

文章编号: 1006-9941(2009)05-0568-06

考虑相变的炸药烤燃数值模拟计算

陈 朗, 王 沛, 冯长根

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:以低熔点的 TNT 炸药为研究对象, 根据已有的 TNT 炸药烤燃实验, 建立了炸药烤燃热反应模型, 模型除了考虑炸药热传导外, 还考虑了炸药多步化学反应、炸药相变和液态炸药的对流传热。采用计算流体力学软件 Fluent, 对加热速率为 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 TNT 炸药的烤燃过程进行了数值模拟计算, 得到了 TNT 炸药的剧烈反应时间为 4150 s, 炸药点火时 3 号特征点的温度为 $226 \text{ }^\circ\text{C}$; 与实验结果比较, 验证了计算模型和相关参数的正确性。分析了不同加热速率下 ($0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$) TNT 炸药相变和温度变化情况。计算结果表明, 烤燃中炸药相变熔化是从外向内逐步进行, 未熔化的固态炸药会在重力作用下出现沉降。炸药熔化时会吸收热量, 使温度上升速度减小。刚熔化的炸药在对流作用下温度会在短时间内快速上升。液态炸药存在热对流和热传导的共同作用, 使炸药内部温度分布的均匀性增加。炸药相变对炸药点火温度, 点火时间和点火位置都有影响。

关键词:爆炸力学; 炸药; 烤燃; 相变; TNT; 数值模拟

中图分类号: TJ55; O389

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.017

1 引 言

在炸药烤燃中, 低熔点固体炸药受热后会相变熔化, 之后才发生燃烧或爆炸等剧烈反应。炸药相变吸收热量会导致炸药物性参数改变, 最终影响炸药的点火时间, 点火温度和点火位置。因此, 在炸药烤燃研究中考虑炸药相变过程, 才能对炸药热安全性进行全面准确地分析和评价。1981 年, Tarver 等^[1]对炸药烤燃进行计算, 他们首先注意到了炸药相变对烤燃过程的影响, 用吸热描述了 TNT 相变, 但没有给出炸药发生相变的温度-时间曲线。1996 年, Scholtes 等^[2]进行了 TNT 的慢速烤燃实验, 实验的温度-时间曲线显示, TNT 熔化对炸药内部温度变化有显著影响。2002 年, McCallen 等^[3]认为液态 TNT 的热对流作用大于热传导, 为此研究了液态 TNT 的热对流模型。目前, 在炸药烤燃研究中, 考虑炸药相变的数值模拟计算还很少报道。

本文对已有的 TNT 炸药烤燃实验进行了数值模拟计算, 考虑了炸药的热传导、自热反应和液态炸药的对流传热, 把计算结果与实验结果进行了比较。对三种加热速率下炸药反应情况进行了计算, 分析了加热速率对烤燃过程中炸药相变和热反应过程的影响。

2 计算模型

TNT 炸药熔点低, 受热时很容易相变熔化。因此以 TNT 炸药为对象, 研究炸药烤燃的相变过程。1994 年, Scholtes^[2]等对 TNT 炸药进行了烤燃实验, 测量了炸药温度随时间的变化曲线, 曲线显示了炸药明显的相变特征。本文根据 Scholtes 等人的实验装置, 建立 TNT 炸药烤燃反应模型。炸药烤燃实验几何模型如图 1 所示。烤燃装置主要由炸药、钢壳、压帽和加热带几部分组成。TNT 炸药柱直径 35 mm, 长 500 mm; 壳体为钢, 厚 10 mm。电加热带包裹在壳体外壁以 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的加热速率对钢壳进行加热。计算中主要观测 4 个特征点的温度变化。①号点在炸药中心正上方顶点位置; ②号点在炸药中心点位置; ③, ④号点分别在炸药中心点上方距离中心 13.1 mm 和 8.7 mm 处。③, ④号点也是 Scholtes 实验的温度测量位置点。

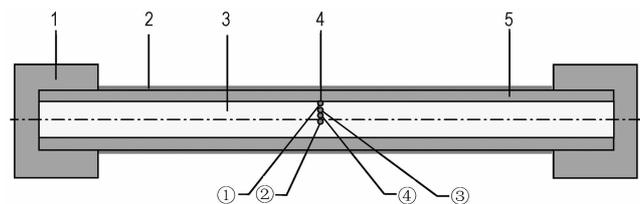


图 1 TNT 炸药烤燃弹几何模型

1—压帽, 2—加热带, 3—TNT 炸药, 4—特征点, 5—钢壳

Fig. 1 Schematic of geometry of TNT cook-off

1—screwcap, 2—heater, 3—TNT explosive,
4—monitored position, 5—steel cylinder

收稿日期: 2009-02-26; 修回日期: 2009-04-13

作者简介: 陈朗 (1965 -), 男, 教授, 博导, 主要从事爆轰、燃烧和冲击动力学研究。e-mail: chenlang@bit.edu.cn

通讯联系人: 王沛 (1977 -), 女, 博士研究生, 研究方向为炸药安全性分析。e-mail: appyzjh@163.com

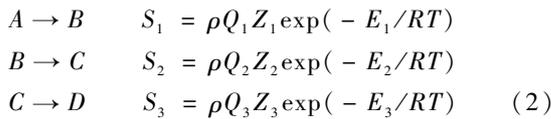
为建立计算模型,对 TNT 炸药烤燃过程进行如下假设:

- (1) 炸药固态时只存在热传导,液态时既有热传导又有热对流;
- (2) 壳体外壁视为绝热壁面;
- (3) 炸药的自热反应遵循 Arrhenius 方程。

在直角坐标系中,质量、动量、能量的输运方程都可以用下面的通用形式表达^[4]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i\phi) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x_i}\right) + S \quad (1)$$

式中, ϕ 是通用的变量,代表质量、动量、能量等; ρ 代表流体密度; Γ 是通用的扩散系数; t 是时间; x_i 是坐标系中 x 、 y 和 z 的方向; u_i 是速度矢量在 x 、 y 和 z 方向的分量; S 代表炸药自热反应源项,采用多步 Arrhenius 方程来表述^[1]。根据实验温度-时间曲线^[2],把 TNT 的热分解分为三个阶段:



式中, ρ 为炸药的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; Q_i 为反应热, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; Z_i 为指前因子, s^{-1} ; E_i 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为普适气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

采用焓-孔隙率方法处理炸药相变过程,主要是用液相分数的量来表示液态物质在单元中所占的容积比,通过液相分数来跟踪相界面位置的变化,基于焓的平衡求解液相分数。

材料的总焓 H ^[5]:

$$H = h + \Delta H \quad (3)$$

其中

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p dT \quad (4)$$

式中, H 为材料的总焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; h 为一定温度下的焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; ΔH 为相变热, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; h_{ref} 为参考焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; T_{ref} 为参考温度, K ; c_p 为定压热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

液体分数 β 被定义为:

$$\beta = 0 \quad (T < T_{\text{solidus}}) \quad (5)$$

$$\beta = 1 \quad (T > T_{\text{liquidus}}) \quad (6)$$

$$\beta = \frac{T - T_{\text{solidus}}}{T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}} \quad (T_{\text{solidus}} < T < T_{\text{liquidus}}) \quad (7)$$

式中, T_{solidus} 为凝固温度, K ; T_{liquidus} 为熔化温度, K 。

炸药壳体侧壁为加热边界。计算的初始温度为 293 K。采用计算流体力学软件 Fluent 对炸药烤燃过程进行数值模拟计算,炸药自热反应源项通过 C 语言编写为子程序以自定义函数形式加载到 Fluent 软件中进行计算^[5]。

在化学反应过程中,动力学参数是随着反应进度而发生变化的^[6]。本文计算中,TNT 炸药的活化能、指前因子和反应热参考了文献[1,7],TNT 的物性参数参考了文献[1,8]。然后,以 Scholtes^[2] 实验的炸药温度-时间曲线为依据,通过计算与实验比较,修正了部分 TNT 炸药的物性参数和反应动力学参数。表 1 和表 2 分别给出了已修正的 TNT 的物性参数和化学动力学参数。表 1 中钢的物性参数引自文献[5]。

TNT 炸药的熔点是 $80.9 \text{ }^\circ\text{C}$ (353.9 K)^[8]。

表 1 材料的物性参数

Table 1 Parameters of materials

materials	density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	thermal capacity / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	thermal conductivity / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	viscosity / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	melting heat / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
TNT(s)	1510	1611	0.4	-	98450
TNT(l)	$1510 - 0.0021T^1$	1611	0.35	0.0022	
steel	8030	502.48	51	-	-

Note: 1) According to the Reference[8], the density of liquid TNT, a function of the temperature, is validated by repetitious calculations.

表 2 TNT 炸药的化学反应动力学参数

Table 2 Chemical kinetics parameters of TNT

reaction step	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Z/s^{-1}	$Q/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
A→B	184.8	$1.586\text{E}15$	-126
B→C	160.0	$1.957\text{E}12$	340
C→D	127.1	$2.39\text{E}11$	340

3 计算与实验对比

图 2 是 Scholtes 实验测量的 TNT 内部③号点和④号点的温度-时间曲线^[2]。可以看出,曲线中出现了由于相变而形成的温度平台段。在③号点位置,约 1300 s 时 TNT 开始发生相变,直至约 1800 s 时完全相变;在④号点位置,约 2100 s 时 TNT 也已完全相变。

对于相变前的固态 TNT,③号点和④号点的温度有较大差异,靠近炸药壳体的③号点温度明显大于靠近炸药中心的④号点。在 2500 s 之后,这两点之间的 TNT 变为液态后,这两个点的温度变化基本相同。这是由于固态 TNT 中,两点间只有热传导作用,因此存在较大的温度差;而液态 TNT 中,两点间除了热传导外还有热对流,加速了热量交换,使这两点间温度趋于一致。烤燃实验炸药温度-时间曲线显示,TNT 点火时间约为 4150 s;点火时③号点的温度为 224 °C (497 K)。

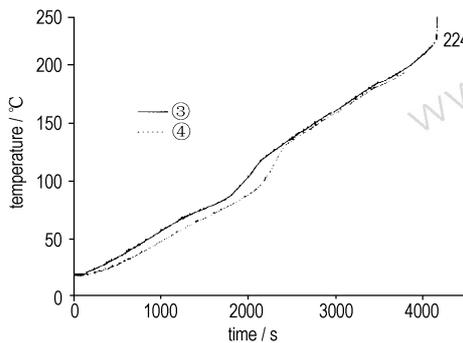


图2 炸药内部③号和④号点的温度-时间曲线(Scholes 实验)^[2]

Fig. 2 $T-t$ curves of two monitored positions (measured)^[2]

图3是本文根据 Scholtes 实验模拟计算得到的 TNT 炸药内部③号点和④号点的温度-时间曲线。与实验曲线相比,在 TNT 相变前的温度变化、相变时间和相变温度、相变后温度、炸药点火时间以及点火时③号点的温度等方面,计算曲线都能与实验值基本符合。炸药剧烈反应时间为 4150 s 与实验结果一致,③号点发生点火时温度为 226 °C (499 K),与实验仅相差 2 °C。表明计算模型和相关参数能够准确描述 TNT 的相变和自热反应。

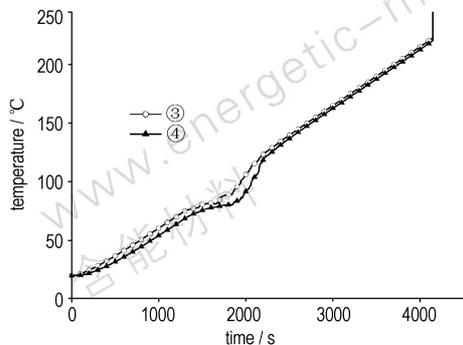


图3 炸药内部③号和④号点温度-时间曲线(计算)

Fig. 3 $T-t$ curves of two monitored positions (modeled)

4 不同加热速率下炸药烤燃过程的计算分析

外加热源的加热速率对炸药烤燃过程有很大影

响^[9-10]。根据炸药快速和慢速烤燃的特点,分别对 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 三种加热速率下 TNT 烤燃过程进行计算,分析了加热速率对炸药相变和热反应的影响。

4.1 炸药相变

炸药相变熔化时,固相和液相共存。计算中以单元中液相炸药所占的容积比,即液相分数,为基准来表示相变程度。图4为 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 加热速率下不同时刻 TNT 烤燃弹纵向截面液相分数。300 s 时,由于加热速率较快,接近壳体附近炸药开始熔化;729 s 时,除了药柱两端小部分区域,其它区域的炸药已熔化。由于此时炸药部分区域温度快达到点火温度,因此,在该加热速率下,炸药点火时一部分 TNT 还未完全熔化。

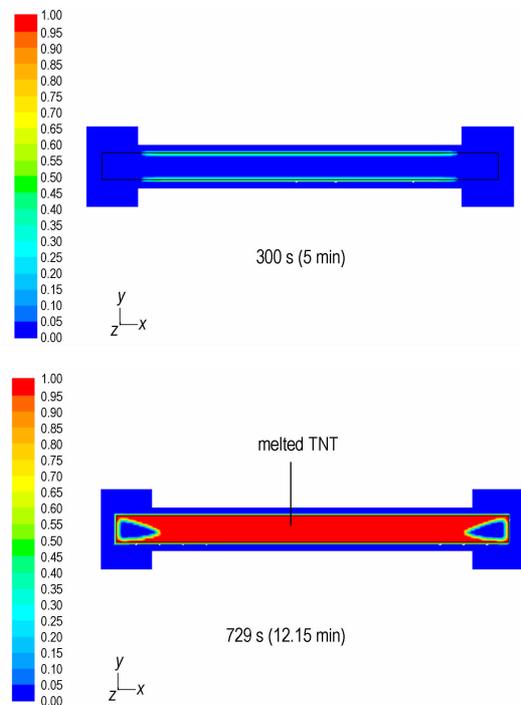


图4 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 加热速率下不同时刻 TNT 烤燃弹纵向截面液相分数

Fig. 4 Liquid fraction distribution on bomb section at $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ heating rate

图5为 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 加热速率下不同时刻烤燃弹纵向截面液相分数。1700 s 时,接近壳体的炸药已经熔化;2400 s 时,大部分 TNT 已熔化为液态,只有药柱两端很小区域仍为固态;由于固态炸药密度大于液态炸药,故未熔化的固态炸药呈明显下沉趋势。2500 s 时,炸药已全部熔化。可见,炸药点火前 TNT 已经全部熔化。

当加热速率 $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,炸药相变过程与加热

速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 时相似,也是炸药全部熔化后才达到点火温度,只是在较慢加热速率下,炸药熔化时间和点火时间有所延长。

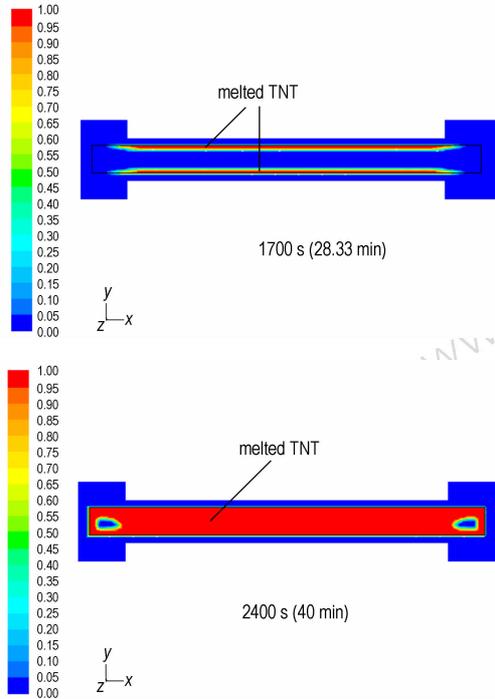


图 5 加热速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下不同时刻 TNT 烤燃弹纵向截面液相分数分布

Fig. 5 Liquid fraction distribution on bomb section at different time at $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ heating rate

4.2 炸药温度

图 6 为 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 加热速率下 TNT 烤燃弹纵向截面温度分布。由于加热速度较快,300 s 时,壳体温度已达到 383 K,炸药边缘温度有所升高,而炸药内部温度仍为 295 K。729 s 时,炸药大部分已经熔化,靠近上部壳体的炸药温度最高,并即将达到点火温度,而炸药柱两端少部分还未熔化的炸药温度最低。这是由于炸药变成液态后的对流作用和未熔化固态炸药的沉降,使炸药上部温度高于下部。

图 7 是加热速率 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,炸药内部 4 个特征点位置温度随时间的变化曲线。①号点在炸药上部边缘处,该点温度主要受壳体加热影响,温度呈直线上升。②,③和④号点在炸药内部,炸药相变过程在其温度-时间曲线有明显反映。在③号点处,大约 275 s 时,炸药开始发生相变,至约 430 s 时炸药基本熔化。在④号点处,约 423 s 时炸药开始相变,515 s 时基本熔化。②号点为炸药中心,炸药在 650 s 开始相变至 670 s 基本熔化。炸药在发生相变前,4 个特征点位置

的温度差别较大,从炸药外沿到炸药中心温度依次降低;温度基本上呈线性上升趋势,炸药内部热传导是主要传热方式。当炸药熔化时,炸药相变吸热作用使温度上升速度减小。当炸药完全熔化,由固态变为液态,增加了对流换热作用,使炸药温度在短时间内快速升高。

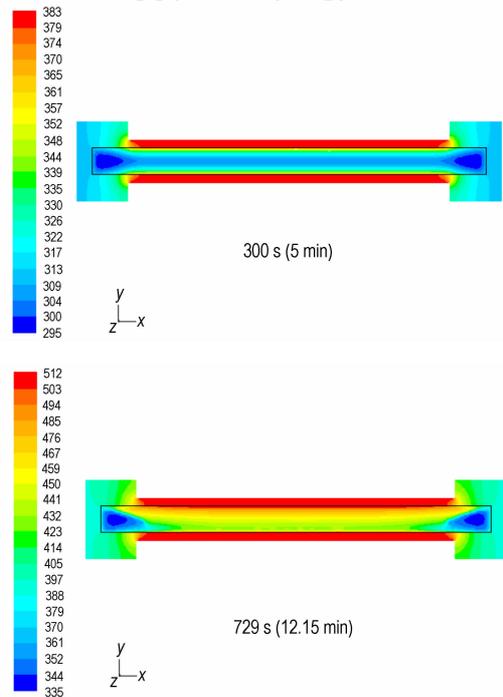


图 6 加热速率 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下不同时刻 TNT 烤燃弹纵向截面的温度分布

Fig. 6 Temperature distribution on bomb section at different time at $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ heating rate

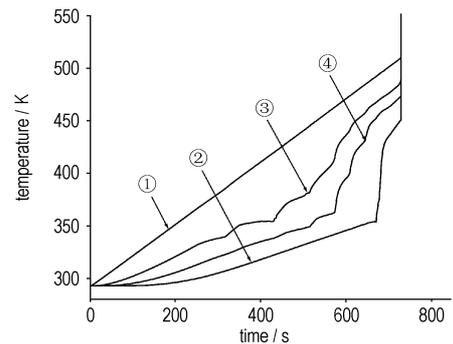


图 7 加热速率 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下 TNT 炸药特征点的温度-时间曲线

Fig. 7 $T-t$ curves of the monitored positions at $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ heating rate

图 8 为加热速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下 TNT 烤燃弹纵向截面温度分布。300 s 时,炸药壳体温度已经明显升高,但炸药内部温度变化不大。2500 s 时,炸药刚好全部熔化

为液态炸药,靠近上部壳体的炸药温度最高,只有药柱两端刚熔化区域的炸药温度最低。4148 s时,在对流,热传导和炸药自热反应的共同作用下,靠近壳体上部的炸药温度已明显高于壳体温度,炸药即将发生点火。4150 s炸药已经点火。点火位置在炸药上边缘。

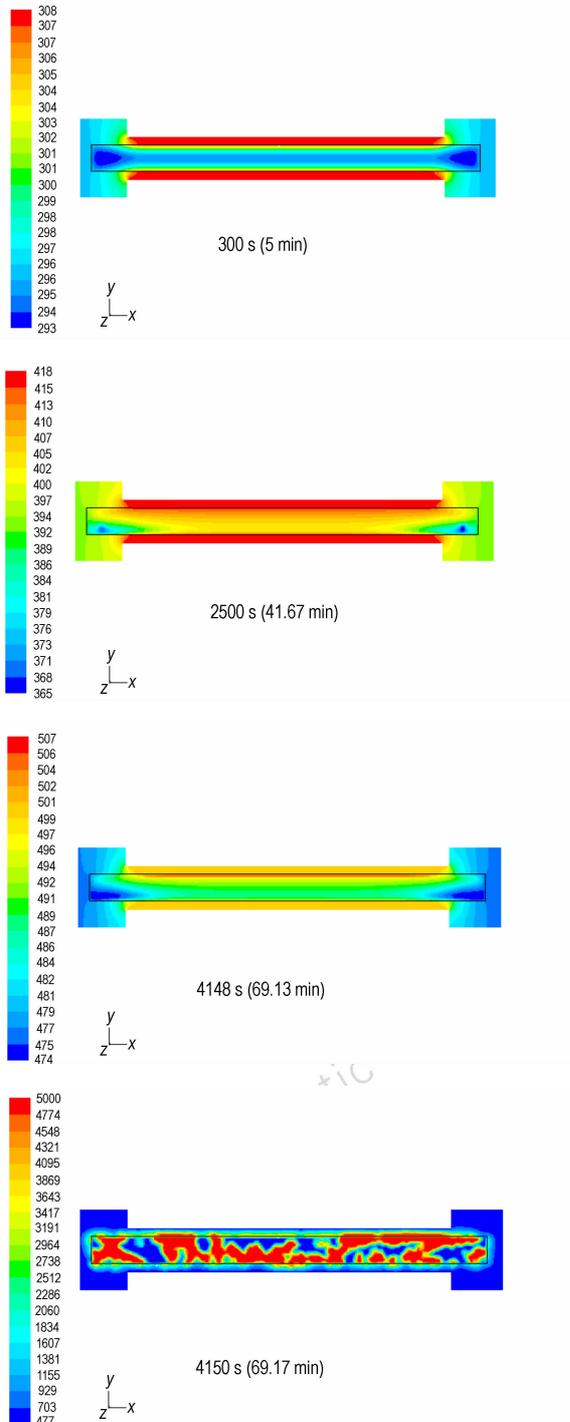


图8 加热速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下烤燃弹纵向截面温度分布
Fig. 8 Temperature distribution on bomb section at different time at $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ heating rate

图9是加热速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,炸药内部4个特征点位置的温度随时间变化曲线。①号点炸药温度主要受壳体加热的影响,温度与加热速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 一致。②,③和④号点在相变阶段的温度变化与 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 加热速率下基本相似。由于加热速率的减小,炸药在相变阶段形成的温度平台持续时间延长,炸药在完全熔化后,4个特征点位置温度差减小,且温度上升速度趋于一致。

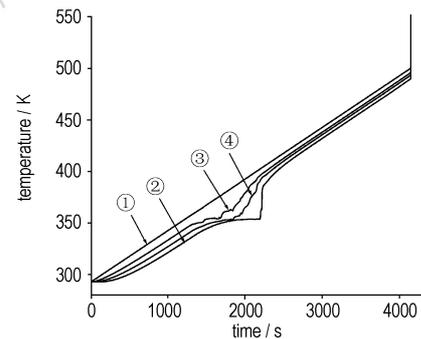


图9 加热速率 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下 TNT 炸药特征点的温度-时间曲线
Fig. 9 $T-t$ curves of the monitored positions at $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ heating rate

图10是加热速率 $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 下,炸药即将点火时烤燃弹纵向截面温度分布。点火前,高温区炸药为偏上部区域。炸药熔化后,存在热对流和热传导的共同作用,比固态炸药时具有更快速的热交换。在慢速烤燃条件下,液态炸药内部温度更趋均匀化,发生点火时点火区域范围较大。对不发生相变的固态炸药,在慢速烤燃条件下点火区域通常是集中在炸药中心位置。图11是 $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 加热速率下4个特征点在相变阶段的温度-时间曲线。曲线显示,相变形成的炸药温度平台持续时间更长。炸药熔化后各点的温度相差很小。

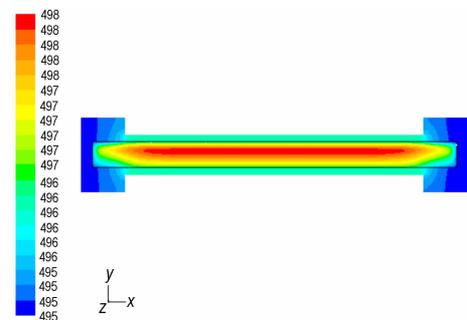


图10 加热速率 $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 下炸药烤燃弹纵向截面温度分布
Fig. 10 Temperature distribution on bomb section at $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ heating rate

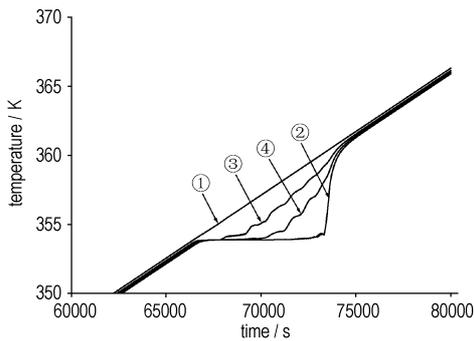


图 11 加热速率 $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 下, 炸药特征点的温度-时间曲线

Fig. 11 $T-t$ curves of the monitored positions at $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ heating rate

5 结论

对加热速率为 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 TNT 炸药烤燃过程的模拟计算表明, TNT 炸药的剧烈反应时间为 4150 s; 炸药点火时③号特征点的温度为 $226 \text{ }^\circ\text{C}$, 与实验值仅相差 $2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

对于熔点相对较低的固体炸药, 在烤燃过程中炸药会在剧烈反应前发生相变熔化。炸药熔化是从药柱-外缘向内部逐渐进行, 在大部分炸药熔化后, 少部分未熔化的固态炸药在重力作用下会出现沉降, 从而影响炸药内部的温度分布。炸药熔化时会吸收热量, 使温度上升速度减小。炸药熔化后在对流作用下, 温度会在短时间内快速上升。熔化后的液态炸药存在热对流和热传导的共同作用, 会加速炸药内部热量传递, 使炸药内部温度分布的均匀性增加。

Numerical Simulation of Cook-off about Phase Transition of Explosive

CHEN Lang, WANG Pei, FENG Chang-gen

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

Abstract: Burning or detonation reaction occurs after phase transition during cook-off for low-melting point solid explosives. A thermal reaction model of explosive was established according to TNT cook-off test. Besides heat conduction, self-decomposing reaction, the phase transition and heat convection of liquid explosive were considered. The calculation was conducted to model the TNT cook-off by CFD software (Fluent). The ignition time (4150 s) and ignition temperature ($226 \text{ }^\circ\text{C}$) are achieved. Comparing the calculated results with the measured, the calculation model and relevant parameters of TNT were validated. The phase transition and temperature distribution in explosive were respectively analyzed at $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ and $3.3 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ heating rate. Results show that phase transition occurs from the surface to the exterior of explosive. The unmelted explosive sinks in melted explosive because of the pull of gravity. The heat energy is needed for melting explosive. So the explosive temperature rises slowly. After all explosives have been melted, the temperature rises rapidly due to the convection. There is a little difference in temperature of liquid TNT because of heat conduction and convection. The ignition temperature, ignition time and ignition position of explosive are affected by phase transition of explosive.

Key words: explosion mechanics; explosive; cook-off; phase transition; TNT; numerical simulation

炸药相变对炸药点火温度, 点火时间和点火位置都有影响。慢速烤燃条件下, 由于热对流作用, 液态炸药点火区域范围扩大并向上靠近炸药上部。

参考文献:

- [1] McGuire R R, Tarver C M. Chemical decomposition models for the thermal explosion of confined HMX, TATB, RDX and TNT explosives [C] // The 7th International Detonation Symposium, Annapolis, Maryland, 1981.
- [2] Scholtes J H G, van der Meer B J. Temperature and strain gauge measurements in the TNO-PML cook-off test [R]. TNO-PML 1996-A62; 1996.
- [3] McCallen R, Dunn T, Nichols A, et al. Modeling of thermal convection of liquid TNT for cook-off [C] // Nuclear Explosives Code Development Conference, Monterey, CA, 2002.
- [4] 王福军. 计算流体力学分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 11.
- [5] FLUENT Inc. FLUENT User's Guide [M]. FLUENT Inc., 2006.
- [6] Roduit B, Borgeat C, Berger B, et al. Up-scaling of DSC data of high energetic materials simulation of cook-off experiments [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(1): 195 - 202.
- [7] Gregory T L, Brittany A B, Charles A W. Autocatalytic thermal decomposition kinetics of TNT [J]. *Thermochemica Acta*, 2002, 388: 175 - 181.
- [8] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 79 - 81.
- [9] 王沛, 陈朗, 冯长根. 不同升温速率下炸药烤燃模拟计算分析 [J]. *含能材料*, 2009, 17(1): 46 - 49, 54.
WANG Pei, CHEN Lang, FENG Chang-gen. Numerical simulation of cook-off for explosive at different heating rates [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 46 - 49, 54.
- [10] WANG Pei, CHEN Lang, WANG Yan, et al. Numerical simulation of explosive cook-off at different heating rate [C] // International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (2007IASPEP), Xi'an, Shanxi, 2007.