

文章编号: 1006-9941(2008)02-0156-04

# 化学放热系统环境温度和热爆炸延滞期的关系

王 鹏, 杜志明

(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:**以边缘超临界化学放热系统的“平方根反比定律”为理论基础,通过分析绝热系统热爆炸延滞期的定义,得出了绝热系统热爆炸延滞期在边缘超临界条件下的新计算方法。以此为基础,应用 LambertW 函数得出了均温系统和非均温系统在边缘超临界条件下的环境温度和热爆炸延滞期之间的函数关系。进而定义和计算了含能材料的高温点火可靠度。结果表明:边缘超临界化学放热系统的超临界环境温度和热爆炸延滞期之间的函数关系不是简单的数学函数,而是由化学放热系统的活化能、指前因子、反应热、比热容、密度等物化参数决定的复杂函数。

**关键词:**军事化学与烟火技术;边缘超临界;化学放热系统;环境温度;热爆炸延滞期

**中图分类号:** TJ55; O643.2

**文献标识码:** A

## 1 引言

含能材料由于自身的热分解反应形成了一个化学放热系统。这使含能材料在一定条件下存在热爆炸的可能性<sup>[1]</sup>。武器系统中的含能材料的热安全性直接决定了武器系统的热安全性,所以作者在文献[2]中用 LambertW 函数<sup>[3-5]</sup>计算出了化学放热系统的临界环境温度  $T_{acr}$ ,在此基础上,用概率理论定义了化学放热系统的热安全度,并用应力-强度干涉理论<sup>[6]</sup>给出了热安全度的计算方法。在文献[2]中化学放热系统的环境温度  $T_a$  小于临界环境温度  $T_{acr}$ ,所以,化学放热系统处在亚临界条件下。亚临界化学放热系统是热稳定的,发生热爆炸的化学放热系统都是超临界化学放热系统。所以,本文在文献[2]的基础上,以热爆炸理论中的平方根反比定律为理论基础<sup>[1]</sup>,继续研究边缘超临界的化学放热系统的超临界环境温度  $T_a$  和热爆炸延滞期  $t_{ign}$  的函数关系,进而研究含能材料的高温点火可靠性问题。

## 2 均温系统环境温度与热爆炸延滞期的关系

首先假设含能材料为均温的化学放热系统,由热爆炸理论知,绝热爆炸的爆炸延滞期  $t_{ad}$  为<sup>[1]</sup>:

$$t_{ad} = \frac{cRT_a^2}{QEA \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)} \quad (1)$$

对边缘超临界系统,指数近似下的平方根反比定律为<sup>[1]</sup>:

$$\frac{t_{ign}}{t_{ad}} = \frac{\sqrt{2\pi}/e}{\sqrt{e\Psi - 1}} \quad (2)$$

其中,  $c$  为比热容,  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ;  $T_a$  为环境温度,  $K$ ;  $Q$  为反应热,  $J \cdot kg^{-1}$ ;  $E$  为表观活化能,  $J \cdot mol^{-1}$ ;  $A$  为频率因子,  $s^{-1}$ ;  $t_{ad}$  为绝热爆炸延滞期,  $s$ ;  $t_{ign}$  为热爆炸延滞期,  $s$ ;  $\Psi$  为 Semenov 数。Semenov 数的定义如式(3)所示<sup>[1]</sup>:

$$\Psi = \frac{VQE\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{\chi SRT_a^2} \quad (3)$$

将式(2)变形可得:

$$e\Psi = 2\left(\frac{\pi t_{ad}}{et_{ign}}\right)^2 + 1 \quad (4)$$

根据绝热爆炸的爆炸延滞期  $t_{ad}$  的定义,知道对于绝热系统有:  $t_{ad} = t_{ign}$ ,将这个条件代入式(4)可得:

$$e\Psi_{ad} = 2\left(\frac{\pi}{e}\right)^2 + 1 \quad (5)$$

即对于边缘超临界绝热系统, Semenov 数  $\Psi_{ad} = 1.3506$ ,将式(3)代入式(5)可得,对于绝热系统有:

$$\frac{eVQE\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{\chi SRT_a^2} = 2\left(\frac{\pi}{e}\right)^2 + 1 \quad (6)$$

联立式(1)和式(6)消去  $\exp$  等非线性项可得:

$$t_{ad} = \frac{V\rho ce}{\chi S [2(\pi/e)^2 + 1]} \quad (7)$$

式(7)只对边缘超临界系统在指数近似时适用。上式说明在超临界程度很小的情况下,均温系统绝热爆炸延滞期由化学放热系统的体积  $V$ 、密度  $\rho$ 、比热容  $c$ 、表面传热系数  $\chi$  和表面积  $S$  决定。与环境温度  $T_a$

收稿日期: 2007-08-06; 修回日期: 2007-09-24

作者简介: 王鹏(1980-),男,在读博士研究生,研究方向为军事化学与烟火技术。e-mail: wply@hit.edu.cn

杜志明(1962-),男,教授,博士生导师。

无关。这是由绝热系统的定义决定的,既然系统是绝热的,则环境温度  $T_a$  无法影响系统的热爆炸性质。

将式(3)和式(7)代入式(4)可得:

$$\frac{eVQE\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{\chi SRT_a^2} = 2 \left\{ \frac{\pi V \rho c}{\chi S [2(\pi/e)^2 + 1] t_{\text{ign}}} \right\}^2 + 1 \quad (8)$$

$$T_a = - \frac{E}{2RLambertW\left(-1, -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{E\chi S}{eRVQ\rho A} + \frac{2EV\rho c^2(\pi e^2)^2}{eRQA\chi S(2\pi^2 + e^2)^2} \frac{1}{t_{\text{ign}}}}\right)} \quad (9)$$

$$T_a = - \frac{6 \times 10^{-2} E}{LambertW\left(-1, -\frac{1}{2} \sqrt{4.425 \times 10^{-2} \frac{E\chi S}{VQ\rho A} + 6.48 \times 10^{-2} \frac{EV\rho c^2}{QA\chi S} \frac{1}{t_{\text{ign}}}}\right)} \quad (10)$$

$$T_{\text{acr}} = - \frac{E}{2RLambertW\left(-1, -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{E\chi S}{eRVQ\rho A}}\right)} \quad (11)$$

$$t_{\text{ad}} = \frac{ca^2\rho}{k\delta_{\text{cr}}(M^2 + 1)} \quad (16)$$

### 3 非均温系统环境温度与热爆炸延滞期的关系

将含能材料理解为均温的化学放热系统只是一种特例。在实践中,绝大多数的含能材料是非均温的化学放热系统。对于边缘超临界非均温系统,同样由平方根反比律可得<sup>[1]</sup>:

$$\delta = \delta_{\text{cr}} \left[ M^2 \left( \frac{t_{\text{ad}}}{t_{\text{ign}}} \right)^2 + 1 \right] \quad (12)$$

同样对于绝热系统有  $t_{\text{ad}} = t_{\text{ign}}$ , 式(12)变为:

$$\delta_{\text{ad}} = \delta_{\text{cr}} (M^2 + 1) \quad (13)$$

Frank-Kamenetskii 参数  $\delta$  的定义如式(14)所示<sup>[1]</sup>:

$$\delta = \frac{a^2 QE\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{kRT_a^2} \quad (14)$$

将式(14)代入式(13)可得,对于绝热系统有:

$$\frac{a^2 QE\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{kRT_a^2} = \delta_{\text{cr}} (M^2 + 1) \quad (15)$$

联立式(1)和式(15), 消去  $\exp$  等非线性项, 可得非均温系统在边缘超临界条件下绝热爆炸延滞期  $t_{\text{ad}}$  的表达式如式(16)。

由式(8)应用 LambertW 函数<sup>[3-5]</sup> 可得在边缘超临界条件下, 环境温度  $T_a$  与热爆炸延滞期  $t_{\text{ign}}$  之间的关系, 如式(9)所示。为便于计算, 将  $R = 8.314$ 、 $e = 2.7183$ 、 $\pi = 3.14$  代入式(9), 得式(10)。

令  $t_{\text{ign}} \rightarrow \infty$ , 代入式(9)得均温系统临界环境温度  $T_{\text{acr}}$ , 如式(11)所示。式(11)与文献[2]中结论一致。

式(16)也只对边缘超临界系统适用。式(16)说明在超临界程度很小的情况下, 非均温系统绝热爆炸延滞期由化学放热系统的特征尺寸  $a$ 、密度  $\rho$ 、比热容  $c$ 、导热系数  $k$ 、临界 Frank-Kamenetskii 参数  $\delta_{\text{cr}}$  和系数  $M$  决定, 同样与环境温度  $T_a$  无关。

将式(14)和式(16)代入式(12)可得:

$$\frac{a^2 QE\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{kRT_a^2} = \delta_{\text{cr}} \left\{ \left[ \frac{Mca^2\rho}{k\delta_{\text{cr}}(M^2 + 1)t_{\text{ign}}} \right]^2 + 1 \right\} \quad (17)$$

由式(17)利用 LambertW 函数可得边缘超临界系统环境温度  $T_a$  和热爆炸延滞期  $t_{\text{ign}}$  之间的关系如式(18)所示。

令  $t_{\text{ign}} \rightarrow \infty$ , 代入式(18)得非均温系统临界环境温度  $T_{\text{acr}}$  如式(19)。式(19)与文献[2]中结论一致。

在本节各式中,  $E$  为表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $k$  为导热系数,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{cr}}$  为临界 Frank-Kamenetskii 参数;  $Q$  为反应热,  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $A$  为频率因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $\rho$  为密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $c$  为比热容,  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $t_{\text{ign}}$  为热爆炸延滞期,  $\text{s}$ ;  $M$  为比例常数。为方便读者, 本文将和边界条件相对应的系数  $M$  值列于表 1 中。

$$T_a = - \frac{E}{2RLambertW\left(-1, -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{Ek\delta_{\text{cr}}}{Ra^2Q\rho A} + \frac{E\rho(caM)^2}{RQAk\delta_{\text{cr}}(M^2 + 1)^2} \frac{1}{t_{\text{ign}}}}\right)} \quad (18)$$

$$T_{acr} = - \frac{E}{2RLambertW\left(-1, -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{Ek\delta_{cr}}{Ra^2Q\rho A}}\right)} \quad (19)$$

表1 与边界条件相对应的系数  $M$  值<sup>[1]</sup>Table 1 Values of the coefficient  $M$  as a function of the boundary conditions

	F-K extremity	middle biot number, Bi			Semenov extremity
biot number	$\infty$	10	1	0.1	0
slab	1.5336	1.5408	1.6125	1.6344	
column	1.4288	1.4451	1.6034	1.6208	1.6344
sphere	1.3160	1.3429	1.6008	1.6124	

## 4 边缘超临界程度

本文所研究的超临界环境温度  $T_a$  和热爆炸延滞期  $t_{ign}$  之间的关系的理论基础是平方根反比定律,即式(2)和(12)。然而,式(2)和(12)是在化学放热系统处在边缘超临界的条件下,由小参数摄动法得出<sup>[1]</sup>。在小参数摄动法中,采用系统临界性的度量  $\lambda$  为摄动法中要求的小参数,所以  $\lambda$  必须很小。由于系统超临界程度  $\lambda$  越小,超临界环境温度  $T_a$  大于临界环境温度  $T_{acr}$  越小,爆炸延滞期  $t_{ign}$  就越大。所以本文所得出的  $T_a$  和  $t_{ign}$  之间的函数关系在  $t_{ign} \rightarrow \infty$  时是精确的,  $t_{ign}$  越小精度越低误差越大。所以研究用环境温度  $T_a$  表示的超临界程度是十分必要的。

用 Semenov 数  $\Psi$  或 Frank-Kamenetskii 参数  $\delta$  表示的化学放热系统超临界程度  $\lambda$  可表示为<sup>[1]</sup>:

$$\lambda = \frac{\Psi}{\Psi_{cr}} - 1 = \frac{\delta}{\delta_{cr}} - 1 \quad (20)$$

由式(3)和式(14)可得:

$$\lambda + 1 = \frac{\Psi}{\Psi_{cr}} = \frac{\delta}{\delta_{cr}} = \left(\frac{T_{acr}}{T_a}\right)^2 \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{T_a - T_{acr}}{T_a T_{acr}}\right)\right] \quad (21)$$

式(21)就是用环境温度  $T_a$  表示的超临界的程度  $\lambda$ 。在用式(10)、(18)计算出一定热爆炸延滞期  $t_{ign}$  的超临界环境温度  $T_a$  之后,必须将  $T_a$  代入式(21)进行验算,如果所得结果大于1太多,则认为所计算的  $T_a$  精度太低,本文认为超临界程度  $\lambda < 1\%$  就可以认为系统处在边缘超临界条件。

## 5 点火可靠度的定义和计算原理

类似于热安全度的定义<sup>[2]</sup>,本文给出点火可靠度的定义。可靠性的定义是指产品在规定的条件下和规定的时间内,完成规定功能的能力<sup>[6]</sup>。在本文中:

(1) 产品指的是火工品等,能对含能材料进行热

点火的元器件或装置。

(2) 规定的条件是指一定的刺激量  $S$  和临界刺激量  $S_{cr}$ ,包括刺激量  $S$  和临界刺激量  $S_{cr}$  的平均值和方差。

(3) 规定的时间是指完成点火所必需的时间,又叫点火延滞期,简称延滞期。在火工品设计中,一般对作用时间有明确的设计要求,即要求所设计的火工品在规定的时间内完成功能,如果超过了规定的时间,即使火工品完成了设计的功能也将被认为不合格。

(4) 完成规定功能的能力具体在本文中是指完成高温点火的能力。

所以,点火可靠度的定义是指点火刺激量  $S$  大于临界刺激量  $S_{cr}$  的概率。其数学定义式为:  $R_L = Pr(S > S_{cr})$ 。具体在本文中,研究的是含能材料的高温点火问题,刺激量为环境温度  $S = T_a$ ,所以,高温点火可靠度又可以表示为:  $R_L = Pr(T_a > T_{acr})$ 。

因为点火可靠性对延滞期有要求,所以临界环境温度  $T_{acr}$  应该是延滞期  $t_{ign}$  的函数,即  $T_{acr} = T_{acr}(t_{ign})$ ,这个函数关系已经在前文求得。例如,如果要求含能材料在1 s内完成热点火,则临界环境温度  $T_{acr}$  应该由式(10)或(18)计算,其中的  $t_{ign} = 1$  s。而不是文献[2]中计算热安全度时的  $T_{acr}$ ,因为文献[2]中的  $T_{acr}$  的热爆炸延滞期为无穷大。有了以上定义应用应力-强度干涉理论<sup>[6]</sup>,将刺激量  $S$  和临界刺激量  $S_{cr}$  都理解为随机变量,即超临界环境温度  $T_a$  为广义强度;临界环境温度  $T_{acr}$  为广义应力,就可以计算出可靠度  $RL$  的值,见以下算例。

## 6 算例

假设有一个斯蒂芬酸铅(LTNR)小球,半径  $r = 1$  mm,被气体包围。现在要通过加热环境气体的方法使此小球发生热点火,要求此小球在1 s内点火,可靠度大于99.9%,求点火温度  $T_{ign}$ 。假设点火温度  $T_{ign}$  与临界环境温度  $T_{acr}$  都是正态分布的随机变量,方差都是10 K。查得LTNR的基本物化参数如表2所示。

表2 LTNR的物化参数<sup>[7-8]</sup>Table 2 Physical and chemical parameters of LTNR<sup>[7-8]</sup>

$Q$	$E$	$\rho$	$A$	$c$	$k$
$/J \cdot kg^{-1}$	$/J \cdot mol^{-1}$	$/kg \cdot m^{-3}$	$/s^{-1}$	$/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$1.0897 \times 10^6$	$1.88 \times 10^5$	$1.5 \times 10^3$	$10^{15.4}$	$6.86 \times 10^2$	5

将表2的数据和  $\delta_{cr} = 3.322$ 、 $M = 1.316$  代入式(18)得不同延滞期下的超临界环境温度如表3所示。从表3可见,延滞期  $t_{ign} > 0.3$  s以后,超临界程度  $\lambda < 1\%$ ,认为计算精度达到要求,将大于0.3 s的值画成图,如图1所示。

表3 LTNR 在不同超临界环境温度下的延滞期

Table 3 Different time to ignition under different super critical ambient temperatures of LTNR

$t_{\text{ign}}/\text{s}$	$T_a/\text{K}$	$\lambda/\%$
0.1	608.3808	8.91
0.2	607.2879	2.23
0.3	607.0782	0.99
0.4	607.0042	0.56
0.5	606.9698	0.36
0.6	606.9511	0.25
0.7	606.9399	0.18
0.8	606.9325	0.14
0.9	606.9275	0.11
1	606.9239	0.09

Note:  $t_{\text{ign}}$ , time to ignition;  $T_a$ , ambient temperature.

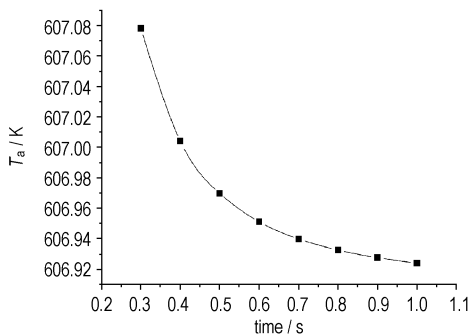


图1 LTNR 的超临界环境温度与热爆炸延滞期的关系

Fig. 1 Relationship between super critical ambient temperature and time to ignition of LTNR

在  $t_{\text{ign}} = 1 \text{ s}$  时的  $T_a = 606.9239 \text{ K}$ , 所以要求点火可靠度  $R_L > 99.9\%$ , 则点火温度  $T_{\text{ign}}$  应该满足:

$$\Phi\left(\frac{T_{\text{ign}} - 606.9239}{\sqrt{10^2 + 10^2}}\right) > 0.999$$

易得,  $T_{\text{ign}} = 650.7645 \text{ K}$ .

## 7 结论

本文应用经典的热爆炸理论模型,以“平方根反比定律”为理论基础,首次推导得出了边缘超临界化学放热系统的超临界环境温度和热爆炸延滞期的函数关系,进而定义和计算了含能材料高温点火的可靠度。

### 参考文献:

- [1] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京: 科学出版社, 1988.  
FENG Chang-gen. Thermal Explosion Theory[M]. Beijing: Science Press, 1988.
- [2] 王鹏, 杜志明. 化学放热系统热爆炸临界值的随机性[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(1): 115 - 118.  
WANG Peng, DU Zhi-ming. Random nature of thermal explosion criticality of exothermic system[J]. Journal of Safety and Environment, 2007, 7(1): 115 - 118.
- [3] Corless R M, Gonnet G H, D E G Hare, et al. Lambert's W function in Maple[J]. The Maple Technical Newsletter, 1993, 9: 12 - 22.
- [4] Corless R M, Gonnet G H, D E G Hare, et al. On the Lambert's W function[J]. Advances in Computational Mathematics, 1996, 5(4): 329 - 359.
- [5] Barry D A, Parlange J Y, L Li, et al. Analytical approximations for real values of the Lambert W-function[J]. Mathematics and Computers in Simulation, 2000, 53: 95 - 103.
- [6] 朱文予. 机械概率设计与模糊设计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.  
ZHU Wen-yu. Mechanical Probabilistic Design and Fuzzy Design [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [7] 钟一鹏, 胡雅达, 江宏志. 国外炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990.
- [8] 胡荣祖, 堵祖岳, 吴承云, 等. M(TNR) · H<sub>2</sub>O 的热分解机理[J]. 无机化学, 1987, 3(4): 121 - 127.  
HU Rong-zu, DU Zu-yue, WU Cheng-yun, et al. Thermal decomposition mechanisms on M(TNR) · H<sub>2</sub>O [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1987, 3(4): 121 - 127.

## Relationship between Ambient Temperature and Time to Ignition of Exothermic System

WANG Peng, DU Zhi-ming

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

**Abstract:** On the basis of “time to ignition and degree of super criticality law”, a kind of new calculation method of scale time of adiabatic explosion under the marginally supercritical condition was worked out. Based on that and with application of Lambert W function, the function of ambient temperature and time to ignition of marginally supercritical system, under uniform and distributed temperatures were worked out. The definition and calculation of high temperature ignition reliability of energetic materials were given. Results show that the relationship between supercritical ambient temperature and time to ignition of marginally supercritical exothermic system is a function, which is decided by activation energy, frequency factor, quantity of reaction heat, specific heat, density and other physical and chemical parameters of exothermic system.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; marginally supercritical; exothermic system; ambient temperature; time to ignition