0.541 341		
θ_{tr}				4.000 000		



对于温度具有空间分布的双反应系统,可用第 5 章中建立的打靶法来求解,注意此时

$$R(\theta) = \sum_{i=1}^2 \alpha_i \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon \theta)]$$

即可。表 6.3 是临界值与 Bi 的关系,表 6.4 列出了转变值与 α_1 的关系。图 6.1 则反映了点火判据 δ_{cr} 与参数 α_1 和 ω 的关系。显然 α_1 和 ω 对点火判据的影响是明显的,当 ω 为常数时, δ_{cr} 随 α_1 的变化有极小值,此时系统的热稳定性最差。

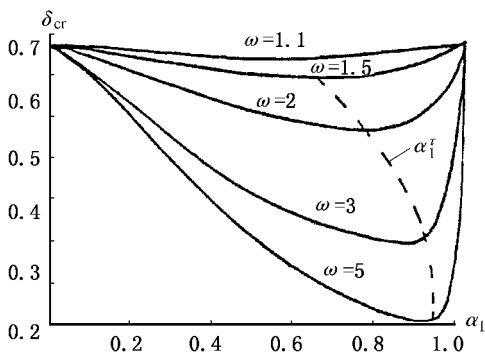


图 6.1 δ_{cr} 与参数 α_1 和 ω 的关系

当 α_1 固定时,活化能之比 ω 越大,点火数据 δ_{cr} 下降越多,点火越容易。概括来说,双反应系统的 δ_{cr} 比单反应系统变小了。这表示,在一种单质炸药中加入另一种活化能更低的炸药组分时,该体系会比原来体系的热稳定性有很大下降,两者的活化能相差越大会导致原来的体系越不稳定。



表 6.3 双反应非均温系统热点火临界参数随 Bi 数的变化
($\alpha_1=0.2, \omega=2, \varepsilon=0.01$)

j	Bi	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	$\theta_{1,cr}$	Γ_{cr}
0	10^4	0.867 958	1.162 864	$0.196\ 057 \times 10^{-8}$	1.960 569
	10^3	0.866 399	1.162 864	$0.195\ 803 \times 10^{-2}$	1.958 026
	10^2	0.851 046	1.162 822	$0.193\ 285 \times 10^{-1}$	1.932 846
	10^1	0.720 425	1.159 362	0.170 485	1.704 853
	10^0	0.267 559	1.082 946	0.707 129	0.707 129
	10^{-1}	$0.351\ 833 \times 10^{-1}$	0.995 648	0.947 870	$0.947\ 870 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$0.362\ 467 \times 10^{-2}$	0.981 711	0.980 082	$0.980\ 082 \times 10^{-2}$
	10^{-5}	$0.363\ 675 \times 10^{-5}$	0.980 082	0.980 082	$0.980\ 082 \times 10^{-5}$
1	10^4	1.976 212	1.357 826	$0.196\ 158 \times 10^{-8}$	1.961 584
	10^3	1.972 660	1.357 825	$0.195\ 980 \times 10^{-2}$	1.959 805
	10^2	1.937 657	1.357 730	$0.194\ 202 \times 10^{-1}$	1.942 023
	10^1	1.634 528	1.349 416	0.176 656	1.766 559
	10^0	0.569 287	1.164 021	0.748 690	0.748 690
	10^{-1}	$0.709\ 519 \times 10^{-1}$	1.003 965	0.955 602	$0.955\ 602 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$0.725\ 658 \times 10^{-2}$	0.982 529	0.977 636	$0.977\ 636 \times 10^{-2}$
	10^{-5}	$0.727\ 472 \times 10^{-5}$	0.980 089	0.980 083	$0.980\ 083 \times 10^{-5}$
2	10^4	3.281 656	1.573 916	$0.196\ 220 \times 10^{-8}$	1.962 203
	10^3	3.275 755	1.573 914	$0.196\ 001 \times 10^{-2}$	1.961 010
	10^2	3.217 525	1.573 755	$0.194\ 902 \times 10^{-1}$	1.949 017
	10^1	2.706 405	1.559 129	0.181 934	1.819 342
	10^0	0.890 823	1.229 201	0.781 452	0.781 452
	10^{-1}	$1.069\ 547 \times 10^{-1}$	1.009 114	0.960 382	$0.960\ 382 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$1.089\ 030 \times 10^{-2}$	0.983 022	0.978 125	$0.978\ 125 \times 10^{-2}$
	10^{-5}	$1.091\ 208\ 5 \times 10^{-5}$	0.980 088	0.980 084	$0.980\ 084 \times 10^{-5}$

表 6.4 双反应非均温系统热点火转变值随 α_1 的变化 ($\omega=2$)

j, Bi	α_1	ϵ_{tr}	δ_{tr}	$\theta_{0, tr}$	$\theta_{1, tr}$
$j=0$ $Bi=10^4$	0.1	0.253 797	1.300 368	4.833 267	$7.715\ 381 \times 10^{-2}$
	0.2	0.262 223	1.294 365	4.775 442	$7.624\ 096 \times 10^{-2}$
	0.3	0.271 015	1.289 437	4.725 372	$7.545\ 112 \times 10^{-2}$
	0.4	0.280 069	1.286 072	4.686 542	$7.483\ 952 \times 10^{-2}$
	0.5	0.289 166	1.284 999	4.666 479	$7.449\ 369 \times 10^{-2}$
	0.6	0.292 875	1.287 340	4.668 486	$7.456\ 077 \times 10^{-2}$
	0.7	0.305 188	1.294 871	4.715 477	$7.530\ 794 \times 10^{-2}$
	0.8	0.308 938	1.310 348	4.839 501	$7.727\ 166 \times 10^{-2}$
	0.9	0.302 646	1.336 258	5.114 037	$8.160\ 319 \times 10^{-2}$
	1.0	0.245 780	1.307 112	4.896 548	$7.815\ 319 \times 10^{-2}$
$j=1$ $Bi=10^{-2}$	0.1	0.258 110	0.010 751	3.958 802	3.939 090
	0.2	0.266 627	0.010 703	3.912 181	3.892 902
	0.3	0.295 503	0.010 664	3.872 018	3.852 739
	0.4	0.284 629	0.010 638	3.841 196	3.822 070
	0.5	0.293 776	0.010 631	3.824 280	3.805 239
	0.6	0.302 480	0.010 651	3.828 934	3.809 869
	0.7	0.309 758	0.017 013	3.869 037	3.849 773
	0.8	0.313 335	0.010 833	3.972 228	3.952 499
	0.9	0.306 637	0.011 425	4.196 415	4.175 520
	1.0	0.249 999	0.010 804	4.009 977	3.990 010
$j=2$ $Bi=10^1$	0.1	0.247 917	4.127 235	6.986 070	0.746 412
	0.2	0.256 217	4.107 126	6.900 940	0.737 372
	0.3	0.264 891	4.090 460	9.826 755	0.729 499
	0.4	0.273 842	4.078 817	6.768 471	0.723 328
	0.5	0.282 865	4.074 575	6.733 397	0.719 681
	0.6	0.291 530	4.081 421	6.736 540	0.719 989
	0.7	0.298 922	4.105 266	6.800 449	0.726 862
	0.8	0.302 894	4.155 577	6.975 015	0.745 427
	0.9	0.297 154	4.242 606	7.370 700	0.787 458
	1.0	0.240 029	4.149 706	7.078 874	0.756 271



6.3 双反应系统的临界点火温度

双反应系统的临界点火温度 $T_{a,cr}$ 的计算仍取决于是否在点火模型中采用指数近似。与单反应系统不同的是,即使在指数近似的情况下,也不可能由一个类似于式(5.5.3)的简单关系式求得临界点火温度 $T_{a,cr}$,因为双反应系统的点火判据 δ_{cr} 不仅与量纲为1的活化能 ϵ 有关,而且与 ω 和 α_1 有关,其中 α_1 与 $T_{a,cr}$ 有关。因而在 $T_{a,cr}$ 确定之前是无法得到 δ_{cr} 的,必须与第5章中建立的打靶法联立起来求解。以下是具体的计算步骤。

- ① 假设临界温度 T_a ;
- ② 根据以下各式分别计算 Z_i 、 α_i 、 E 、 ϵ 和 ω 的值

$$Z_i(T_a) = Q_i A_i \exp(-E_i/RT_a)$$

$$Z(T_a) = \sum Z_i(T_a)$$

$$\alpha_i(T_a) = Z_i(T_a)/Z(T_a)$$

$$E(T_a) = \sum \alpha_i E_i$$

$$\omega = E_2/E_i$$

$$\epsilon(T_a) = RT_a/E(T_a)$$

- ③ 用打靶法求解临界点火判据 δ_{cr} 的值;
- ④ 进行迭代计算新的 T_a 值

$$\delta_{cr} = \frac{a_0^2 E(T_a) Z(T_a)}{k R T_a^2}$$

⑤ 判别 T_a^{k+1} 与 T_a^k 之间的误差,如果满足给定精度,则停止运算;否则返回第②步重新进行迭代,直到满足精度要求为止。

将 HMX 和 RDX 按质量比 80/20 配成混合炸药,用第5章中介绍的测临界温度的方法进行实验,测得结果见表 6.5。



表 6.5 HMX/RDX 的实测临界点火温度

a_0/mm	$\sigma_1/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\sigma_2/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$T_{a,cr}/^\circ\text{C}$
2.5	740	180	205~211
2.0	760	190	211~216
1.5	740	180	216~220

用上面介绍的算法求得的临界点火温度及其他临界参数见表 6.6。计算中 HMX 和 RDX 的物理、化学参数与第 5 章相同,即

$$\text{HMX } Q_1 = 2.09 \times 10^6 \text{ J/kg}, E_1 = 220.3 \text{ kJ/mol}, A_1 = 10^{19.7}/\text{s}$$

$$\text{RDX } Q_2 = 2.09 \times 10^6 \text{ J/kg}, E_2 = 196.9 \text{ kJ/mol}, A_2 = 2.02 \times 10^{18}/\text{s}$$

混合炸药的导热系数测定值 $k = 25.5 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ [1]。

表 6.6 HMX/RDX 临界点火温度计算值

(a) $\epsilon=0$							
a_0 /mm	σ_1 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	σ_2 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}$ / $^{\circ}\text{C}$	
2.5	740	180	1.997 998	1.383 557	211.9	225.3	
2.0	760	190	1.997 924	1.383 457	216.5	230.1	
1.5	740	180	1.997 830	1.383 322	222.4	236.4	
(b) $\epsilon \neq 0$							
a_0 /mm	σ_1 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	σ_2 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{0,\text{cr}}$ / $^{\circ}\text{C}$
2.5	740	180	0.020 086	2.043 111	1.447 403	212.1	226.2
2.0	760	190	0.020 259	2.043 434	1.447 868	216.7	231.0
1.5	740	180	0.010 485	2.043 875	1.448 479	222.7	237.3

从表 6.5 和表 6.6 可以看出,测定结果比计算结果更高。这主要是由于 RDX 的动力学参数的测试条件与本实验条件有较大差异。RDX 的动力学参数是在样品池密封条件下测得的 [2],而本点火实验是在非限定性条件下进行的,实验过程中发现接近临界温度时 RDX 熔融、气化现象严重。这说明限定条件下,由于分解



产物无法排出影响了反应速率,从而使测出的动力学参数值在应用到非限定实验时显得偏高一些,计算出来的临界温度也相应高一些。文献[3]指出,反应器是否密封对反应速率和炸药的热分解有明显影响,且随炸药的种类不同而不同。为此,又采用热失重法测量了 RDX 的动力学参数^[4],此时的测定条件属于非限定型,与点火实验相近,在 173 °C~187 °C 范围内, $E \approx 190.6 \text{ J/mol}$, $A = 10^{17.8} / \text{s}$,采用这组动力学参数求得的临界点火参数见表 6.7。表 6.7 的结果与实验结果更接近一些。

将黑火药和单基发射药按 80 : 20 和 50 : 50 的比例混制后进行临界点火实验,测得其临界点火温度分别见表 6.8、表 6.9。

表 6.7 HMX/RDX 临界点火温度的计算值

(a) $\epsilon=0$							
a_0 /mm	σ_1 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	σ_2 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ /°C	$T_{0,\text{cr}}$ /°C	
2.5	740	180	1.994 129	1.383 139	207.1	220.8	
2.0	760	190	1.993 995	1.382 950	211.7	225.8	
1.5	740	180	1.993 814	1.382 695	218.0	232.4	
(b) $\epsilon\neq0$							
a_0 /mm	σ_1 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	σ_2 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ /°C	$T_{0,\text{cr}}$ /°C
2.5	740	180	0.020 702	2.040 571	1.449 001	207.3	221.8
2.0	760	190	0.020 884	2.040 848	1.449 401	212.0	226.7
1.5	740	180	0.021 121	2.041 205	1.449 917	218.3	233.4

表 6.8 黑火药/发射药(80/20)的临界点火温度

a_0 / mm	$\sigma_1 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\sigma_2 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$T_{\text{a,cr}} / ^\circ\text{C}$
2.5	650	160	173~175
2.0	670	170	181~185
1.5	650	160	185~188



表 6.9 黑火药/发射药(50/50)的临界点火温度

a_0/mm	$\sigma_1/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\sigma_2/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$T_{a,cr}/^\circ\text{C}$
2.5	370	370	166~170
2.0	375	375	170~175
1.5	370	370	175~178

计算中用到的黑火药和单基发射药的物理、化学参数与第 5 章相同,导热系数 k 为实测^[1],具体数据如下:

黑火药: $Q_1 = 1.504 \times 10^6 \text{ J/kg}$, $E_1 = 193.1 \text{ J/mol}$,

$A_1 = 6.4 \times 10^{14} / \text{s}$;

发射药: $Q_2 = 3.264 \times 10^6 \text{ J/kg}$, $E_2 = 179.7 \text{ J/mol}$, $A_2 = 1 \times 10^{18} / \text{s}$;

$k_{80/20} = 18.39 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $k_{50/50} = 16.89 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$;

计算结果见表 6.10 和表 6.11。

表 6.10 黑火药/发射药(80/20)临界点火参数计算值

(a) $\epsilon=0$							
a_0 /mm	σ_1 /(kg · m ⁻³)	σ_2 /(kg · m ⁻³)	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ /°C	$T_{0,\text{cr}}$ /°C	
2.5	650	160	1.996 344	1.386 293	175.8	188.6	
2.0	670	170	1.996 344	1.386 293	179.1	193.2	
1.5	650	160	1.996 344	1.386 293	196.0	199.3	
(b) $\epsilon\neq 0$							
a_0 /mm	σ_1 /(kg · m ⁻³)	σ_2 /(kg · m ⁻³)	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ /°C	$T_{0,\text{cr}}$ /°C
2.5	650	160	0.020 709	2.042 560	1.452 560	176.0	189.5
2.0	670	170	0.029 011	2.043 428	1.453 242	179.4	194.1
1.5	650	160	0.021 177	2.044 047	1.454 147	186.1	199.9



表 6.11 黑火药/发射药(50/50)临界点火参数计算值

(a) $\varepsilon=0$							
a_0 /mm	σ_1 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	σ_2 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ /°C	$T_{0,\text{cr}}$ /°C	
2.5	370	370	1.996 344	1.386 294	166.8	179.2	
2.0	375	375	1.996 344	1.386 294	171.0	183.7	
1.5	370	370	1.996 344	1.386 294	176.6	189.5	
(b) $\varepsilon\neq 0$							
a_0 /mm	σ_1 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	σ_2 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ε	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{\text{a,cr}}$ /°C	$T_{0,\text{cr}}$ /°C
2.5	370	370	0.020 341	2.042 101	1.451 313	167.0	180.0
2.0	375	375	0.020 535	2.042 552	1.451 971	171.2	184.5
1.5	370	370	0.020 791	2.043 149	1.452 839	176.8	190.4

以上 3 种混合药剂的实测临界点火温度与计算结果相符合的事实表明,本章建立的多个平行放热反应系统热点火模型是合理的。以等效活化能 E 的定义为基础,引入 Frank - Kamenetskii 参数作为多个平行放热反应系统的点火判据是合适的。本章的实验结果与第 5 章中的结果对比还可以发现,在 HMX 中加入 20% 的 RDX 会使临界点火温度下降 20 °C 左右,这说明在热稳定性好的含能材料中加入少量热稳定性差的组分,会使混合体系的热稳定性比原来含能材料的热稳定性差很多。将表 5.11 中黑火药的临界点火温度、表 5.13 中单基发射药的临界点火温度和表 6.8、表 6.9 中混合体系的临界点火温度相比,这一点就更为突出,混合体系的临界点火温度接近于稳定性差的单基发射药的临界点火温度,而黑火药的结果大不相同(见表 6.12)。这些结果可以得出这样的结论:热稳定性差的组分在混合体系点火中起着重要作用。

在实验中使用热稳定性好的含能材料时,提高材料的纯度非常重要。



表 6.12 反应物组分对临界点火温度的影响

a_0 /mm	临界点火温度/℃			
	发射药	黑火药/发射药 (50/50)	黑火药/发射药 (80/20)	黑火药
2.5	158~160	166~170	173~175	285~290
2.0	160~165	170~175	181~185	290~292
1.5	165~168	175~178	185~188	298~300

6.4 小参数 ϵ 对指数近似下临界参数的修正

第 5 章建立了计算临界点火温度的程序,并成功预测多种含能材料试样的临界点火温度。但计算中要求解一系列微分方程,并且进行多重循环迭代,离开计算机是无法进行的。在指数近似时由式(5.5.3)可迅速估计出 $T_{a,cr}$ 的数值,这在实际中非常方便,因而至今仍被广泛采用。这种方法的关键在于 δ_{cr} 是事先求得的,事实上它假定 δ_{cr} 与 ϵ 无关(因取 $\epsilon=0$),进而与临界点火温度 $T_{a,cr}$ 无关,只与反应物形状、 Bi 有关。如当 $Bi \rightarrow \infty$ 时,有

$$\begin{array}{lll} \text{平板}(j=0) & \text{圆柱}(j=1) & \text{球}(j=2) \\ \delta_{cr} = 0.878\ 46 & \delta_{cr} = 2 & \delta_{cr} = 3.321\ 99 \end{array}$$

上一章中分析了这种近似处理所带来的误差。对于 ϵ 比较小的实际系统, $T_{a,cr}$ 的计算误差是可以接受的。但在要求高的计算,特别是 ϵ 比较大的场合,这种近似处理的误差难以接受。当 $\epsilon=0.05$ 时, δ_{cr} 的误差已达 $5\% \sim 6\%$, 当 $\epsilon=0.1$ 时, δ_{cr} 的误差将达 $12\% \sim 13\%$ (见表 6.1 和表 6.2)。因此寻求 δ_{cr} 关于 ϵ 的渐近表达式,以便得到既能将误差尽可能减小,同时又能在实际中方便使用的近似计算公式。

一、均温系统的渐近展开式

均温系统热点火基本方程为

$$\phi f(\theta, \epsilon) - \theta = 0 \quad (6.4.1)$$



若反应遵循 Arrhenius 定律,则有

$$f(\theta, \epsilon) = \exp[\theta/(1 + \epsilon \theta)] \quad (6.4.2)$$

若反应遵循双分子速率定律,则有

$$f(\theta, \epsilon) = (1 + \epsilon \theta)^{1/2} \exp[\theta/(1 + \epsilon \theta)] \quad (6.4.3)$$

对于多反应系统

$$f(\theta, \epsilon) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp[\eta_i \theta / (1 + \epsilon \theta)] \quad (6.4.4)$$

由临界条件 $d\Psi/d\theta=0$ 给出式(6.4.1)的临界关系式

$$f(\theta, \epsilon) = \theta f_{\theta}(\theta, \epsilon) = 0 \quad (6.4.5)$$

令

$$\theta(\epsilon) = \theta_0 + \theta_1 \epsilon + \theta_2 \epsilon^2 + \dots \quad (6.4.6)$$

式中, $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots$ 是待定系数。将 $f(\theta, \epsilon)$ 在 $\epsilon=0$ 附近用泰勒级数展开,有

$$\begin{aligned} f(\theta, \epsilon) &= f(\theta_0, \epsilon) + \left. \frac{df}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} \epsilon + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 f}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0} \epsilon^2 + \dots \\ &= A_0 + A_1 \epsilon + A_2 \epsilon^2 + \dots \end{aligned} \quad (6.4.7)$$

其中

$$A_0 = f_0$$

$$A_1 = f_{\theta} \theta_1 + f_{\epsilon}$$

$$A_2 = \frac{1}{2} (f_{\theta\theta} \theta_1^2 + 2f_{\theta\epsilon} \theta_1 + f_{\theta\theta} + f_{\epsilon\epsilon} + 2f_{\theta} \theta_2)$$

$$\begin{aligned} A_3 = \frac{1}{6} (f_{\theta\theta\theta} \theta_1^3 + 3f_{\theta\theta\epsilon} \theta_1^2 + 3f_{\theta\epsilon\epsilon} \theta_1 + f_{\epsilon\epsilon\epsilon} + \\ 6f_{\theta\theta} \theta_1 \theta_2 + 6f_{\theta\epsilon} \theta_2 + 6f_{\theta} \theta_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_4 = \frac{1}{24} (f_{\theta\theta\theta\theta} \theta_1^4 + 4f_{\theta\theta\theta\epsilon} \theta_1^3 + 6f_{\theta\theta\epsilon\epsilon} \theta_1^2 + 4f_{\theta\epsilon\epsilon\epsilon} \theta_1 + f_{\epsilon\epsilon\epsilon\epsilon} + \\ 12f_{\theta\theta\theta} \theta_1^2 \theta_2 + 24f_{\theta\theta\epsilon} \theta_1 \theta_2 + 12f_{\theta\epsilon\epsilon} \theta_2 + 24f_{\theta\theta} \theta_1 \theta_3 + \\ 12f_{\theta\theta} \theta_2^2 + 24f_{\theta\epsilon} \theta_3 + 24f_{\theta} \theta_4) \end{aligned}$$

$$f_0 = f(\theta_0, 0), f_{\theta} = \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_{\epsilon=0}, f_{\theta\epsilon} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0}, \dots$$

类似地,将 $f_{\theta}(\theta, \epsilon)$ 在 $\epsilon=0$ 处展开,得到



$$f_{\theta}(\theta, \epsilon) = B_0 + B_1\epsilon + B_2\epsilon^2 + \dots \quad (6.4.8)$$

其中

$$B_0 = f_0$$

$$B_1 = f_{\theta\theta}\theta_1 + f_{\theta\epsilon}$$

$$B_2 = \frac{1}{2}(f_{\theta\theta\theta}\theta_1^2 + 2f_{\theta\theta\epsilon}\theta_1 + f_{\theta\epsilon\epsilon} + 2f_{\theta\theta}\theta_2)$$

$$B_3 = \frac{1}{6}(f_{\theta\theta\theta\theta}\theta_1^3 + 3f_{\theta\theta\theta\epsilon}\theta_1^2 + 3f_{\theta\theta\epsilon\epsilon}\theta_1 + f_{\theta\epsilon\epsilon\epsilon} + 6f_{\theta\theta\theta}\theta_1\theta_2 + 6f_{\theta\theta\epsilon}\theta_2 + 6f_{\theta\theta}\theta_3)$$

$$B_4 = \frac{1}{24}(f_{\theta\theta\theta\theta\theta}\theta_1^4 + 4f_{\theta\theta\theta\theta\epsilon}\theta_1^3 + 6f_{\theta\theta\theta\epsilon\epsilon}\theta_1^2 + 4f_{\theta\theta\epsilon\epsilon\epsilon}\theta_1 + f_{\theta\epsilon\epsilon\epsilon\epsilon} + 12f_{\theta\theta\theta\theta}\theta_1^2\theta_2 + 24f_{\theta\theta\theta\epsilon}\theta_1\theta_2 + 12f_{\theta\theta\epsilon\epsilon}\theta_2 + 24f_{\theta\theta}\theta_4)$$

把式(6.4.6)、式(6.4.7)和式(6.4.8)一并代回式(6.4.5)中, 可得到以下摄动方程组

$$\epsilon^0: A_0 - \theta_0 B_0 = 0$$

$$\epsilon^1: A_1 - \theta_0 B_1 - \theta_1 B_0 = 0$$

$$\epsilon^2: A_2 - \theta_0 B_2 - \theta_1 B_1 - \theta_2 B_0 = 0$$

$$\epsilon^3: A_3 - \theta_0 B_3 - \theta_1 B_2 - \theta_2 B_1 - \theta_3 B_0 = 0$$

$$\epsilon^4: A_4 - \theta_0 B_4 - \theta_1 B_3 - \theta_2 B_2 - \theta_3 B_1 - \theta_4 B_0 = 0$$

从以上摄动方程中, 可依次解出 $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots$ 。对于具体的函数 $f(\theta, \epsilon), A_i, B_i$ 均为常数。

$$(1) f(\theta, \epsilon) = \exp[\theta/(1+\epsilon\theta)]$$

容易求得

$$A_0 = e, B_0 = e, \theta_0 = 1$$

$$A_1 = e, B_1 = -e, \theta_1 = 2$$

$$A_2 = \frac{5}{2}e, B_2 = -\frac{1}{2}e, \theta_2 = 5$$

$$A_3 = \frac{43}{6}e, B_3 = -\frac{5}{6}e, \theta_3 = 14$$

$$A_4 = \frac{529}{24}e, B_4 = -\frac{43}{24}e, \theta_4 = 42$$



得到 $\theta_{cr} = 1 + 2\epsilon + 5\epsilon^2 + 14\epsilon^3 + 42\epsilon^4 + \dots$ (6.4.9)

$$\psi_{cr} = e^{-1} \left(1 + \epsilon + \frac{3}{2}\epsilon^2 + \frac{17}{6}\epsilon^3 + \frac{149}{24}\epsilon^4 + \dots \right) \quad (6.4.10)$$

由式(6.4.10)容易求得不同 ϵ 时的点火判据 ψ_{cr} 的值。表 6.13 所列为式(6.4.9)和式(6.4.10)的渐近解与准确解的对比。容易看出,直到 $\epsilon=0.1$,两者小数点后四位有效数字基本一致。

表 6.13 渐近解与准确解的对比

ϵ	渐 近 解		准 确 解	
	θ_{cr}	ψ_{cr}	θ_{cr}	ψ_{cr}
0	1	0.371 6	1	0.367 9
0.01	1.020 5	0.371 6	1.020 5	0.371 6
0.02	1.042 1	0.375 5	1.042 1	0.375 5
0.03	1.604 9	0.379 4	1.604 9	0.379 4
0.04	1.089 0	0.383 6	1.089 0	0.383 6
0.05	1.114 5	0.387 8	1.114 6	0.387 8
0.10	1.268 2	0.411 5	1.270 2	0.411 5

通常计算临界温度时,取式(6.4.10)中的前两项即可,即取 $\psi_{cr} \approx e^{-1}(1 + \epsilon)$,当 $\epsilon = 0.05$, ψ_{cr} 的误差为 $(0.386\ 3 - 0.387\ 8)/0.387\ 8 = -0.39\%$,这样造成的 $T_{a,cr}$ 计算误差不大于 $0.1\ ^\circ\text{C}$ 。

因此,用下面式子可计算均温系统临界温度 $T_{a,cr}$

$$\frac{VQ\sigma EA \exp(-E/RT_{a,cr})}{\chi SRT_{a,cr}^2} = -e^{-1} \left(1 + \frac{RT_{a,cr}}{E} \right) \quad (6.4.11)$$

$$(2) f(\theta, \epsilon) = (1 + \epsilon\theta)^{1/2} \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)]$$

同样方法可以得到以下两式

$$\theta_{cr} = 1 + \frac{3}{2}\epsilon + \frac{1}{4}\epsilon^2 + \frac{45}{8}\epsilon^3 + \frac{197}{16}\epsilon^4 + \dots \quad (6.4.12)$$

$$\psi_{cr} = e^{-1} \left(1 + \frac{1}{2}\epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \frac{2}{3}\epsilon^3 + \dots \right) \quad (6.4.13)$$

二、温度具有空间分布的系统的展开式

对于温度具有空间分布的系统, δ_{cr} 与 ϵ 之间的关系不易得到。



实际中绝大部分系统不是均温系统,若能找到类似于式(6.4.10)和式(6.4.11)的近似计算公式,将使在计算化学放热系统的临界点火温度时可以用不用复杂的数值方法,只需进行简单的迭代计算即可比较准确地求得临界点火温度,这在实际中是很有意义的。同时也为热点火理论研究引入了新的数学方法和工具^[5~7]。

非均温系统定态热点火方程为

$$\nabla^2 \theta + \delta f(\theta) = 0, 0 \leq \rho \leq 1 \quad (6.4.14)$$

边界条件

$$d\theta/d\rho = 0, \rho = 0 \quad (6.4.15)$$

$$d\theta/d\rho + Bi\theta = 0, \rho = 1 \quad (6.4.16)$$

其中,对于单反应系统 $f(\theta) = \exp[\theta/(1+\epsilon\theta)]$,对于多反应系统 $f(\theta) = \sum \alpha_i \exp[\eta_i \theta/(1+\epsilon\theta)]$ 。

根据分歧理论^[8], δ_{cr} 成为上述热点火方程临界点的必要条件是其线性化方程成立。

$$\nabla^2 u + \delta f_\theta(\theta)u = 0, 0 \leq \rho \leq 1 \quad (6.4.17)$$

其中, u 是 θ 正值特征函数, $f_\theta(\theta) = df/d\theta$ 。

边界条件

$$du/d\rho = 0, \rho = 0 \quad (6.4.18)$$

$$du/d\rho + Bi u = 0, \rho = 1 \quad (6.4.19)$$

假设 θ, u 和 δ 可表示成小参数 ϵ 的级数形式

$$\theta = \theta_0 + \theta_1 \epsilon + \theta_2 \epsilon^2 + \dots \quad (6.4.20)$$

$$u = u_0 + u_1 \epsilon + u_2 \epsilon^2 + \dots \quad (6.4.21)$$

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 \epsilon + \delta_2 \epsilon^2 + \dots \quad (6.4.22)$$

其中, θ_1, u_1 为 ρ 的函数,而 δ_i 与 ρ 无关,是所要确定的待定参数。

将 $f(\theta)$ 在 $\epsilon=0$ 附近用泰勒级数展开,注意到 f 是 θ 和 ϵ 的函数,而 θ 又是 ϵ 的函数。

$$f(\theta) = f_0 + \left. \frac{df}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} \epsilon + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 f}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0} \epsilon^2 + \dots$$



$$\begin{aligned}
 &= [f_{\theta}(\theta)\theta'(\epsilon) + f_{\epsilon}(\theta)]_{\epsilon=0}\epsilon + \frac{1}{2}\{f_{\theta\theta}(\theta, \epsilon)[\theta'(\epsilon)]^2 + \\
 &\quad 2f_{\theta\epsilon}(\theta, \epsilon)\theta'(\epsilon) + f_{\epsilon\epsilon}(\theta, \epsilon) + f_{\theta}(\theta, \epsilon)\theta''(\epsilon)\}_{\epsilon=0}\epsilon^2 + \dots \\
 &= f_0 + (f_{\theta}\theta_1 + f_{\epsilon})\epsilon + \frac{1}{2}(f_{\theta\theta}\theta_1^2 + 2f_{\theta\epsilon}\theta_1 + f_{\epsilon\epsilon} + 2f_{\theta}\theta_2) + \dots
 \end{aligned} \tag{6.4.23}$$

其中

$$f_0 = f(\theta) \big|_{\epsilon=0} = f(\theta_0), \quad f_{\theta} = \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_{\epsilon=0}, \quad f_{\theta\theta} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right|_{\epsilon=0}$$

类似地, 将 $f_{\theta}(\theta)$ 在 $\epsilon=0$ 附近展开得

$$\begin{aligned}
 f_{\theta}(\theta) &= f_{\theta} + (f_{\theta\theta}\theta_1 + f_{\theta\epsilon})\epsilon + \frac{1}{2}(f_{\theta\theta\theta}\theta_1^2 + 2f_{\theta\theta\epsilon}\theta_1 + \\
 &\quad f_{\theta\epsilon\epsilon} + 2f_{\theta\theta}\theta_2)\epsilon^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{6.4.24}$$

将式(6.4.20)~式(6.4.24)一并代回式(6.4.14)和式(6.4.17)中, 得到以下摄动方程组

$$\epsilon^0: \quad \nabla^2 \theta_0 + \delta_0 f_0 = 0 \tag{6.4.25}$$

$$\epsilon^1: \quad \nabla^2 \theta_1 + \delta_0 (f_{\theta}\theta_1 + f_{\epsilon}) + f_0 \delta_1 = 0 \tag{6.4.26}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon^2: \quad \nabla^2 \theta_1 + \frac{1}{2}\delta_0 (f_{\theta\theta}\theta_1^2 + 2f_{\theta\epsilon}\theta_1 + f_{\epsilon\epsilon} + 2f_{\theta}\theta_2) + \\
 \delta_1 (f_{\theta}\theta_1 + f_{\epsilon}) + \delta_2 f_0 = 0
 \end{aligned} \tag{6.4.27}$$

相应的边界条件

$$d\theta_i/d\rho = 0, \quad \rho = 0 \tag{6.4.28}$$

$$d\theta_i/d\rho + Bi\theta_i = 0, \quad \rho = 1 \tag{6.4.29}$$

$$i = 0, 1, 2, \dots$$

以及

$$\nabla^2 u_0 + \delta_0 f_{\theta} u_0 = 0 \tag{6.4.30}$$

$$\nabla^2 u_1 + \delta_0 f_{\theta} u_1 + \delta_0 (f_{\theta\theta}\theta_1 + f_{\theta\epsilon})u_0 + \delta_1 f_{\theta} u_0 = 0 \tag{6.4.31}$$

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 u_2 + \delta_0 f_{\theta} u_2 + \delta_0 (f_{\theta\theta}\theta_1 + f_{\theta\epsilon})u_1 + \frac{1}{2}\delta_0 (f_{\theta\theta\theta}\theta_1^2 + \\
 2f_{\theta\theta\epsilon}\theta_1 + f_{\theta\epsilon\epsilon} + 2f_{\theta\theta}\theta_2)u_0 + \delta_1 f_{\theta} u_1 + \\
 \delta_1 (f_{\theta\theta}\theta_1 + f_{\theta\epsilon})u_0 + \delta_2 f_{\theta} u_0 = 0
 \end{aligned} \tag{6.4.32}$$



边界条件

$$du_i/d\rho = 0, \rho = 0 \quad (6.4.33)$$

$$du_i/d\rho + Bi u_i = 0, \rho = 1 \quad (6.4.34)$$

下面将 Green 定律应用于两个函数 y 和 u_0 来证明一个引理, 以便后续推导。

令 $\nabla^2 u_0 + \delta_0 f_\theta u_0 = 0, \quad \Omega$

$$du_0/d\rho + Bi u_0 = 0, \quad \partial\Omega$$

及

$$\nabla^2 y + \delta_0 f_\theta y + \varphi = 0, \quad \Omega$$

$$dy/d\rho + Bi y = 0, \quad \partial\Omega$$

式中, δ_0 为一常数, $\varphi = \varphi(\rho)$, Ω 为反应物所占区域, $\partial\Omega$ 为其边界, 那么

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} u_0 \varphi d\tau &= - \int_{\Omega} u_0 (\nabla^2 y + \delta_0 f_\theta y) d\tau \\ &= - \int_{\Omega} (u_0 \nabla^2 y + y \nabla^2 u_0) d\tau \\ &= \int_{\partial\Omega} (y \text{grad} u_0 - u_0 \text{grad} y) d\sigma \end{aligned}$$

式中, $d\tau$ 表示量纲为 1 的体积元, $d\sigma$ 表示量纲为 1 的表面积元。对于 A 类形状, y 、 u_0 、 $\text{grad} y$ 和 $\text{grad} u_0$ 在边界 $\partial\Omega$ 上均为常数, 因此

$$\begin{aligned} \langle u_0 \varphi \rangle &= (\sigma/\tau) (y \text{grad} u_0 - u_0 \text{grad} y) \\ &= (\sigma/\tau) \left(-y Bi u_0 - u_0 \frac{dy}{d\rho} \right) \\ &= -(\sigma/\tau) u_0 \left(\frac{dy}{d\rho} + y Bi \right) = 0 \quad (6.4.35) \end{aligned}$$

式中, $\langle u_0 \varphi \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{\Omega} u_0 \varphi d\tau$ 表示 $u_0 \varphi$ 的体平均积分。 y 表示 θ_0 , $\theta_1, \theta_2, u_1, u_2$ 等。

式(6.4.35)实际上定义 y 和 φ 与其边界值的相容条件, 这是求解本问题的关键。式(6.4.35)称为相容条件。

研究式(6.4.26)和式(6.4.31)及以后各式可知, 解由两部分



构成:特解 Θ_i 和 U_i 及余函数,其中余函数正比于 u_0 ,而特解 Θ_i 和 U_i 可任意选择,为方便,所选择的特解在中心处($\rho=0$)为零,因此

$$\theta_i = \Theta_i + t_i u_0 \quad (6.4.36)$$

其中 Θ_i 满足式(6.4.26)~式(6.4.29),另外一个边界条件为

$$\Theta_i = 0, \rho = 0 \quad (6.4.37)$$

这里 t_i 待定。类似地,可以写出

$$u_i = U_i + s_i u_0 \quad (6.4.38)$$

$$U_i = 0, \rho = 0 \quad (6.4.39)$$

式中, U_i 是式(6.4.31)~式(6.4.34)及式(6.4.39)的解。 s_i 待定。必须指出 t_i 的最终值与 Θ_i 的选择有关,但 θ_i 的值却与此无关,独立于 t_i 。

现在可按顺序求解式(6.4.25)~式(6.4.35)。式(6.4.25)和式(6.4.29)被看做是已知的,因为它对应于指数近似($\epsilon=0$)时的临界值。因此 $\delta_0, \theta_0(\rho)$ 和 $u_0(\rho)$ 已知。利用式(6.4.26)和相容条件(式(6.4.35))可得 δ_1 的值

$$\begin{aligned} < u_0 (\delta_0 f_\epsilon + f_0 \delta_1) > = 0 \\ \delta_1 = -\delta_0 < u_0 f_\epsilon > / < u_0 f_0 > \end{aligned} \quad (6.4.40)$$

由于 δ_1 已知,式(6.4.26)可得 $\theta_1 = \Theta_1 + t_1 u_0$, 其中 t_1 仍未知, Θ_1 可利用式(6.4.26)及边界条件求得

$$\Theta_1 = 0, d\Theta_i/d\rho = 0, \rho = 0$$

$$d\Theta_i/d\rho + B i \Theta_i = 0, \rho = 1$$

用数值法求解可得。式(6.4.30)使用相容条件式(6.4.35),有

$$< u_0 [\delta_0 (f_{\theta\theta} \theta_1 + f_{\theta\epsilon}) u_0 + \delta_1 f_{\theta} u_0] > = 0$$

求得 t_1

$$\begin{aligned} t_1 = & -[\delta_0 < u_0^2 f_{\theta\theta} > + \delta_0 < u_0^2 f_{\theta\theta} \Theta_1 > + \\ & \delta_1 < u_0^2 f_{\theta} >] / \delta_0 < u_0^3 f_{\theta\theta} > \end{aligned} \quad (6.4.41)$$

求得 t_1 后, θ_1 已知,式(6.4.30)及边界条件式(6.4.38)和式(6.4.39)可解出 U_i , 若选择 $s_i=0$, 则 u_1 已知。式(6.4.27)使用相容条件有



$$\langle u_0 [\frac{1}{2}\delta_0 (f_{\theta\theta}\theta_1^2 + 2f_{\theta\epsilon}\theta_1 + f_{\epsilon\epsilon}) + \delta_1 (f_{\theta\theta}\theta_1 + f_{\epsilon\epsilon}) + \delta_2 f_0] \rangle = 0$$

由此可导出

$$\delta_2 = - \left[\frac{1}{2}\delta_0 \langle u_0 f_{\theta\theta} \theta_1^2 \rangle + \frac{1}{2}\delta_0 \langle f_{\epsilon\epsilon} u_0 \rangle + \delta_0 \langle u_0 f_{\theta\epsilon} \theta_1 \rangle + \delta_1 \langle u_0 f_{\theta\theta} \theta_1 \rangle + \delta_1 \langle u_0 f_{\epsilon\epsilon} \rangle \right] / \langle u_0 f_0 \rangle \quad (6.4.42)$$

δ_2 已知后,可进一步求解得到 θ_2 , 式(6.4.31)使用相容条件式(6.4.35)得到

$$t_2 = - \left[\delta_0 \langle u_0 f_{\theta\theta}\theta_1 u_1 \rangle + \delta_0 \langle u_0 f_{\theta\epsilon} u_1 \rangle + \frac{1}{2}\delta_0 \langle u_0^2 f_{\theta\theta\theta} \theta_1^2 \rangle + \frac{1}{2}\delta_0 \langle u_0^2 f_{\theta\theta\epsilon} \theta_1^2 \rangle + \frac{1}{2}\delta_0 \langle u_0^2 f_{\theta\epsilon\epsilon} \rangle + \delta_1 \langle u_0^2 f_{\theta\theta} \theta_1 \rangle + \delta_1 \langle u_0^2 f_{\theta\epsilon} \rangle + \delta_1 \langle u_0 f_{\theta} u_1 \rangle + \delta_1 \langle f_{\theta} u_0^2 \rangle \right] / \delta_0 \langle u_0^3 f_{\theta\theta} \rangle \quad (6.4.43)$$

这样可求得 θ_2 。同样方法还可以一直进行下去,求得 δ_3 、 θ_3 等等。可以证明, δ_i 和 θ_i 的值与 s_i 的选择无关。取 $Bi = \infty$, 得到下列 θ 对 δ_0 的修正公式

$$\text{平板} \quad \delta_{cr} = \delta_0 (1 + 1.03958\epsilon + 1.94865\epsilon^2 + \dots) \quad (6.4.44)$$

$$\text{圆柱} \quad \delta_{cr} = \delta_0 (1 + 1.08242\epsilon + 2.07476\epsilon^2 + \dots) \quad (6.4.45)$$

$$\text{球} \quad \delta_{cr} = \delta_0 (1 + 1.12269\epsilon + 2.20804\epsilon^2 + \dots) \quad (6.4.46)$$

若在计算临界点火温度时,取一阶近似,则有以下计算公式

$$\frac{a_0^2 Q E \sigma A \exp(-E/RT_{a,cr})}{kRT_{a,cr}^2} = \delta_0 \left(1 + \Delta \frac{RT_{a,cr}}{E} \right) \quad (6.4.47)$$

δ_0 和 Δ 的值见表 6.14。 Bi 为其他值时,也可得到类似的结果。

表 6.14 δ_0 和 Δ 的数值 ($Bi = \infty$)

形状	δ_0	Δ
平板	0.878 46	1.039 58
圆柱	2	1.082 42
球	3.321 99	1.122 69



6.5 热点火理论的两个应用实例

本文在第 5、6 章中讨论了计算热点火临界温度的方法,这种方法不仅可以用于单反应系统,而且可以处理多反应系统的一些问题。但计算的前提是必须确切了解反应物的主要反应机理及反应物的热物理参数和化学动力学参数等。对实际中的某些放热系统来说,这是很困难的。如木材加工厂在生产过程中会产生大量的锯末;面粉加工厂则产生大量的面粉粉尘;煤矿挖出来的煤常常大量堆积存放。在一定的条件下,这些物质与空气中的氧结合,会发生氧化放热反应而导致点火。这些物质的反应动力学参数由于和空气中的氧的参与程度有关,很难准确测得与实际情况相吻合的数据。例如有一堆锯末堆积存放,想知道堆积尺寸与临界环境温度之间的关系,由于堆积方式、密度等都影响锯末空隙间的空气含量,而且随着空间位置不同,锯末与空气的接触情况也不同。这种情况下,无法用仪器(如 DSC)来模拟实际条件而测得准确参数。此外,空气气流状况等随时都在变化,表面换热系数 χ 值也无法准确确定,这些都给临界温度的计算带来很大困难。

以热点火理论为根据,建立两种实验方法烘箱实验和热板实验。下面给出用这两种实验方法来处理具体实际问题的例子。

一、烘箱实验(Oven Test)

对于可燃烧物质堆积存放的场合,烘箱实验是一种有效的方法。烘箱实验装置如图 6.2。

烘箱实验的主要装置是一个温度可调、可控的加热箱。通常要求烘箱体积大,恒温精度高。实验采用的烘箱尺寸为 500 mm \times 600 mm \times 750 mm,最高温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,控温精度 ± 1 $^{\circ}\text{C}$,保持烘箱内部温度均匀一致。

温度测量用 ϕ 0.5 mm 的镍铬/镍硅热电偶,温度显示用数字



测温仪,其内部有温度补偿单元,可直接显示被测点的温度值。若采用电子电位差式多笔记录仪,还可记录反应物质内不同位置处的温度时间曲线。

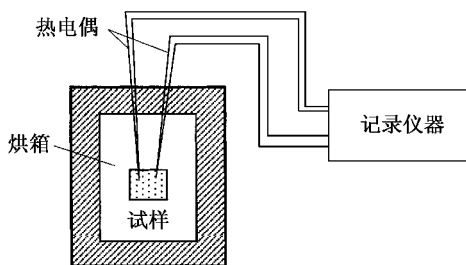


图 6.2 烘箱实验装置示意图

实验中试样选择红松锯末。用金属丝网(80 目铁丝网)做一些尺寸不同的立方体笼子以装试样。立方体边长最小的为 50 mm,最大的为 200 mm。装在金属网笼中的红松锯末的密度平均为 300 kg/m^3 。

实验时首先将烘箱温度设定在某一恒定温度 T_a 。温度稳定后,将装好锯末试样的立方体笼子放在烘箱中部。开启电扇,使烘箱内温度尽可能均匀一致。用热电偶测量立方体试样中心处的温度 T_0 ,中心温度和烘箱设定的温度相等时,说明已加热到试样中心,加热过程已完成。此时作为“自热”的时间零点。一次实验中 T_0 和自热时间 t 见表 6.15。

每次实验直到起火燃烧或自热后冷却(T_0 增加到最大值后开始下降)为止。然后用新鲜试样调整烘箱设定温度 T_a 重复进行实验(若点火,将 T_a 降低;反之则升高),最终找出相差不超过 5°C 的两个环境温度 T_a 的值,在较低 T_a 时不点火,而较高温度 T_a 时点火,定义这两个温度的平均值为该尺寸下被测试样的实验临界环境温度 $T_{a,cr}$ 。改变试样尺寸,重新进行测定,便可得到不同尺寸试样的临界点火温度,见表 6.16。

表 6.15 红松锯末的一次烘箱实验结果 ($2a_0 = 50 \text{ mm}$, $T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$)

自热时间 t/min	立方体中心温度 $T_0/^\circ\text{C}$
0	210
10	212
16	214
19	216
24	218
33	220
55	222
70	222
120	222
180	222

表 6.16 红松锯末的临界点火温度

立方体边长 $2a_0/\text{mm}$	最高不点火温度 $/^\circ\text{C}$	最低点火温度 $/^\circ\text{C}$	临界点火温度 $/^\circ\text{C}$
50	210	215	212.5
75	180	185	182.5
100	170	175	172.5
125	160	165	162.5
200	140	145	142.5

红松锯末在点火实验过程中可以观察到点火是从立方体中心开始的,以后以近似球面波的形式逐渐向表面推移。点火过程是自热到引燃的突变,表现在中心处温度迅速升高,可以看到立方体铁丝网表面几何中心首先被烧焦,烧焦点呈圆形扩大。图 6.3 是这种点火过程的一种形象表示。

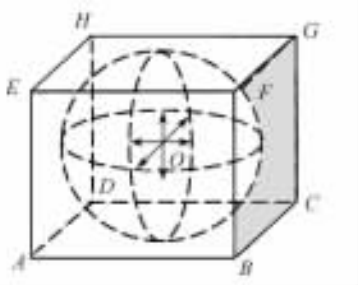


图 6.3 点火从中心向表面推移示意

点火发生在试样几何中心是由于测临界点火温度时环境温度



相对来说都还比较低。环境温度 T_a 升得很高,则点火可能发生在中心与表面之间的任一位置上。顺便指出,由于炸药类的含能材料的点火往往以爆燃或爆炸的方式突然发生,加之试样难以做得很大,对点火位置、试样内温度场等的观察和测量不易进行,而反应较为稳定的放热系统(如锯末和空气系统)对研究这些现象则很方便。

在第 5 章的点火模型中,假定忽略反应物的消耗,临界温度计算采用定态($\partial T/\partial t=0$)方法。在红松锯末的烘箱实验中可以看到,尽管点火前加热时间很长(达到数小时),但铁丝网中试样只有轻微的收缩,此时停止实验进一步称量试样重量,发现减少量不足 5%,这说明忽略点火前反应物消耗的近似处理是合理的。从表 6.14 可以看出,当 T_0 升高到最高值 222 °C 时,在相当长时间内保持恒定。此时,整个试样内部的放热速率和散热速率达到平衡,温度场保持恒定,因而,定态假设也是有根据的。只有经过相当长时间(通常为几十个小时)的缓慢的自热反应,随着反应物的消耗,中心温度 T_0 才会下降,若无反应物消耗,亚临界状态下必然维持恒定态。事实上,忽略反应物消耗假定与定态假定是相联系的。

临界点火判据表达式为

$$\delta_{cr} = \frac{a_0^2 QE \sigma A \exp(-E/RT_{a,cr})}{kRT_{a,cr}^2} \quad (6.5.1)$$

两边取对数得

$$\ln \frac{\delta_{cr} \cdot T_{a,cr}^2}{a_0^2} = \ln \frac{QE \sigma A}{kR} - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{a,cr}} \quad (6.5.2)$$

令

$$M = \ln \frac{QE \sigma A}{kR} \quad (6.5.3)$$

$$N = E/R \quad (6.5.4)$$

显然 M 和 N 只是两个与试样有关的常数,故有

$$\ln \frac{\delta_{cr} \cdot T_{a,cr}^2}{a_0^2} = M - \frac{N}{T_{a,cr}} \quad (6.5.5)$$



说明 $\ln(\delta_{cr} \cdot T_{a,cr}^2/a_0^2)$ 与 $T_{a,cr}^{-1}$ 应成直线关系。直线的斜率为 $-N$ 。截距为 M 。

由实验数据得到式(6.5.5)所表示的直线后,则不难得到试样在实验条件下的特性常数 M 和 N ,进而可以推知在这种实验条件下反应的表现活化能,即

$$E = NR \quad (6.5.6)$$

式(6.5.5)中的 δ_{cr} 是立方体的点火判据,根据第5章计算非A类形状当量球半径的方法,可以得到立方体的当量球半径 $R_0 = 1.16a_0$,据此可得到立方体的 $\delta_{cr} = 3.321\ 99/1.16^2 = 2.47$ 。由表6.15的实验数据,可以得到图6.4所示直线关系,该直线方程为

$$\ln \frac{\delta_{cr} T_{a,cr}^2}{a_0^2} = 39.01 - \frac{8.89 \times 10^3}{T_{a,cr}} \quad (6.5.7)$$

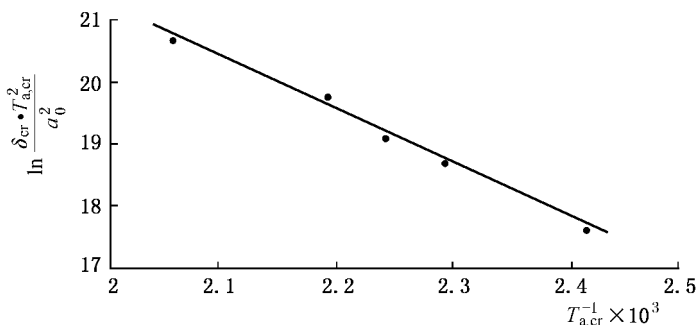


图 6.4 $\ln(\delta_{cr} \cdot T_{a,cr}^2/a_0^2)$ 与 $T_{a,cr}^{-1}$ 成线性关系(相关系数 $r=0.999\ 9$)

式(6.5.7)反映了红松锯末堆积尺寸与临界环境温度之间的关系。在已知尺寸 a_0 的情况下可求得临界温度 $T_{a,cr}$ 。反之,当环境温度一定时,可求得允许堆积的最大尺寸。其中 $\delta_{cr}=2.47$,求得的 a_0 是立方体边长的一半, a_0 乘以 1.16,则换算成了堆积物的当量球半径,所以对于任意非A类形状的红松锯末堆积物,都可用式(6.5.7)确定环境温度为 T_a 时的最大堆积尺寸。例如在炎



热的夏天,假设气温高达 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$,则可求得红松锯末的最大堆积尺寸为 $a_0=2.56\text{ m}$ 或立方体边长 5.12 m 。若形状为非立方体,则其当量球半径为 $R_0=2.97\text{ m}$ 。超过这个尺寸,热点火将不可避免。

式(6.5.7)还给出了红松锯末堆积状态下氧化反应的 M 和 N 值。 $M=39.01$, $N=8.87\times 10^3$,表现活化能 $E=NR=8.87\times 10^3\times 8.314=73.7\text{ J/mol}$ 。

最后指出,红松锯末在热点火实验过程中,点火时观察到的主要现象是产生大量的烟,还可以观察到红色火星,但观察不到火焰。点火阴燃后的产物主要是黑色颗粒,而通常剧烈燃烧后的灰分几乎是看不到的。这说明点火后的阴燃主要是木质素等有机物的碳化。碳的进一步氧化(如生成无色气体二氧化碳)需要更高的环境温度,碳化过程中反应放出的热量还不足以引起进一步的氧化反应。

二、热板实验(Hotplate Test)

在工业生产中,除了堆积状态的可燃物外,常可以看到一些高温表面(如大功率电机外壳、高温管道表面等)上沉积厚度不同的可燃性粉尘。这种沉积粉尘吸收来自热表面的能量,使其内部的化学反应(通常为氧化反应)不断加速,热量不断积累。满足一定条件,这些可燃性粉尘会点火燃烧引起火灾。某些情况下,还会成为漂浮粉尘爆炸的引火源,漂浮粉尘和沉积粉尘往往在同一工作环境中同时存在。在我国的粮食加工部门,就曾经发现过大功率电动机下面的沉积粉尘点火引燃的实例。高温表面点燃沉积粉尘的情况与前面讨论的高温环境点火有所不同,此时只有一个热表面起加热作用,粉尘层上面通常为室温下的大气,起冷却作用。

热板实验装置示意图见图 6.5。热板实验方法可给出热表面温度 T_p 与粉尘层厚度 $2a_0$ 之间的关系(半厚度为特征尺寸 a_0)。温度控制、调节框图见图 6.6 所示。



装置中,热板厚度为 10 mm、直径 200 mm 的铝板。在热板的中心附近下表面开两个小孔(直通到距上表面 1 mm 处),供热电偶测温用。测量热板温度的热电偶是直径为 3 mm 的 WRNT-301 铠装镍铬/镍硅热电偶,在所测温度范围内具有良好的线性特性。实验用加热电炉最大输出功率为 2 kW,整套装置控温精度可达 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度范围为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温层为双层结构,内层为厚 5 mm 的石棉板,外层为厚约 1 mm 的铁皮。试样内温度记录采用数字电子温度计。

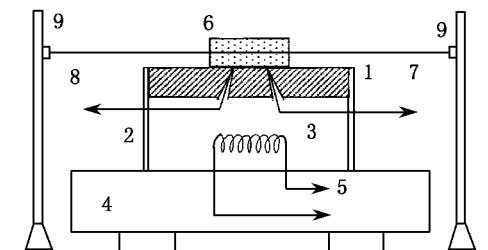


图 6.5 热板实验装置示意图

- 1—热板;2—保温套;3—电炉丝;4—底座;5—通过控温单元接电源;6—试样;
7—控温单元温度传感器(接控温仪);8—热板测温传感器(接控温仪);
9—试样测温传感器(接记录仪)

实验时,首先将热板温度控制在设定值 T_p ,待温度稳定后,将试样均匀地摊平在铁皮保持环内(见图 6.5 所示),热电偶节点安装在试样中心处,在距离热板上表面 2 mm 处,记录试样内温度随时间的变化关系,并注意观察记录过程中所发生的现象,直到点火或自热后试样内部温度下降直至不会点火时为止。改变热板设定温度,重新装试样进行实验,找到两个相差不超过 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热板温度,较低温度时不点火而较高温度时点火,取两个温度的平均值作为该试样在该尺寸时的热表面临界点火温度。

改变试样厚度,重复上述过程,测出不同厚度试样的热表面临

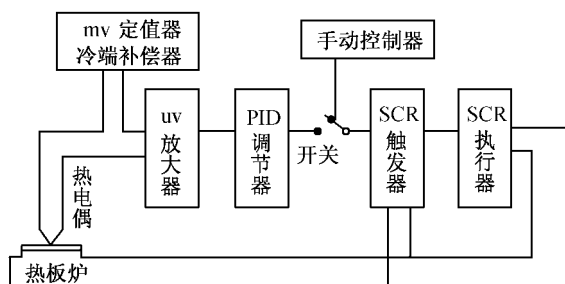


图 6.6 热板实验控温原理框图

界点火温度。实验应在通风装置内进行。

(1) 红松锯末热板实验

红松锯末热板实验中首先看到的是试样颜色逐渐变暗,距离热板表面越近的试样层颜色越深。当点火发生时,试样内温度迅速上升,同时伴随有大量的烟,引燃层由高温表面向低温表面蔓延,到达外表面时可以观察到红色火星,这些都是点火的特征。引燃后的产物仍然是黑色颗粒,说明燃烧并不完全,反应完毕后的体积仍占反应前总试样体积的 5% 左右。

若将熄灭的反应产物继续升温,发现热板温度 T_p 超过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,黑色产物颗粒又一次开始点火而迅速燃烧,此时小颗粒会发生耀眼的火星后立即熄灭,而没有烟的产生,最后的产物变成了极少量的灰,显然这步反应是碳的氧化,绝大部分的反应产物为无色的二氧化碳气体。

实验事实说明,红松锯末可以发生两次氧化反应,第一次仅需吸收较少热量即可进行,但反应较慢,产物主要成分是碳;第二步反应需在较高温度下才能进行,主要是碳的氧化过程,反应迅速,产物为二氧化碳和灰分。必须指出的是,第一步反应释放的热量不足以引起第二步反应,第二步反应需外界提供更多的热量。如果在氧气充足的情况下,两步反应会连续进行。



根据实际经验,第一步剧烈反应时红松锯末已经点火。

由于热板实验中试样是一薄层,冷热表面温差较大,试样冷表面的温度也比周围环境温度 T_a 高得多,此时冷表面处的 Bi 不能再取做无穷大。Bowes 给出了这种条件下 Bi 的计算公式^[9]

$$Bi = \frac{1}{2} \frac{T_p - T_s}{T_s - T_a} \quad (6.5.8)$$

式中, T_p 是热板温度; T_s 是试样冷表面温度; T_a 是环境温度。

严格说来,每一个临界温度 $T_{p,cr}$ 都对应一个相应的 T_s ,利用式(6.5.8)计算 Bi 的值,再由 Bi 和 ϵ 值,用第5章的方法求解点火参数 δ_{cr} 的值。 ϵ 未知时, δ_{cr} 的准确值是无法求得的。

表 6.17 红松锯末的热板实验结果

试样厚度 $2a_0/\text{mm}$	临界点火温度 $T_{p,cr}/^\circ\text{C}$	$\ln(\delta_{cr} \cdot T_{p,cr}^2/a_0^2)$	$T_{p,cr}^{-1}/^\circ\text{C}^{-1}$
25	307.5	20.52	1.72
20	317.5	21.00	1.69
15	327.5	21.61	1.66
10	337.5	22.46	1.64
5	367.5	23.94	1.56

红松锯末的临界点火温度 $T_{p,cr}$ 的值见表 6.17。在测试温度范围内用热电偶测得试样表面温度约为 90°C ,可根据式(6.5.8)估算出 Bi 的值在 1.4~1.8 之间(实验时环境温度 $T_a=15^\circ\text{C}$),粗略地取 $Bi=1.6$ 。由表 6.17 中数据可估计出表观活化能 E 值在 150 kJ/mol 左右,因此

$$\epsilon = RT_a/E \approx \frac{8.314 \times (273 + 15)}{150 \times 10^3} \approx 0.016$$

求得 $\delta_{cr} \approx 0.38$ 。

由此可得到 $\ln(\delta_{cr} \cdot T_{p,cr}^2/a_0^2)$ 与 $T_{p,cr}^{-1}$ 的直线关系,如图 6.7 所示,相关系数 $r=0.999$ 。

图 6.7 中的直线方程为



$$\ln(\delta_{\text{cr}} \cdot T_{\text{p,cr}}^2/a_0^2) = 58.66 - \frac{22.22 \times 10^3}{T_{\text{p,cr}}} \quad (6.5.9)$$

由式(6.5.9)可知,红松锯末热板实验的 $M=58.66$, $N=22.22 \times 10^3$ 。热板实验条件下的表观活化能

$$E = NR = 22.22 \times 10^3 \times 8.413 = 184.7 \text{ J/mol}$$

重新验算 ϵ 的值

$$\epsilon = RT_a/E = T_a/N = (273 + 13)/22\,220 \approx 0.013$$

与假设值 0.016 相差得很小,对 δ_{cr} 造成的误差可忽略不计。

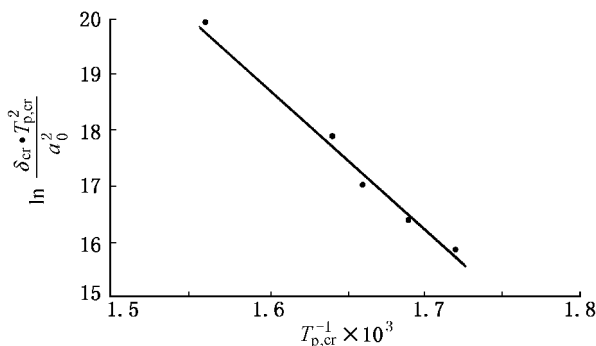


图 6.7 $\ln(\delta_{\text{cr}} \cdot T_{\text{p,cr}}^2/a_0^2)$ 与 $T_{\text{p,cr}}^{-1}$ 成线性关系

热板实验中红松锯末的表观活化能比烘箱实验中得到的数值大 1 倍多,这是由于热板实验中有一个很大的冷表面,散热效果好得多,使点火变得更加困难。

(2) 玉米面粉热板实验

玉米面粉实验中可观察到试样颜色变深、结块等现象,点火时同样有烟及红色火星,但比红松锯末反应缓慢,呈现出两步反应的特征。玉米面粉实验中,重点测定试样内温度随时间的变化曲线(如图 6.8~图 6.12 所示)。从这些曲线可以看出,图中上部的曲线温度随时间不断升高,直到发生点火。下部的曲线升到最高点后逐渐下降,说明该温度在临界点火温度之下,不会发生热点火现象。不同厚度试样的曲线变化规律基本相同。

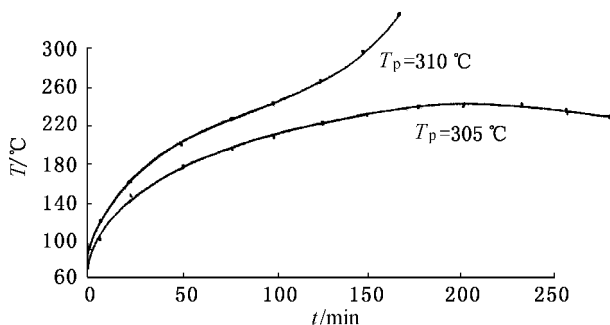


图 6.8 厚度 25 mm 玉米面粉内温度时间曲线

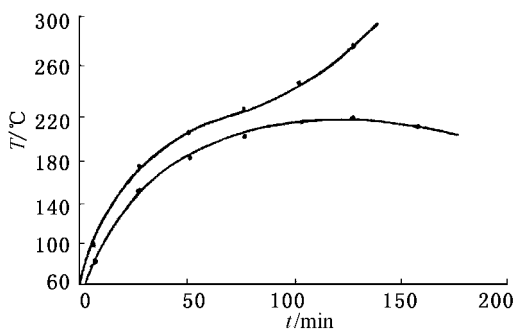


图 6.9 厚度 20 mm 玉米面粉内温度时间曲线

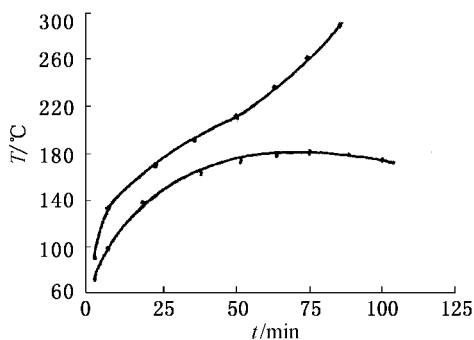


图 6.10 厚度 15 mm 玉米面粉内温度时间曲线

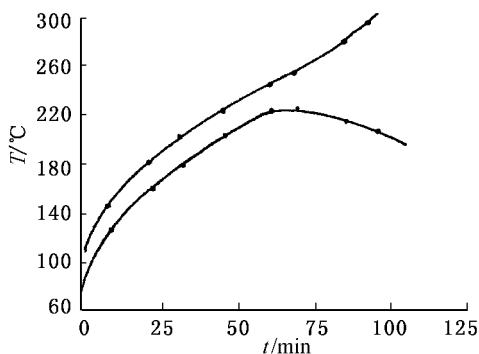


图 6.11 厚度 10 mm 玉米面粉内温度时间曲

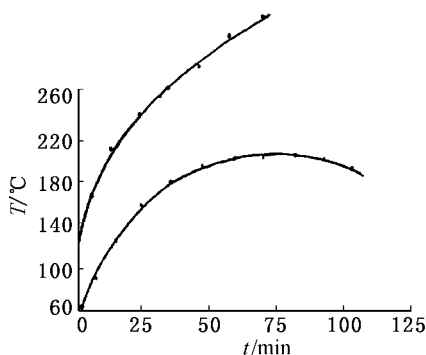


图 6.12 厚度 5 mm 玉米面粉内温度时间曲线

表 6.18 和图 6.13 的玉米粉热板实验结果表明, $\ln(\delta_{\text{cr}} \cdot T_{\text{p,cr}}^2/a_0^2)$ 与 $T_{\text{p,cr}}^{-1}$ 也成直线关系。

表 6.18 玉米面粉热板实验结果

试样厚度 $2a_0/\text{mm}$	临界点火温度 $T_{\text{p,cr}}/^{\circ}\text{C}$	$\ln(\delta_{\text{cr}} \cdot T_{\text{p,cr}}^2/a_0^2)$	$T_{\text{p,cr}}^{-1}/^{\circ}\text{C}^{-1}$
25	307.5	20.50	1.72
20	322.5	20.99	1.68
15	332.5	21.60	1.65
10	342.5	22.45	1.62
5	362.5	23.90	1.57

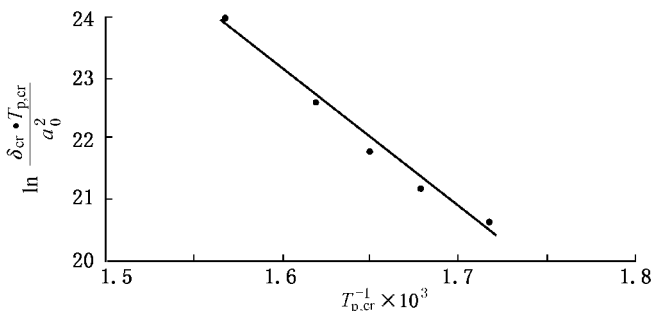


图 6.13 玉米面粉的 $\ln(\delta_{cr} \cdot T_{p,cr}^2/a_0^2)$ 与 $T_{p,cr}^{-1}$ 成线性关系

实验室室温为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 式 (6.5.8) 可求得 $Bi \approx 1.45$ 。玉米面粉的临界温度与红松锯末相近, 其表观活化能相差不多, 仍取 $\epsilon \approx 0.013$, 求得 $\delta_{cr} \approx 0.37$ 。

图 6.13 中的直线方程为

$$\ln(\delta_{cr} \cdot T_{p,cr}^2/a_0^2) = 62.46 - \frac{24.62 \times 10^3}{T_{p,cr}} \quad (6.5.10)$$

玉米面粉热板实验的 $M = 62.46$, $N = 24.62 \times 10^3$, 表观活化能 $E = 24.62 \times 10^3 \times 8.314 = 204.7\text{ J/mol}$ 。式 (6.5.9) 和式 (6.5.10) 中 a_0 的单位是 m , $T_{p,cr}$ 的单位是 K 。

6.6 小结

本章提出了同时存在多个相互独立的放热反应系统的热点火模型。该模型以能量守恒原理为基础, 提出了系统内总的热释放速率等于各个反应热释放速率之和的概念。

数学处理中以等效活化能的定义式 (6.1.5) 为突破口, 将多反应系统的热点火方程化成类似于单反应系统的形式。这样可以利用上一章中建立的数值方法确定多反应系统的临界点和转变点。本章以两个反应系统为例求得了临界参数与各约束参数 ϵ 、 Bi 、 α_1



和 ω 之间的关系。计算结果表明,双反应系统的点火判据 δ_{cr} 比单反应系统的数值有所降低,但其转变值 ϵ_{tr} 比单反应系统的值增大了,说明多反应系统的临界区域扩大了。

用 HMX/RDX、黑火药/单基发射药两类三种试样进行点火实验发现,在热稳定性比较好的药剂(如 HMX 和黑火药)中加入少量热稳定性较差的药剂组分后,临界点火温度比原来的药剂有很大下降,接近热稳定性差的药剂点火温度。当环境温度达到混合体系中某组分单独存在时的临界温度时,该组分迅速分解并放出大量的热量,导致整个混合体系的反应加速而在瞬间达到点火状态。因此,热稳定性最差的组分对混合药剂系统的点火起关键性作用。

本章采用与单反应系统中相同(RDX 除外)的动力学数据和建立的多反应系统热点火模型,预测临界点火温度,并与实验结果进行了对比。多反应体系的临界点火温度的实测和计算及二者之间的比较,在此之前还未见有过报道。目前军事和民用上,大多采用混合炸药,这些混合炸药以一种或两种单质炸药为主体,再配以黏合剂或其他起特殊作用的化学成分。若能测得其所有成分的热物理性能和化学动力学参数,便可用本章的模型计算其热点火临界温度。很显然,要使混合炸药具有良好的热稳定性,混合炸药中添加的各种组分必须具有良好的热稳定性。具体说来,要有良好的导热性,化学活性低,反应放热量小等。若加入化学惰性物质或反应热为负值的组分,将有利于混合体系热稳定性的提高。

除数值计算外,用摄动方法求得了点火判据 ψ_{cr} 或 δ_{cr} 关于量纲为 1 的活化能 ϵ 的渐近展开式。这些公式可以很好地克服由于指数近似所带来的误差。对于具体的实际问题,取一级近似就可使判据 ψ_{cr} 或 δ_{cr} 的误差不超过 0.5%。这些渐近公式的优点在于使用方便且计算精度比指数近似高 10 倍左右。

针对实践中可燃物堆积储存和沉积于高温表面上容易引起火灾的问题,文中建立了研究和处理这两类问题的烘箱实验和热板



实验方法。利用这些方法以及临界判据研究中得到的参数值,在无法精确测得可燃性物质物理、化学参数的情况下,仍可得到反应物尺寸和临界点火温度之间的经验公式,这是非常方便且有实用价值的处理方法。

本章以红松锯末和玉米面粉这两种常见可燃性粉末为例,给出了经验公式(6.5.7)、式(6.5.9)和式(6.5.10)。利用这些公式,可以在已知特征尺寸 a_0 的情况下,计算得到临界点火温度 $T_{a,cr}$ 或 $T_{p,cr}$,或者在已知环境温度或高温表面温度的前提下,求出不发生火灾的最大堆积物尺寸或粉尘层厚度 $a_{0,cr}$ 。

第 7 章 电热丝点火

在生产和科学研究中,与高温环境点火不同的另一类热点火问题是电热丝点火。众所周知,除超导材料外,任何导体自身都有一定的电阻,导体在传输电能的过程中,自身必然要消耗一部分电能,由焦耳定律可知,这部分电能转化成热能,可能成为点火源。在火工品中^[1],人们利用桥丝越细电阻越大的特点制成电桥丝类火工品。电桥丝类火工品已成为重要的起爆器材之一,例如,电引火头式、电桥丝式电雷管等得到了广泛的应用。这些产品的发火机理是电能首先转化为热能,然后由于热量的积累而升温,最终达到点火药剂的点火温度而着火,这已得到学术界的公认。但至今仍无法用理论计算的办法来确定点火能量(或点火电流)的大小,只能通过实验来确定点火电流的上、下限。在电力工业中,为了减小电能在输送过程中的损耗,通常采用导电性能良好的金属材料做导体,这同时也减小了发生火灾的可能性。尽管如此,不同的输电导线还是严格规定了最大允许电流和最高工作温度,以防线路热点火的发生。一般来说,导体直径越大,导电能力越强,安全性能就越好;但导线直径的增大会带来大量金属的浪费,同时也使线路的质量增加,成本大幅度提高。因此,从理论上给出导电材料、直径、绝缘材料性能与临界点火电流值之间的内在联系,无疑具有十分重要的意义。

第一个研究电热丝点火问题的是 Jones^[2]。他用电引火元件进行实验,引火药剂是一硝基间苯二酚铅(LMNR)与氯酸钾(KClO_3)的混合物,其质量比为 4 : 1,采用硝化棉作为黏结剂。实验得出了 $E_{\text{cr}} = A + B t_{\text{ign}}$ 的经验式,其中 E_{cr} 为总能量, t_{ign} 为点火延滞期, A 和 B 是经验常数。据此他认为,点火只与药剂种类、电桥丝的温度有关,而与形状、尺寸、边界条件及化学因素无关。这个观点难以自圆其说。Wimpress 利用热平衡概念,考虑点火系统的反应动力学因素及



散热因素^[3]。Altman 和 Grant 则假定点火温度为常数^[4], 考虑反应物的几何形状研究推进剂的热点火问题。当点火时间较长时, 这一假定显然不能成立, 理论结果与实验结果之间相差较大。

Baer, Ryan 和 Mauger 利用反应性介质模型和数值方法计算半无限大空间的热点火问题^[5~7], 求出点火能量 W 和点火延滞期 t_{ign} 的数值, 给出温度随时间的变化趋势。通过不断调整 Arrhenius 参数完成了计算。即使这样, 也只能在一定范围内给出与实验数值一致的变化趋势。该模型在点火能量 W 非常大、点火时间很短时可给出较好的结果。

此外, Zarko 和 Khlevnoy 建立了求解点火温度的模型^[8], Rosenthal, Ayres, Goode, Davenport 和 Reynolds 等人建立了桥丝温度模型^[9,10], 并假定桥丝与药剂在接触处温度连续即界面处两者温度相同。实际上, 由于接触热阻的存在, 温差肯定存在。界面处的热流连续条件更接近于实际情况, 本章模型将采用这种边界条件进行临界参数和转变参数的计算^[11]。

7.1 电热丝点火模型

图 7.1 是一个中间有热金属丝的无限长圆柱形放热化学反应系统的截面图。图中 r_0 是金属电热丝半径, 金属丝起供给电能的作用(不考虑温度在其中的分布), a_0 是反应物半径, 阴影区是金属丝截面, 区域 I 是反应物截面, Or 为选定的一维坐标系。

对于圆柱问题, 反应区内的能量守恒方程为

$$\sigma_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q \sigma A \exp(-E/RT), \quad r_0 \leq r \leq a_0 \quad (7.1.1)$$

假定单位长度电热丝消耗的功率为恒定值 W , 能量从 $r=r_0$ 处传入反应区, 以下的恒定热流边界条件成立

$$W = -k \left(2\pi r \frac{dT}{dr} \right), \quad r = r_0 \quad (7.1.2)$$

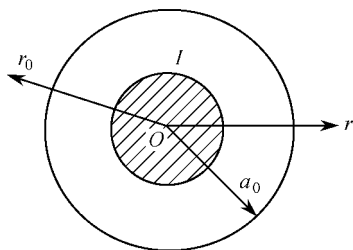


图 7.1 圆柱电热丝点火截面图

火的量纲为 1 的定态热平衡方程

$$\frac{d^2\theta}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} + \delta \exp[\theta/(1+\epsilon\theta)] = 0, \quad \rho_0 \leq \rho \leq 1 \quad (7.1.3)$$

及相应的边界条件

$$\rho \frac{d\theta}{d\rho} + \beta = 0 \quad (7.1.4)$$

$$\frac{d\theta}{d\rho} + Bi\theta = 0 \quad (7.1.5)$$

这里引入了新参数 ρ_0 和 β , $\rho_0 = r_0/a_0$ 是量纲为 1 的电热丝半径, 而

$$\beta = \frac{W/2\pi k}{RT_a^2/E} \quad (7.1.6)$$

式中, β 表示量纲为 1 的输入能量, 它是电热丝点火问题中的特征量。由经验可知, 当电热能量过小时, 不足以引起系统的点火; 当能量很大时, 系统将肯定点火。这就是说, 电热丝点火问题同样存在临界以及临界性消失的现象, 此时, 临界点火能量(或电流)是要寻求的重要参数。

7.2 电热丝点火的临界值和转变值

一、指数近似时的分析解

指数近似($\epsilon=0$)时, 式(7.1.3)可简化为

在 $r=a_0$ 处, 仍采用式(5.2.3b)所示的普适性边界条件。当药剂与空气直接接触时, 则采用式(5.2.3a), 当药剂外层包覆有其他固体介质时, 采用式(5.2.3b)。

以环境温度 T_a 为参考温度对上述方程进行化量纲为 1 的处理, 得到圆柱形反应物电热丝点



$$\frac{d^2\theta}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} + \delta e^\theta = 0 \quad \rho_0 \leq \rho \leq 1 \quad (7.2.1)$$

此时方程(7.2.1)有如下形式的通解

$$\theta = \ln \frac{2A^2 B}{\delta} + (A-2)\ln\rho - 2\ln(1+B\rho^A) \quad (7.2.2)$$

其中 A, B 为积分常数。将 $\rho=\rho_0$ 和 $\rho=1$ 分别代入通解中得

$$\ln(2A^2 B/\delta) - 2\ln(1+B\rho_0^A) + (A-2)\ln\rho_0 - \theta_0 = 0$$

$$\ln(2A^2 B/\delta) - 2\ln(1+B) - \theta_1 = 0$$

θ_0, θ_1 分别表示 $\rho=\rho_0$ 和 $\rho=1$ 时的 θ 值。再将边界条件式(7.1.4)和式(7.1.5)代入式(7.2.2)中,得

$$A-2 - \frac{2AB\rho_0^A}{1+B\rho_0^A} + \beta = 0$$

$$A-2 - \frac{2AB}{1+B} + Bi\theta_1 = 0$$

令

$$f_1 = A-2 - \frac{2AB\rho_0^A}{1+B\rho_0^A} + \beta = 0 \quad (7.2.3)$$

$$f_2 = A-2 - \frac{2AB}{1+B} + Bi\theta_1 = 0 \quad (7.2.4)$$

$$f_3 = \ln(2A^2 B/\delta) - 2\ln(1+B) - \theta_1 = 0 \quad (7.2.5)$$

$$f_4 = \ln(2A^2 B/\delta) - (A-2)\ln\rho_0 - 2\ln(1+B\rho_0^A) - \theta_0 = 0 \quad (7.2.6)$$

式(7.2.3)~式(7.2.6)构成了定态方程组,其中 A, B, θ_0 和 θ_1 是状态变量, δ, ρ_0, Bi 和 β 是约束参量。根据定态临界式(5.3.6)和式(7.2.3)~式(7.2.6),也即原方程式(7.1.3)及边界条件式(7.1.4)~式(7.1.5)所确定的定态方程的临界条件可表示为



$$f = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial A} & \frac{\partial f_1}{\partial B} & \frac{\partial f_1}{\partial \theta_1} & \frac{\partial f_1}{\partial \theta_0} \\ \frac{\partial f_2}{\partial A} & \frac{\partial f_2}{\partial B} & \frac{\partial f_2}{\partial \theta_1} & \frac{\partial f_2}{\partial \theta_0} \\ \frac{\partial f_3}{\partial A} & \frac{\partial f_3}{\partial B} & \frac{\partial f_3}{\partial \theta_1} & \frac{\partial f_3}{\partial \theta_0} \\ \frac{\partial f_4}{\partial A} & \frac{\partial f_4}{\partial B} & \frac{\partial f_4}{\partial \theta_1} & \frac{\partial f_4}{\partial \theta_0} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.2.7)$$

f_1 、 f_2 、 f_3 和 f_4 分别对 A 、 B 、 θ_0 和 θ_1 求偏导数后代入上式,经整理可得

$$f_5 = (1 - 2AB\rho_0^A \ln \rho_0 - B^2 \rho_0^{2A}) \left[Bi \left(\frac{1}{B} - \frac{2}{1+B} \right) - \frac{2A}{(1+B)^2} \right] + 2A\rho_0^A \left(Bi \frac{2}{A} + \frac{1-B}{1+B} \right) = 0 \quad (7.2.8)$$

式(7.2.3)~式(7.2.6)和式(7.2.8)一起构成了临界方程组,5个方程共含8个变量。首先确定 ρ_0 和 A 、 B 的值,再利用式(7.2.8)解得 Bi ,然后依次求得 β_{cr} 、 $\theta_{1,cr}$ 、 δ_{cr} 和 $\theta_{0,cr}$ 的值。其中 δ_{cr} 即是相应于量纲为1的能量 β 的点火判据。部分结果见表7.1~表7.3。

表 7.1 $\rho_0=0.1$ 时的临界参数

A	B	Bi	δ_{cr}	β_{cr}	$\theta_{i,cr}$	$\theta_{1,cr}$
2	1	27.300 1	1.858 72	0.039 60	1.439 65	0.073 26
2	0.9	11.591 75	1.693 70	0.035 68	1.429 24	0.163 46
2	0.8	6.985 27	1.531 46	0.031 75	1.414 14	0.254 50
2	0.7	4.755 08	1.370 44	0.027 81	1.393 68	0.346 38
2	0.6	3.416 44	1.208 71	0.023 86	1.367 10	0.439 05
2	0.5	2.503 92	1.043 80	0.019 90	1.333 45	0.532 50
2	0.4	1.823 67	0.872 54	0.015 94	1.291 65	0.626 68
2	0.3	1.279 26	0.690 16	0.011 96	1.240 31	0.721 57
2	0.2	0.815 87	0.490 78	0.007 98	1.177 78	0.817 13
2	0.1	0.398 15	0.265 25	0.004 00	1.101 94	0.913 32
2	0.001	0.000 40	0.000 29	0.000 00	1.010 20	1.010 00

表 7.2 $\rho_0=0.5$ 时的临界参数

A	B	Bi	δ_{cr}	β_{cr}	$\theta_{i,cr}$	$\theta_{1,cr}$
3.412 5	3	159 75	4.365 92	0.087 73	1.297 31	0.000 23
3.412	3	7 316.7	4.363 44	0.088 41	1.297 77	0.000 51
3.4	3	519.45	4.304 23	0.104 86	1.309 04	0.007 12
3.2	3	28.551	3.385 09	0.375 11	1.501 88	0.126 09
3	3	13.239	2.590 97	0.636 36	1.706 88	0.264 36
2	2	1.992 1	0.466 14	1.333 33	2.724 93	1.338 64
2	4	1.786 67	0.213 47	2.000 00	3.623 62	1.791 04
2	10	1.013 15	0.018 26	2.857 14	5.879 42	3.589 16
2	20	0.557 27	0.000 39	3.333 33	9.341 64	6.836 11
2	50	0.233 73	0.000 00	3.703 70	19.436 84	16.778 57

表 7.3 $\rho_0=0.95$ 时的临界参数

A	B	Bi	δ_{cr}	β_{cr}	$\theta_{i,cr}$	$\theta_{1,cr}$
50	17.96	185 489	249.74	10.017 24	1.687 01	0.000 25
50	18	29 385	248.91	10.011 42	1.689 98	0.001 59
50	19	1 321.47	229.20	11.381 84	1.763 04	0.033 57
45	9.22	750.47	339.47	0.047 68	1.192 62	0.050 89
40	10	84.387	175.24	6.990 90	1.605 33	0.411 52
28	15	10.919	8.113 69	17.739 21	3.600 53	2.426 88
10	3	2.239 92	1.647 46	4.847 46	3.430 82	3.125 11
7	3	1.042 43	0.093 94	4.476 59	5.532 67	5.276 13
5	3	0.515 47	0.001 52	3.989 17	8.947 82	8.729 84
3	3	0.180 24	0.000 00	3.320 33	19.593 89	19.418 92

二、非指数近似时的数值解

不采用指数近似时式(7.1.3)没有分析解。用前面已建立的数值方法可以求解电热丝点火问题的临界值和转变值。表 7.4 列出数值解与分析解的比较,两者具有很好的一致性。既说明分析解法的正确性,也说明本章采用的数值方法具有良好的计算精度。表 7.5~表 7.8 分别反映临界判据 δ_{cr} 和临界温度 $\theta_{0,cr}$ 与 ϵ 、 Bi 、 ρ_0 、 β 之间的关系,表中只给出一些代表性的计算值。图 7.2 和图 7.3 是临界



参数随输入能量的变化情况。图 7.2 说明点火判据随输入能量的增加迅速下降,即能量越高,点火越容易发生。这与预期的结果一致。图中不同曲线对应于不同的量纲为 1 的活化能 ε 值,虚线则为临界性消失的界限,在虚线以上临界性消失。图 7.3 为电热丝接触界面处反应物临界量纲为 1 的温度 $\theta_{0,cr}$ 与量纲为 1 的功率 β 之间的关系曲线。在 ε 较小时, $\theta_{0,cr}$ 随 β 线性增长,当 ε 逐渐增大时,线性变

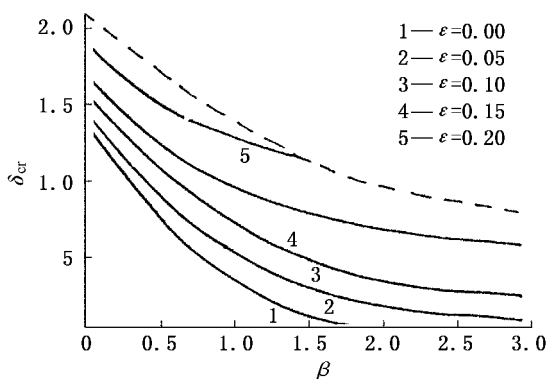


图 7.2 δ_{cr} 与 β 之间的曲线关系

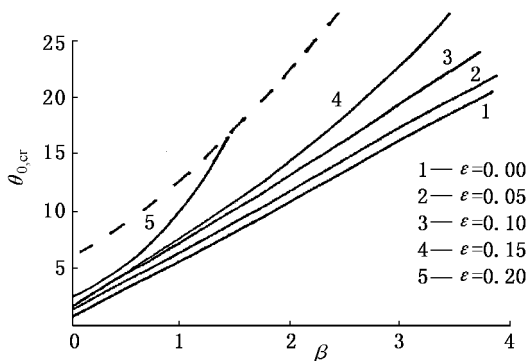
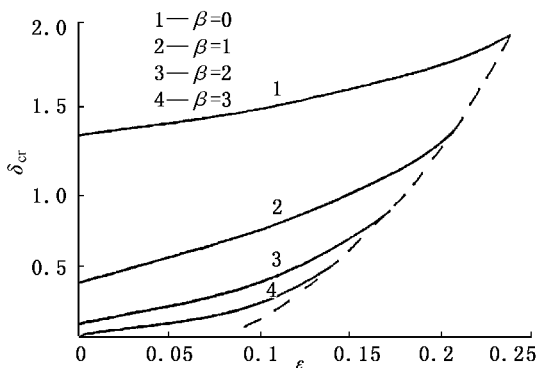
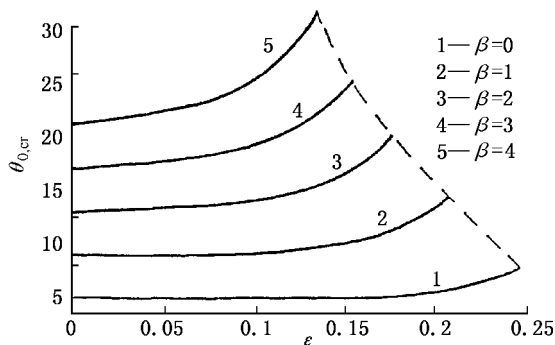


图 7.3 $\theta_{0,cr}$ 与 β 之间的曲线关系



化趋势便过渡到非线性关系。即 ε 越大, 温度随能量的增加越快。图中虚线是转变线。图 7.4 和图 7.5 是临界参数 δ_{cr} 、 $\theta_{0,cr}$ 与 ε 的关系。图中不同的曲线对应不同的 β 值。从这两个图可以看出, δ_{cr} 、 $\theta_{0,cr}$ 随 ε 的变化趋势与高温环境点火时的情况类似, 也符合热自燃理论的规律。所不同的是, 随着能量 β 的增加, 点火区域缩小, 见图中转变线(虚线)。Bi 和 ρ_0 的值与前两图相同。除点火能量外, 点火情况受电热丝半径 ρ_0 的影响也很显著, 见表 7.7。电热丝半径越大, δ_{cr} 的值越高, 说明点火变得困难, 这是因为电热丝半径增大后, 与电热丝接触的反应物表面积也随之增大, 使得点火的能量密度减

图 7.4 δ_{cr} 与 ε 之间的曲线关系图 7.5 $\theta_{0,cr}$ 与 ε 之间的曲线关系



小。 $\theta_{0,cr}$ 随 ρ_0 的增加而减小,也证明了这一点。值得指出的是,反应区外表面的温度 $\theta_{1,cr}$ 却升高了,反应区随 ρ_0 的增加而变薄。

图 7.6~图 7.8 是反应物内部的温度分布曲线。图 7.6 中 $\beta=0$,是经典的热自燃问题的温度场,较小的 Bi 值接近于 Semenov 系统,较大的 Bi 值接近于 Frank - Kamenetskii 系统。图 7.7 是输入能量 β 取不同值时的温度场,从图中可以看出, $\beta \neq 0$ 和 $\beta=0$ 的温度分布曲线有很大不同。在有电热丝和恒定热流的情况下,与电热丝接触界面处的温度为最高,离开这一界面温度下降很快,这与文献 [3,12] 中的结果相一致。图 7.8 是 ϵ 取不同值时的温度分布曲线, ϵ 越大,温度越高。

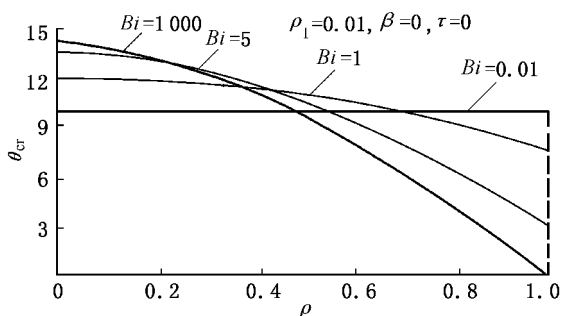


图 7.6 不同 Bi 数时的温度场

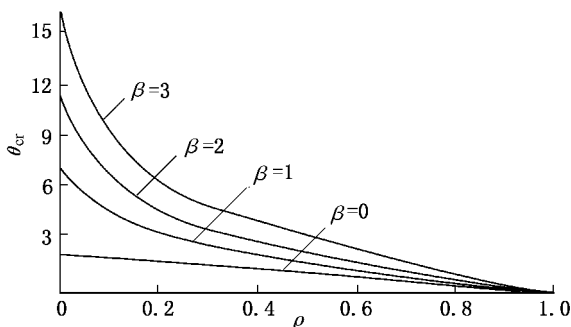


图 7.7 不同 β 时的温度场

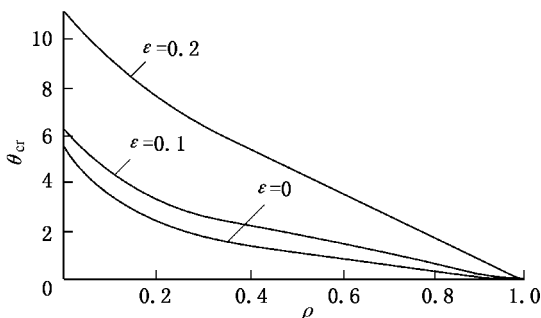
图 7.8 不同 ϵ 时的温度场

图 7.2~图 7.3 的虚线表示热点火临界性消失的界限。这些界限的具体数值,即热点火转变值,也可由第 5 章中建立的数值方法求得,表 7.9 给出电热丝点火的转变值随量纲为 1 的功率 β 变化的情况,从表中数据可以看出,转变点 ϵ_{tr} 随 β 的增加而迅速下降,曲线变化趋势如图 7.9 所示。热点火的临界区域比热自燃减小,而且输出能量越大,临界区域越小。 β 值很大时,在较小的 ϵ 值时临界性消失,这与热自燃理论中 $\epsilon_{tr} \approx 0.25$ 有很大不同。与此同时, δ_{tr} 随 β 迅速下降,温度 $\theta_{0,tr}$ 、 $\theta_{1,tr}$ 升高。

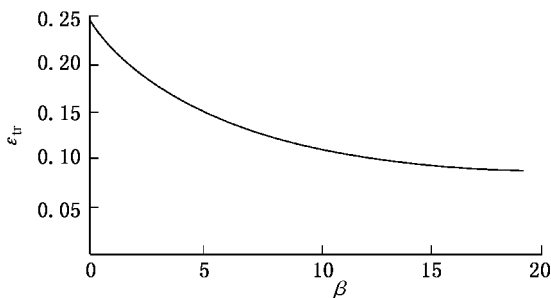
图 7.9 转变值 ϵ_{tr} 与 β 的关系



表 7.5 临界值随量纲为 1 的活化能 ε 的变化 ($\beta=0.1, Bi=5, \rho_0=0.01$)

ε	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	$\theta_{1,cr}$
0.00	1.256 645	1.832 751	0.330 293
0.01	1.273 616	1.866 045	0.337 975
0.02	1.291 125	1.901 201	0.346 082
0.03	1.309 207	1.938 400	0.354 657
0.04	1.327 907	1.997 854	0.363 748
0.05	1.347 248	2.019 804	0.373 409
0.10	1.455 640	2.278 797	0.432 961

表 7.6 临界值随 Bi 的变化 ($\beta=0.1, \varepsilon=0.01, \rho_0=0.01$)

Bi	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	$\theta_{1,cr}$
10^4	1.834 002	1.873 911	$0.204\ 662 \times 10^{-8}$
10^3	1.830 703	1.874 001	$0.204\ 496 \times 10^{-2}$
10^2	1.798 181	1.874 821	$0.202\ 843 \times 10^{-1}$
10^1	1.515 152	1.875 801	0.186 441
10^0	0.497 219	1.776 204	0.870 176
10^{-1}	$0.165\ 451 \times 10^{-1}$	2.508 179	1.999 322
10^{-2}	$0.110\ 083 \times 10^{-5}$	11.539 147	11.077 740

表 7.7 临界值随量纲为 1 的电热丝半径 ρ_0 的变化 ($\beta=0.1, Bi=5, \varepsilon=0.01$)

ρ_0	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	$\theta_{1,cr}$
0.01	1.273 616	1.866 045	0.337 975
0.02	1.274 109	1.797 489	0.338 485
0.03	1.276 173	1.754 620	0.338 959
0.5	2.400 091	1.210 933	0.499 069
0.75	5.632 684	1.208 646	0.698 145
0.95	34.348 761	1.084 821	0.958 881
0.96	43.434 566	1.076 605	1.974 789

表 7.8 临界值随量纲为 1 的电热丝功率 β 的变化 ($\rho_0=0.01, Bi=5, \varepsilon=0.01$)

β	δ_{cr}	$\theta_{0,cr}$	$\theta_{1,cr}$
0	1.410 229	1.386 046	0.330 008
0.5	0.806 754	3.785 992	0.367 890
1.0	0.393 990	6.179 066	0.403 653
1.5	0.154 807	8.551 780	0.446 300
2.0	$0.482\ 856 \times 10^{-1}$	10.911 503	0.505 945
2.5	$0.126\ 713 \times 10^{-2}$	13.281 695	0.583 085
3.0	$0.303\ 080 \times 10^{-2}$	15.670 562	0.671 420
3.5	$0.701\ 093 \times 10^{-8}$	18.074 296	0.765 549

表 7.9 转变值随 β 的变化 ($\rho_0=0.5, Bi=5$)

β	ε_{tr}	δ_{tr}	$\theta_{0,tr}$	$\theta_{1,tr}$
0	0.246 987	3.733 244	4.977 407	1.948 599
1	0.220 525	2.895 049	7.203 611	2.600 488
2	0.202 279	2.294 889	9.360 044	3.245 257
3	0.188 544	1.848 680	11.472 218	3.872 778
4	0.177 642	1.508 173	13.553 075	4.488 086
5	0.168 675	1.243 151	15.610 255	5.094 152
6	0.161 106	1.243 151	17.648 718	5.692 914
7	0.154 591	0.865 481	19.671 884	6.285 703
8	0.148 896	0.730 017	21.681 721	7.457 020
9	0.143 856	0.619 044	23.681 728	8.036 851
10	0.139 349	0.527 641	25.671 728	8.036 851
11	0.135 284	0.451 818	27.653 439	8.613 439
12	0.131 390	0.388 520	29.627 794	9.187 152
13	0.128 212	0.335 375	31.595 569	9.758 290
14	0.125 106	0.290 524	33.557 408	10.327 109
15	0.122 236	0.252 494	35.513 860	10.893 819
20	0.110 548	0.130 516	45.229 652	13.701 373

表 7.10 表明转变值与电热丝半径的关系, ε_{tr} 和 δ_{tr} 随 ρ_0 的增大而增加, $\theta_{0,tr}$ 随 ρ_0 的增加而下降, 表面温度 $\theta_{1,tr}$ 反而上升, 这是由于反应区的内界面 ($\rho=\rho_0$) 不断向外推移, 反应区厚度越来越薄的结果。表 7.11 给出了电热丝点火情况下转变值与 Bi 的关系。与热



自燃不同的是 ϵ_{tr} 的值随 Bi 值的增加缓慢增加。在热自燃理论中 ϵ_{tr} 随 Bi 值的增加而缓慢减少,以 $Bi=0$ 时为最大($\epsilon_{tr}=0.25$),这是很著名的经典结果^[13]。

表 7.10 转变值随 ρ_0 的变化($\beta=2, Bi=5$)

ρ_0	ϵ_{tr}	δ_{tr}	$\theta_{0, tr}$	$\theta_{1, tr}$
0.1	0.182 063	0.977 301	15.940 649	2.786 177
0.2	0.186 387	1.128 931	13.533 555	2.824 899
0.3	0.191 453 9	1.371 220	11.821 085	2.916 881
0.4	0.196 803	1.735 906	10.476 808	3.057 336
0.5	0.202 279	2.294 889	9.360 044	3.245 257
0.6	0.207 819	3.200 990	8.393 388	3.484 547
0.7	0.213 377	4.819 834	7.525 205	3.783 399
0.8	0.218 885	8.261 897	6.717 955	4.153 497
0.9	0.224 195	19.109 715	5.940 863	4.609 746

表 7.11 转变值随 Bi 的变化($\beta=2, \rho_0=0.5$)

Bi	ϵ_{tr}	δ_{tr}	$\theta_{0, tr}$	$\theta_{1, tr}$
2	0.190 269	1.067 095	10.412 419	5.979 959
5	0.202 279	2.294 889	9.360 044	3.245 257
10	0.205 494	3.180 475	9.033 989	1.843 016
50	0.207 766	4.284 377	8.698 949	0.403 901
100	0.208 086	4.458 844	8.650 526	0.204 003
300	0.208 307	4.580 670	8.617 424	0.068 449
500	0.208 353	4.605 585	8.610 723	0.041 122
1 000	0.208 387	4.624 394	8.605 679	0.020 581
10 000	0.208 417	4.641 412	8.601 126	0.002 060

7.3 临界点火功率 W_{cr} 的计算

当已知电热丝半径 r_0 , 反应物特征半径 a_0 以及反应物物理、化学特性参数及环境温度 T_a 和换热条件时,可以定量计算临界点火的电热丝输出功率 W_{cr} 。因为反应物模型为无限长圆柱,所以,求得



的 W_{cr} 是单位长度电热丝的电功率,也就是单位长度药剂在单位时间内所吸收的能量。

用以下两式

$$\delta = \frac{a_0^2 Q \sigma EA \exp(-E/RT_a)}{kRT_a^2} \quad (7.3.1)$$

$$\beta = \frac{W/2\pi k}{RT_a^2/E} \quad (7.3.2)$$

联立并结合打靶法进行求解。最简单的算法是先由 T_a 及反应物的各参数计算实际系统的 δ 值,然后假定一个 β 的初值,利用打靶法求解相应的点火判据 δ_{cr} 并与 δ 比较,当 $\delta_{cr} > \delta$ 时,减小 β 值;反之增加 β 值,重新求解新的 δ_{cr} ,直到求得满足 $\delta_{cr} = \delta$ 时的 β_{cr} 值为止。求得

$$W_{cr} = 2\pi k \beta_{cr} RT_a^2/E \quad (7.3.3)$$

若所用电热丝的单位长度电阻值 R 已知,则可按下式进一步求得电热丝点火的临界发火电流 I_{cr} 的值

$$I_{cr} = \sqrt{W_{cr}/R} \quad (7.3.4)$$

7.4 电热丝点火实验装置和实验方法

电热丝点火实验装置如图 7.10 所示。试样套筒和底座均为铝质材料,以保证有良好的导热性能。试样套筒的尺寸有 $\phi 3 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 、 $\phi 4 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 和 $\phi 5 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 3 种。长径比分别为 25 : 1、15 : 1 和 15 : 1,可近似看做无限长圆柱形反应物。选用 $\phi 0.04 \text{ mm}$ 的镍铬丝作为桥丝,其电阻温度系数 $\alpha = 0.0004 \text{ } \Omega/\text{K}$,电阻值为 $7.0 \text{ } \Omega/\text{cm}$ 。在套筒与底座之间和套筒上部的圆形凹槽内装有有机玻璃垫片。垫片起 3 个作用:① 桥丝通过上下两垫片中心的针孔被定位在药剂的轴线处;② 保证药剂不会泄漏;③ 减小药剂上下两端面的热量损失,使实验条件更接近于一维圆柱模型。电源采用 WYJ-5B 型晶体管直流电源,可以输出 0~30 V 恒定电压或 0~5 A 恒定电流。

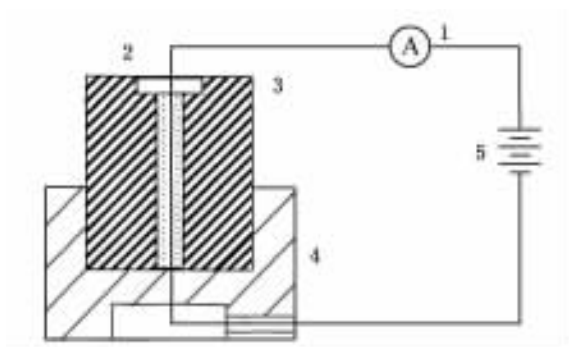


图 7.10 电热丝点火实验装置

1—电流表;2—桥丝;3—试样套筒;4—底座;5—电源

理论上,只要通入的电流足够大,一般的含能材料均能被点燃,但由于含能材料的物理、化学性能差别较大,所以桥丝很细时,并非所有药剂均能被点燃。通电后,电流太小、桥丝很细时,猛炸药不足以被点燃;而电流较大且桥丝温度较高时,桥丝周围的药剂逐渐熔化、汽化,使药剂与热桥丝隔开,原有的导热条件被破坏,热阻变大,桥丝受热发红时仍不能被点燃,即使熔点较高的 HMX 也同样如此。

用桥丝点燃起爆药是可行的。由于本章实验药量较大,起爆药点火以爆轰的形式发生,危险性大,实验中采用了点火性能良好的黑火药和单基发射药。这两种药剂点燃时没有起爆药猛烈,且具有良好的流散性,是理想的药剂。

实验时,桥丝的一头通过下垫片的针孔从底座中的孔中穿出,并焊好下端导线。桥丝的另一头穿过试样套筒的试样孔,然后将试样套筒与底座螺纹拧紧,压紧下垫片。使桥丝穿过上盖片针孔并拉直,整个装置与桥丝均固定于铁架台上,轻轻黏结上盖片并从上端装入待测试样,然后盖好,桥丝尽可能位于试样轴线上,定位后上端与导线焊接处于待测状态。



接通电源,将电流调到设定值,同时开始记录时间,并注意观察实验现象。若试样在 3 h 后仍不发火,即认为在该电流下试样不再点火。

改变电流设定值,重新装药进行实验,直到点火电流与不点火电流相差 0.01 A 为止,将两者的平均值作为实验条件下该试样的临界点火电流。

由于实验过程中桥丝温度未知,且不易测出,因而无法计算实验过程中桥丝的电阻值。为此,实验测定了桥丝的总长度 L 和总电压 U ,由 $R_t = U/IL$ 即可求得通电条件下单位长度桥丝的实际电阻,进而得到桥丝的临界点火电功率 $W_{cr} = I_{cr}^2 R_t$ 。

7.5 实验结果与计算值的对比及讨论

实验中使用的黑火药为 3 号小粒黑药,点火之前观察不到明显的物理变化。当电流超过临界值时,经过相应的延滞期,黑火药就会点火。点火时出现几种不同的形式:一种是气体冲开上盖,不断喷出耀眼的金黄色颗粒,直到全部药剂燃尽为止,并伴有各种气体的产生。另一种是突然听到一声爆响,试样以爆燃或爆轰的方式迅速反应完毕,但试样套筒、底座均无明显变形和破坏,甚至塑料垫片也完好无损。在极个别情况下,爆后还会有部分残留的药粒。初步分析,由于实验过程中不可能保证在整个试样长度上各种实验因素完全一致,有时,点火发生在上盖片附近,燃烧气体冲开盖片,燃烧面不断向下推移,气体向上释放而不能成长为爆燃或爆轰;而有时点火发生在下垫片附近,气体无法排出,使燃烧逐渐加速,由于药柱较长,最终转变成爆燃或爆轰。

单基发射药的点火情况与黑火药类似,不同的是桥丝点燃单基发射药时测不出延滞期,即当电流超过临界电流时立即点火;而低于临界电流时,3 h 后仍不能点火。在高温环境点火实验中,该药剂的点火存在延滞期,请参见文献[14]。这种现象目前还无法



解释。

表 7.12 列出了黑火药和单基发射药在不同装药尺寸下的临界点火电流实测值,同时给出了实验过程中桥丝的电阻值。表中最后一栏的临界点火电功率由 $W_{cr} = I_{cr}^2 R_t$ 计算而得。由实验数据可以看出,黑火药的临界点火电流比单基发射药的高。同时,尺寸越小,所需点火能量也越高。

表 7.12 桥丝热点火临界电流实验值

药剂种类	特征尺寸 a_0/mm	临界点火 电流 I_{cr}/A	点火时电阻 $R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	功率 W_{cr} $/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-1})$
黑火药 (密度 $\sigma=970 \text{ kg/m}^3$)	2.5	0.285	8.4	0.682
	2.0	0.305	8.5	0.791
	1.5	0.335	8.5	0.954
单发射基药 (密度 $\sigma=600 \text{ kg/m}^3$)	2.5	0.175	8.0	0.245
	2.0	0.185	8.2	0.281
	1.5	0.195	8.3	0.316
注: $T_a \approx 27^\circ \text{C}$ 。				

计算时黑火药的物理、化学参数以及单基发射药的参数仍与前章相同,用上一节中介绍的临界点火功率 W_{cr} 计算方法,求得两种药剂电热丝点火的 W_{cr} ,见表 7.13。计算中黑药和发射药密度采用实验数值,表中同时给出其他相应的临界参数。环境温度 T_a 取 300 K ,外边界条件式(7.1.5)中的 Bi 在此实验条件下应为量纲为 1 的热阻(见第 5 章)。取 $\alpha = \infty$ 。

从表 7.13 的计算结果来看,与实测结果基本上相符。临界点火能量 W_{cr} 的误差最大不超过 15% ,若换算成临界点火电流,最大误差不超过 0.02 A ,平均约为 $\pm 0.01 \text{ A}$ 。这说明所建立的电热丝点火模型是成功的。



表 7.13 临界点火能量的计算值

药剂种类	a_0/mm	ϵ	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{a,\text{cr}}/\text{℃}$	$W_{\text{cr}}/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-1})$
黑火药	2.5	0.012 9	1.91×10^{-15}	79.83	337.4	0.768
	2.0	0.012 9	1.11×10^{-15}	80.55	339.0	0.809
	1.5	0.012 9	7.27×10^{-15}	80.57	340.9	0.865
单基 发射药	2.5	0.013 9	1.11×10^{-9}	43.74	208.8	0.285
	2.0	0.013 9	8.15×10^{-10}	43.98	210.1	0.299
	1.5	0.013 9	4.34×10^{-10}	44.19	211.5	0.322

根据实验过程中实测电阻值 R_t 还可以粗略估算点火时桥丝的临界温度值。由此,温度为 T 时的电阻 R_t 与温度为 T_a 时的电阻 R_0 之间有以下关系

$$R_t = R_0 [1 + \alpha(T - T_a)]$$

其中, α 是镍铬丝的电阻温度系数, $\alpha = 0.0004 \text{ } \Omega/\text{K}$ 。当 $T_a = 300 \text{ K}$, $R_0 = 7.0 \text{ } \Omega/\text{m}$ 时,对于黑火药,桥丝温度为 $527 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 560 \text{ } ^\circ\text{C}$,单基发射药的温度为 $360 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 460 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。从表 7.13 可看出,黑药内的最高温度 $T_{0,\text{cr}} \approx 340 \text{ } ^\circ\text{C}$,发射药内的最高温度 $T_{0,\text{cr}} \approx 210 \text{ } ^\circ\text{C}$,比桥丝温度低得多,这说明热量由桥丝向试样传递时,界面处热阻较大。

在第 5 章高温环境点火的计算中讨论了指数近似带来的计算误差,一般情况下给临界温度带来的偏差约 $1 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。在热桥丝点火情况下,指数近似造成的计算误差大得多(见表 7.14)。

表 7.14 指数近似下临界参数的计算结果

药剂种类	a_0/mm	δ_{cr}	$\theta_{0,\text{cr}}$	$T_{0,\text{cr}}/\text{℃}$	$W_{\text{cr}}/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-1})$
黑火药	0.25	1.64×10^{-15}	44.14	197.5	0.430
	0.20	1.28×10^{-15}	44.27	198.9	0.452
	0.15	5.68×10^{-15}	44.43	199.4	0.482
单基 发射药	2.5	1.21×10^{-9}	30.13	153.0	0.199
	2.0	7.19×10^{-9}	30.32	153.2	0.210
	1.5	3.04×10^{-9}	30.85	153.9	0.225



将表 7.13 与表 7.14 中的数值相比较,可以看出除点火判据 δ_{cr} 的值相差较小外,临界点火能量 W_{cr} 和临界温度 $T_{0,cr}(\theta_{0,cr})$ 均产生了很大的计算误差。指数近似处理的计算结果明显偏低约 40%,药剂内的最高温度甚至比高温环境点火的临界温度还低(见第 5 章),这显然是不可信的。在这样低的温度下,药剂不可能点火。采用精确形式的 Arrhenius 速度形式求得的结果符合实际,见表 7.13 中的 $T_{0,cr}$ 。

造成这样大的计算误差的原因在于指数近似中取 $1+\epsilon\theta=1$ 。在高温环境点火的情况下, $\theta < 2$, $\epsilon \approx 0.02$, 这样 $1+\epsilon\theta \leq 1+0.04$, 因此可以取 $1+\epsilon\theta \approx 1$ 。在电热丝点火时, θ 的数值增加了几十倍,如对于黑火药 $\theta_{0,cr} \approx 80$, 对于发射药 $\theta_{0,cr} = 44$, 此时, $1+\epsilon\theta$ 的值分别等于 $1+1.032$ 和 $1+0.612$, 在这种情况下,若仍将 $1+\epsilon\theta$ 的值近似视为 1 处理,必然会给计算结果带来很大的误差。因此,对于电热丝点火,指数近似后的计算结果是不可信的。若仍希望采用近似计算,则必须选择其他参考温度(比如中心温度 T_0)作为化量纲为 1 的处理的基准,即使这样,也需对带来的误差进行认真分析。

在电热丝点火的情况下,环境温度 T_a 不再等于通常的室温,而具有较高值,则点火问题兼有电热丝点火与高温环境点火的双重特点。一般来说,环境温度的升高将使电热丝点火的临界能量降低。环境温度 T_a 与临界点火功率 W_{cr} 之间的关系见图 7.11 所示。该图由黑火药的参数作出($a_0 = 2.5 \text{ mm}$),图中虚线为指数近似结果。该图充分说明,环境温度越高,指数近似带来的误差越小;电热丝能量越高,指数近似带来的误差越大,而且虚线与实线的偏离在温度低于 400 K 时迅速扩大。

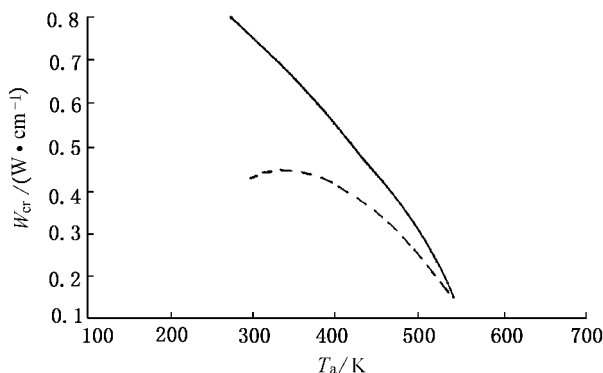


图 7.11 环境温度与临界点火能量之间的关系

7.6 小 结

本章建立了有限空间内电热丝点火的一维圆柱模型,求得电热丝点火临界值和转变值。临界值计算表明,点火判据随输入能量的增加而迅速下降,点火变得越来越容易,这与实际经验一致。转变值计算结果说明,随着输入能量的增加,热点火转变值越来越小,热点火临界区域变小。到目前为止,对热爆炸与热点火转变性的研究还仅限于理论探讨,实验方法很难实现转变现象发生的条件。本章结果则指出,在外加能量很大的情况下, ϵ_{tr} 会减小很多。这使得在较低的环境温度下有可能用实验方法研究热点火转变性问题。

本章设计了与电热丝点火模型相适应的桥丝点火实验装置,测得黑火药和单基发射的临界点火电流。这种固定药剂的形状和尺寸、较长桥丝、较大药量的热点火实验目前还未见报道,这方面的定量研究将有助于电桥丝火工品的研制和发展。理论计算与实验结果的对比表明两者基本吻合。

在热桥丝点火的情况下,用指数近似处理将带来很大误差,只有在 $\epsilon\theta$ 值较小的场合即在整反应区内 $\epsilon\theta \ll 1$ 时指数近似才是可



行的。

本章的电热丝点火模型对输电线路的安全有重要意义。由于缺乏电器绝缘材料的物理、化学参数,本章的重点又主要是针对含能材料热点火问题的研究,因而,未对线路安全进行太多的讨论。但只要测得导线绝缘皮的性能参数,即可由本章模型计算各种输电导线的临界点火电流。

对于多反应系统的电热丝点火问题和双层反应物的电热丝点火问题,研究结果见文献[15~17]。