文章编号: 1006-9941(2007)06-0633-04

含能材料热感度的概率分布研究

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: 假设 Frank-Kamenetskii 参数 δ 为正态分布的随机变量,应用单调函数的概率密度公式,得出了含能材料的热感度概率密度函数。在此基础上,计算了含能材料的热安全度。结果表明:含能材料的热感度不是正态分布,而是由几何因素(反应物的特征尺寸和反应物的几何形状)和物化因素(反应热、活化能、密度、频率因子、导热系数)决定的一种新的概率分布函数。计算结果表明:感度分布对热安全度起着决定性作用。

关键词: 军事化学与烟火技术;含能材料;热感度;概率分布函数;热安全度
中图分类号: O642; TJ55 **文献标识码:** A

1 引 言

火工品对输入外界能量响应的敏感程度称为火工品的感度。感度分为很多种,其中以热爆炸理论为点火原理的感度称为热感度。感度概率分布的研究对火工品的安全性和可靠性是十分重要的,形成了以火工品可靠性评估方法[1]和感度试验用数理统计方法[2]为基础的计数法。感度曲线中常用正态分布、变换正态分布、逻辑斯谛分布、变换逻辑斯谛分布作为感度分布的近似模型。但是,至今没有人从理论上证明过含能材料的热感度应该是何种分布函数。本文通过合理的假设,应用概率论理论,计算出了含能材料的热感度分布函数,并结合应力-强度干涉理论计算了含能材料的热安全度。

2 热感度的概率密度函数

2.1 正态假设

由热爆炸理论[3],非均温化学放热系统的热爆炸性质由 Frank-Kamenetskii 参数 δ 决定,δ 的定义如下:

$$\delta = \frac{a^2 QE\rho A\exp(-\frac{E}{\mathrm{R}T_a})}{k\mathrm{R}T_\alpha^2} \tag{1}$$

其中,a 为反应物的特征尺寸,m; Q 为反应热,J·kg^{-1}; E 为活化能,J·mol^{-1}; ρ 为密度,kg·m^{-3}; A 为频率因子,s^{-1}; R 为气体常数,8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}; k 为导热系数,W·m^{-1}·K^{-1}; T_a 为环境温度,K。

式(1)应用 LambertW 函数可解出环境温度 T_a 为[4]:

$$T_a = \frac{-E}{2RlambertW(-1, -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{kE\delta}{a^2 Q\rho AR}})} \tag{2}$$

由式(1)可知:δ 由 8 个不同的物理量决定,其中每一个的测量都存在不可避免的误差,特别是 Q、E、A、k 的测量由于技术条件的限制误差比较大。因此,δ 不是一个确定值,而是一个具有一定方差的随机变量,由中心极限定理和误差理论本文假设 δ 服从正态分布,即 δ 的概率密度函数为:

$$f_\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta}\exp\left[-\frac{(x-\mu_\delta)^2}{2\sigma_\delta^2}\right] \tag{3}$$

本文假设 δ 服从正态分布是根据误差理论中的高斯误差定律,即随机误差的分布密度函数为正态分布密度函数,为依据假设的。实际上,反应热 Q、活化能 E、频率因子 A 等单一物理量的测量也存在误差,所以 Q、E、A 等也是随机变量,它们的分布在一定程度上也服从正态分布,但是 δ 是 8 个物理量的综合表达式,所以其误差是 8 个单一物理量误差的综合反映,影响因素更多,所以其误差更大,分布更接近于正态。

2.2 热感度分布的求解

下面,通过 δ 的概率密度函数来计算环境温度 T_a 的概率密度函数,为此,先来看一条概率论与数理统计学中的定理:

定理,单调函数的概率密度公式[5]:

设随机变量 X 具有概率密度 $f_X(x)$, $-\infty < x < +\infty$,又设函数 $g(x)$ 处可导且有 $g'(x)>0$(或恒有 $g'(x)<0$)则 $Y=g(x)$ 是连续型随机变量,其概率密度为:

$$f_Y(y) = \begin{cases} f(x)[h(y)]|h'(y)|, \alpha < y < \beta \\ 0, \text{其他} \end{cases} \tag{4}$$

收稿日期: 2007-03-29; **修回日期:** 2007-06-27
作者简介: 王鹏(1980-),男,在读博士生,研究方向为军事化学与烟火技术。e-mail: wply@bit.edu.cn; 杜志明(1962-)男,教授,博士生导师。

其中,$\alpha=\min(g(-\infty),g(+\infty))$,$\beta=\max(g(-\infty),g(+\infty))$,$h(y)$是$g(x)$的反函数。

为了应用以上定理,本文假设除了δ和T_a其他物理量都是确定值,即只有δ和T_a是随机变量。这种假设相当于把Q、E、A等物理量的方差都累积到了δ上,即根据式(1)δ的方差综合表现了Q、E、A等单一物理量的方差,这样问题就得到了简化。

定理要求$T_a(\delta)$是单调函数,所以本文将式(2)对δ求导可得:

$$\frac{\mathrm{d}T_a}{\mathrm{d}\delta}=\frac{E}{4R\delta LambertW\left(-1,-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{kE\delta}{a^2Q\rho AR}}\right)\left[1+LambertW\left(-1,-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{kE\delta}{a^2Q\rho AR}}\right)\right]} \tag{5}$$

由 LambertW 函数的性质[6~8]:LambertW$(-1,x)<-1$,所以分析式(5)容易知道:$\frac{\mathrm{d}T_a}{\mathrm{d}\delta}>0$,这与实践经验和 Frank-Kamenetskii 参数δ的物理意义是一致的。这样$T_a(\delta)$就满足定理的要求。下面求式(1)的导数,为了简化,令:

$$\frac{a^2QE\rho A}{kR}=W \tag{6}$$

将式(6)代入式(1)得到:

$$h(y)=W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Ry}\right)}{y^2} \tag{7}$$

对$h(y)$求导可得:

$$\frac{\mathrm{d}y(h)}{\mathrm{d}y}=W\frac{(E-2Ry)}{Ry^4}\exp\left(-\frac{E}{Ry}\right) \tag{8}$$

根据单调函数的概率密度公式,将式(3)、(7)、(8)代入式(4)可以得到假设δ为正态随机变量时的环境温度T_a的概率密度函数为:

$$f_T(y)=\frac{W(E-2Ry)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta Ry^4}\exp\left\{-\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Ry}\right)}{y^2}-\mu_\delta\right]^2\Big/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{Ry}\right\} \tag{9}$$

当$\mu_\delta=\delta_{cr}$时,可以得含能材料的热感度概率密度函数:

$$S(x)=\frac{W(E-2Rx)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta Rx^4}\exp\left\{-\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2}-\delta_{cr}\right]^2\Big/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{Rx}\right\} \tag{10}$$

由于式(10)的概率密度函数是以 FK 参数δ为正态分布假设得到的,所以本文称其为 FK 正态分布函数。

2.3 分析与讨论

分析式(10)可知,影响含能材料的热感度的因素主要有以下两方面:

(1)几何因素:反应物的特征尺寸a和反应物的几何形状(通过δ_{cr}间接影响)。这与实践经验是一致的,即体积大的含能材料更敏感,更易发生热爆炸。

(2)物化因素:反应热Q;活化能E;密度ρ;频率因子A;导热系数k。这与实践经验也是一致的,即不同种类的含能材料具有不同的热感度。

式(10)中的参数很多都可以通过实验方法测量,但是有一个参数σ_δ是 Frank-Kamenetskii 参数δ的标准差,其值无法通过实验直接测量,但可以通过环境温度T_a的标准差σ_T经计算得到。由一次二阶矩法[9]可得随机变量函数$y=f(x)$的方差为:

$$D(y)\approx[f'(\mu_x)]^2D(x) \tag{11}$$

将式(8)代入式(11)可得:

$$\sigma_\delta=W\frac{(E-2R\mu_T)}{R\mu_T^4}\exp\left(-\frac{E}{R\mu_T}\right)\sigma_T \tag{12}$$

其中,μ_T是温度T的平均值,其值由下式给出[4]:

$$\mu_T=-\frac{E}{2RlambertW\left(-1,-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{kE\delta_{cr}}{a^2Q\rho AR}}\right)} \tag{13}$$

这样就可以通过对环境温度T_a的测量求出T_a的标准差σ_T,进而计算σ_δ了。

3 热安全度的计算

应力-强度干涉理论是机械概率设计中计算可靠度的基本模型[9]。有了热感度的概率密度函数式(10)结合应力-强度干涉理论就可计算化学放热系统的热安全度[4]。根据应力-强度干涉理论,设r为强度;s为应力,则功能函数为:$Y=r-s$,则可靠度R可由下式求得:

$$R=P(Y>0)=\int_0^{+\infty}f(Y)\mathrm{d}Y \tag{14}$$

下面通过强度r和应力s的概率密度函数$f(r)$和$f(s)$计算干涉变量$Y=r-s$的概率密度函数$f(Y)$。假设s服从正态分布:

$$f_s(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s}\exp\left[-\frac{(x-\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right] \tag{15}$$

易知-s的概率密度函数为:

$$f_{-s}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s}\exp\left[-\frac{(x+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right] \tag{16}$$

由卷积公式[5]:

$$f_x * f_y = \int_{-\infty}^{+\infty} f_x(x) f_y(z-x)\,\mathrm{d}x \tag{17}$$

将式(10)和式(16)代入式(17)可得式(18)。该式就是干涉变量 $Y=r-s$ 的概率密度函数,将式(18)代入式(14),注意到积分变量 x 的物理意义,即 x 为临界环境温度 T_{acr},所以积分下限取 0,可得式(19)。

式(19)就是本文所求得的化学放热系统的热安全度 SD,而化学放热系统发生热爆炸的概率为 $1-SD$。SD 的表达式(19)是一个二重积分,而且积分函数很复杂,所以没有解析解,本文可以通过数值方法求解式(19)。求解二重积分的数值方法在不同的计算机语言中有很多种,比如 MATLAB 语言中的 dblquad 函数。

$$f_Y(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{W(E-2Rx)}{2\pi\sigma_\delta\sigma_s Rx^4} \exp\left\{ -\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2} - \delta_{\mathrm{cr}} \right]^2 \Bigg/ 2\sigma_\delta^2 - \frac{E}{Rx} - \frac{(y-x+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2} \right\} \mathrm{d}x \tag{18}$$

$$SD = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{W(E-2Rx)}{2\pi\sigma_\delta\sigma_s Rx^4} \exp\left\{ -\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2} - \mu_\delta \right]^2 \Bigg/ 2\sigma_\delta^2 - \frac{E}{Rx} - \frac{(y-x+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2} \right\} \mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{19}$$

4　算　例

假定有一个半径为 1 m 的固体炸药奥克托今 HMX 球。该球被气体环境所包围,气体环境的平均温度为 400 K,标准差为 10 K,临界环境温度的标准差也是 10 K。试讨论该炸药球的热安全性。

查得 HMX 化学动力学参数和热物性参数见表 1。

表 1　HMX 炸药的物理化学参数[10]

Table 1　The physical and chemical parameters of explosive HMX

parameter	value
density　ρ / kg · m^{-3}	1.79×10^3
activation energy　E / J · mol^{-1}	3.054×10^5
frequency factor　A / s^{-1}	8.94×10^{26}
reaction heat　Q / J · kg^{-1}	9.5×10^6
thermal conductivity　k / W · m^{-1} · K^{-1}	0.345

4.1　热感度概率密度函数的计算

首先,将表 1 中的实验数据代入式(6)可以算得 $W=1.6187\times10^{42}$,代入式(13)可以计算得 $\mu_T=438$ K,将 $\sigma_T=10$ K 代入式(12)算得 $\sigma_\delta=6$,代入式(10)可得热感度概率密度函数 $S(x)$ 如图 1 所示。从图 1 可以看到,FK 正态分布不是正态分布,图中曲线的峰值比 438 K 大。

4.2　热安全度的计算程序

在 MATLAB7.0 语言中,使用 dblquad 函数求矩形区域的积分,其使用格式如下:

dblquad(fun(x,y),$X_{\min}$,$X_{\max}$,$Y_{\min}$,$Y_{\max}$)命令在矩形区域($X_{\min}$,$X_{\max}$,$Y_{\min}$,$Y_{\max}$)上计算二元函数 fun(x,y)的二重积分。在确定($X_{\min}$,$X_{\max}$,$Y_{\min}$,$Y_{\max}$)时有一些技巧,($X_{\min}$,$X_{\max}$,$Y_{\min}$,$Y_{\max}$)取得不好,算不出正确答案。技巧是:($X_{\min}$,$X_{\max}$)必须在 X 的平均值 μ_X 左右,不能偏离 X 的平均值 μ_X 太远。建议用 $\mu_X-3\sigma_X$ 表示 0、用 $\mu_X+3\sigma_X$ 表示∞,即 $X_{\min}=\mu_X-3\sigma_X$、$X_{\max}=\mu_X+3\sigma_X$。($Y_{\min}$,$Y_{\max}$)的确定方法相同。比如在本文算例中的 $\mu_X=438$ K,$\sigma_X=10$K 所以取 $X_{\min}=410$、$X_{\max}=470$;$\mu_Y=438-400=38$ K,$\sigma_Y=\sqrt{(10^2+10^2)}=14.1421$ K,所以 $Y_{\min}=1\times10^{-4}$、$Y_{\max}=80$。在命令窗口中输入:

dblquad(“fun*SD*”,410,470,1e-4,80)

其中,fun*SD* 为自己编写的函数。可以算得 $SD=70.92\%$,同时假设 r 和 s 都是正态分布的随机变量,算得 $SD=99.64\%$[4],用本文的 FK 正态分布感度计算的热安全度 SD 要比假设热感度为正态分布时的安全度值小 28.72%。可见感度的概率分布的类型对热安全度的计算值是起决定性作用的。

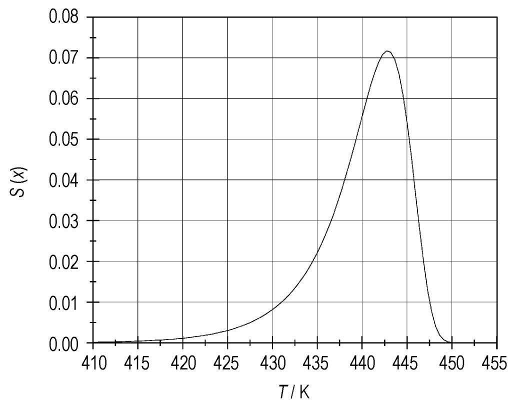

图 1　HMX 炸药的热感度概率密度函数

Fig. 1　The probability density function of thermal sensitivity of HMX

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

5 结 论

含能材料的热感度不是简单的正态分布函数，而是由含能材料的物化参数决定的一种非常复杂的概率分布函数，本文称为 FK 正态分布函数。这是由含能材料发生燃烧或爆炸的化学反应的原理决定的。正态分布等概率分布函数只是一种纯数学函数，纯数学函数不能体现含能材料化学反应的本质，所以含能材料的热感度在本质上不可能是正态分布函数，只是在一定的置信水平下近似正态分布。本文从含能材料热爆炸的本质机理出发，通过合理的假设，推导出了符合含能材料热爆炸反应机理的热感度概率分布函数，为精确计算含能材料的热安全度和进一步研究含能材料的热点火的可靠度创造了必要条件。

参考文献：

[1] GJB376－87. 火工品可靠性评估方法[S]. 国防科学技术工业委员会，1988.
GJB376－87. Assessment method of reliability of initiating devices [S]. The committee of science and technology of national defense, 1988.

[2] GJB377A－94. 感度试验用数理统计方法[S]. 国防科学技术工业委员会，1994.
GJB377A－94. Statistical methord for sensitivity tests [S]. The committee of science and technology of national defense, 1994.

[3] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京：科学出版社，1988.
FENG Chang-gen. Theory of Thermal Explosion [M]. Beijing: Science Press, 1988.

[4] 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 Zhing-ming. Random nature of thermal explosion criticality of exothermic system[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(1): 115－118.

[5] 盛骤，谢式千，潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京：高等教育出版社，1989: 8.
SHENG Zhou, XIE Shi-qian, PAN Cheng-yi. Probability and Statistics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1989: 8.

[6] Corless R M, Gonnet G H, Hare D E G, et al. Lambert's W Function in Maple[J]. *The Maple Technical Newsletter*, 1993, (9): 12－22.

[7] Corless R M, Gonnet G H, Gonnet D E G Hare, et al. On the Lambert's W Function [J]. *Advances in Computational Mathematics*, 1996, 5(4): 329－359.

[8] 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.

[9] 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: 8.
ZHU Wen-yu. Mechanical Probabilistic Design and Fuzzy Design [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 8.

[10] 董海山，周芬芬，方乃相，等. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京：科学出版社，1989.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen, FANG Nai-xiang. The Capability of Explosive and Relative[M]. Beijing: Science Press, 1989.

Probability Distribution of Thermal Sensitivity of Energetic Materials

WANG Peng, DU Zhi-ming

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

Abstract: Supposing the Frank-Kamenetskii parameter δ as stochastic variable of normal distribution, the thermal sensitivity probability density function of energetic materials was worked out, by the application of the probability density formula of monotone function, and the thermal safety degree of energetic materials was calculated. The results show that: the thermal sensitivity of energetic materials is not a normal distribution, but a kind of new probability density function decided by geometric factors (the characteristic measurement of reactant and geometric shape of reactant) and chemical factors (quantity of reaction heat, activation energy, density, frequency factor, and thermal conductivity), the value of safety degree is decided by the sensitivity distribution function.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; energetic material; thermal sensitivity; probability distribution function; thermal safety degree

www.energetic-materials.org.cn 含能材料