

文章编号:1006-9941(2009)04-0475-03

基于活化能的火工品加速贮存寿命试验优化设计方法

赵 婉, 韩天龙

(中国航天标准化研究所, 北京 100071)

摘要:针对火工品在试验中不具有可重复检测性的特点,提出了一种基于活化能的加速贮存寿命试验优化设计方法。利用 Arrhenius 方程推导了火工品加速系数计算公式,初估了火工品活化能,进而根据活化能的理论估计值和需要验证的寿命指标来估计加速贮存寿命试验的截尾时间。以验证某火工品的贮存寿命指标为例,说明了该方法的实际操作过程,为减少试验设计中的不确定因素提供了一种新的思路。

关键词:物理化学;火工品;加速贮存寿命试验;活化能;试验时间

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.024

1 引 言

火工品是长期贮存、一次使用的高可靠产品,正常贮存条件下失效率很低,在短期内很难暴露出缺陷,也就很难得到有效的贮存寿命信息,一般采用加速寿命试验的方法来评价其贮存寿命指标。火工品在贮存过程中失效的原因主要有三个方面,一是火工品所用装药自身的贮存性能,如热安定性、吸湿性等;二是火工品的结构,如密封性好坏等;三是火工品所处的贮存环境,如温度、湿度条件等。研究表明^[1],在上述三个方面中,火工品装药的内在性能和结构是决定其贮存失效的内在原因,环境温度和湿度是影响其贮存性能的重要的外在因素。目前在火工品的设计与生产阶段对于湿度的控制方面都比较严格,结构上可确保密封性能达到要求。这样在火工品密封良好、装药和结构既定的情况下,环境温度变化是引起火工药剂理化性能改变进而造成火工品贮存失效的主要因素^[2]。故本文采用温度作为加速应力。火工品加速贮存寿命试验中应力的施加方式主要有步进^[2-4]和恒定^[5]两种,但相比之下,恒定应力加速寿命试验方法易操作,相应的数据处理方法相对成熟^[6],本文采用该试验方法对火工品的贮存寿命进行研究。

由于火工品是一次性作用的产品,经过性能检测后,不论其本身是否失效,都不可能重新进行试验,所以不同温度应力水平下的试验截尾时间如何控制是试验设计中的关键问题,文献[2]指出可用少量样品作两个水平的摸底试验来初估活化能、进而据此确定正式试验的截尾时间,但进行摸底试验等于增加额外的试验量,无疑会延迟

试验的进度。故本文提出了利用 Arrhenius 方程推导火工品加速系数计算公式,并与美国标准和相关文献中的试验原理公式相结合,对火工品活化能进行理论估计,根据活化能的理论估计值进行试验优化设计,与通过摸底试验估计活化能的方法相比,该方法更简单易行。

2 试验原理

对火工品贮存失效来讲,虽然其失效往往是由多种失效机理而引起的,是多个退化过程同时发生的结果,但整个退化反应的速度取决于最快的过程。一般来讲,当对材料、产品有害的反应持续到一定限度,失效即随之发生,这样的模型就是反应速度论模型,这里不仅指狭义的化学反应,而且像蒸发、凝聚、变形、裂纹传播之类具有一定速度的物理变化,以及热、电、质量之类的传导、扩散等从广义上讲也都属于反应速度论的范畴。这种反应速度 k 与温度 T 的关系可以用经典的 Arrhenius 方程^[6]来描述,即:

$$k = A' e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中, A' 为大于 0 的常数; E_a 为活化能,与材料有关,是个经验常数, $J \cdot mol^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

假设引入火工品性能退化量函数为 $\phi(x)$, 当 $t=0$ 时为 $\phi(x_0)$, 则有

$$\frac{d\phi(x)}{dt} = k \quad (2)$$

由此可得,某时刻 t 前的退化量为:

$$\phi(x) - \phi(x_0) = kt \quad (3)$$

当反应退化量达到 $\phi(x_s)$ 就看作作为寿命终点,则有:

$$\frac{\phi(x_s) - \phi(x_0)}{A'} = e^{-E_a/RT} \cdot t \quad (4)$$

收稿日期:2008-11-07;修回日期:2009-04-22

作者简介:赵婉(1976-),女,工程师,从事可靠性试验技术研究。

e-mail: Jaowan@163.com

对式(4)两边取对数,则有:

$$\ln t = \ln \frac{\phi(x_s) - \phi(x_0)}{A'} + \frac{E_a}{RT}$$

令 $A = \ln \frac{\phi(x_s) - \phi(x_0)}{A'}$, 则有:

$$t = e^{A + \frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

令 $B = \frac{E_a}{R}$, 则式(5)可改写为:

$$\ln t = A + B \frac{1}{T} \quad (6)$$

式(5)或(6)可作为火工品加速贮存试验的加速模型,在保证失效机理不变的条件下,通过在几个不同温度的试验点下试验,可以得到火工品在这几个温度点的寿命。通过数据拟合就可以估计出式(5)和式(6)中的参数 A 、 B 及 E_a 值,并利用这一关系推出火工品正常贮存条件下的寿命。

3 火工品寿命加速系数

加速系数^[6]是加速寿命试验的一个重要参数,是正常应力下产品某种寿命特征值与加速应力下寿命特征值的比值,反映加速寿命试验中某加速应力水平的加速效果,那么火工品的加速系数 τ 可以定义^[7]为:

$$\tau = \frac{t_0}{t_1} = e^{\frac{E_a}{RT_0} - \frac{E_a}{RT_1}} \quad (7)$$

式中, t_0 为常温的贮存寿命或贮存时间,天; t_1 为高温的贮存寿命或试验时间,天; T_1 为高温试验温度, K; T_0 为常温试验温度, K。

对于温度对反应速率的影响,荷兰化学家范特霍夫根据大量的实验数据,总结出了一条经验规则,称为范特霍夫近似规则^[8]: 温度每升高 10 K, 反应速率大约增至原来速率的 2~4 倍,即:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma \quad \text{或} \quad \frac{K_{T+10n}}{K_T} = \gamma^n \quad \gamma = 2 \sim 4 \quad (8)$$

γ 也称为反应温度系数,该公式比较粗略,尤其是在高温下更不可靠,比较准确的是 Arrhenius 公式, Arrhenius 公式和范特霍夫近似规则是相通的,是范特霍夫近似规则的精确表示。但式(8)比较简单,工程上应用较广泛。

根据范特霍夫近似规则,与反应温度系数 γ 对应的温度变化取 10 K, γ 取 2.7^[7], 根据式(8)可得:

$$\tau = 2.7^{(T_1 - T_0)/10} \quad (9)$$

4 火工品活化能估计

由式(7)和式(9)可知:

$$e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1})} = 2.7^{(T_1 - T_0)/10} \quad (10)$$

一般在比较窄的温度范围内,活化能不随温度变化而变化。假设 $T_1 = 71 \text{ }^\circ\text{C} = 344 \text{ K}$ 、 $T_0 = 21 \text{ }^\circ\text{C} = 294 \text{ K}$, 代入式(10)可得:

$$e^{\frac{E_a}{8.314}(\frac{1}{294} - \frac{1}{344})} = 2.7^{(344 - 294)/10}$$

那么解得: $E_a = 82.579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

在美国航天航空工业协会发布的最新标准^[9] 及相关文章^[10] 中,给出了火工品的温度加速寿命试验公式:

$$H_L = H_T \times 3^{\frac{(T_1 - T_2)}{11.1}} \quad (11)$$

式中, H_L 为使用寿命, h; H_T 为试验时间, h; T_1 为试验温度, $^\circ\text{C}$; T_2 为工作温度, $^\circ\text{C}$ 。

根据式(11), 加速系数 $\tau = \frac{H_L}{H_T} = 3^{\frac{(T_1 - T_2)}{11.1}}$, 再利用式(7)有:

$$e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} = 3^{\frac{T_1 - T_2}{11.1}} \quad (12)$$

将 $T_2 = 71 \text{ }^\circ\text{C} = 344 \text{ K}$ 、 $T_1 = 21 \text{ }^\circ\text{C} = 294 \text{ K}$ 代入式(12)可得 $E_a = 82.205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

文献[8]指出: 对于多数反应有 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E_a < 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么火工品的活化能 $E_a = 82.579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $E_a = 82.205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 都是合理的理论值。本文取两者平均值作为火工品的活化能估计值来进行试验截尾时间估计, 即 $\hat{E}_a = \frac{82.579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 82.205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 82.392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5 试验截尾时间估计

假设某火工品在常温(21 $^\circ\text{C}$)下的贮存寿命约为 10 年, 要进行四个应力水平(51, 61, 71, 81 $^\circ\text{C}$)恒定应力定时截尾加速贮存寿命试验, 估计试验截尾时间。

T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 四个应力水平下的试验时间为 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 , $\tau_{i,i-1}$ 为 t_i 对 t_{i-1} 下的加速系数, t_0 为常温下的贮存寿命。

$$\frac{t_1}{t_2} = \tau_{2,1}, \quad \frac{t_2}{t_3} = \tau_{3,2}, \quad \frac{t_3}{t_4} = \tau_{4,3} \quad (13)$$

由式(13)可以看出, 可首先估计出 t_1 , 进而计算 t_2 、 t_3 、 t_4 。

(1) 估计 t_1

已知: $T_0 = 21 \text{ }^\circ\text{C} = 294 \text{ K}$, $T_1 = 51 \text{ }^\circ\text{C} = 324 \text{ K}$,

$$\frac{E_a}{R} = \frac{82392}{8.314} \approx 9910, t_0 = 10 \text{ 年}。$$

那么根据式(7)有:

$$\tau_{1,0} = \frac{t_0}{t_1} = e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1})} = e^{9910(\frac{1}{294} - \frac{1}{324})} \approx 22.67$$

那么 $t_1 = \frac{t_0}{22.67} \approx 161$ 天,也就是说,该火工品在 51 °C 环境中大约可以贮存 161 天,161 天可以看作其在 51 °C 环境下贮存失效的临界点,那么可以令 $t_1 = 161$ 天。

(2) 估计 t_2, t_3, t_4

$$\tau_{2,1} = \frac{t_1}{t_2} = e^{9910(\frac{1}{324} - \frac{1}{334})} \approx 2.5, \text{ 那么 } t_2 = 64 \text{ 天。}$$

同理计算, $\tau_{3,2} \approx 2.37, t_3 = 27$ 天, $\tau_{4,3} \approx 2.26, t_4 = 12$ 天

这样,四个应力水平下的持续时间大致可控制为 161 天、64 天、27 天和 12 天。但由于计算过程中不可避免会存在舍入误差,试验时间可以此估计值为基础,根据实际情况稍作调整。

6 结论与建议

(1) 火工品是一次性使用的产品,不具有可重复检测性,在定时截尾的加速贮存寿命试验中,为了保证得到恰当的失效数,降低数据统计误差,各应力水平下的截尾时间要合理控制。

(2) 本文提出了利用 Arrhenius 方程推导火工品加速系数计算公式,并与美国标准和相关文献中的试验原理公式相结合,初估火工品活化能、进而估计试验截尾时间,可减少试验设计中的主观因素,提高试验有效性。

(3) 不同种类的火工品活化能不尽相同,本文提供的方法并不能满足所有试验的精度要求。对于一些高价值、批量少的火工品(如某些航天火工品)进行加速贮存寿命试验时,建议采用本文方法估计活化能后,再采用少量样本进行摸底试验对活化能估计值进行修正,再进行试验设计。

参考文献:

- [1] 李东阳,刘志岭. 火工品长贮失效情况分析[J]. 火工品,1996(2): 28-30.
- LI Dong-yang, LIU Zhi-ling. Analysis on the long storage invalidation [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1996(2): 28-30.
- [2] 赵婉. 航天火工装置步进应力加速贮存寿命试验方法研究[J]. 质量与可靠性,2008(3): 20-23.
- ZHAO Wan. Research on the step-stress accelerated storage testing methods of space pyrotechnic devices[J]. *Quality & Reliability*, 2008(3): 20-23.
- [3] 张亚,安晓红. 火工品贮存寿命评估方法研究[J]. 弹箭与制导学报,2006(2): 74-76.
- ZHANG Ya, AN Xiao-hong. The evaluation method study on the storage life of initiating explosive device[J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missile and Guidance*, 2006(2): 74-76.
- [4] 陈攀. 用步进应力加速寿命试验法分析爆炸螺栓的可靠性[J]. 数学理论与应用,2001(6): 106-110.
- CHEN Zhi. A reliability analysis of explosive bolt using step-stress accelerated life testing method [J]. *Mathematical Theory and Applications*, 2001(6): 106-110.
- [5] 余鹏,刘欣. 火工品加速贮存试验方法[C]//2008年航天可靠性学术交流会议论文集,贵阳,442-446.
- YU Peng, LIU Xin. Accelerated storage testing method of pyrotechnics[C]//2008 Space Reliability Conference Proceeding, Guiyang, 442-446.
- [6] 蒯诗松,王玲玲. 加速寿命试验[M]. 北京: 科学出版社,2000: 6-8.
- MAO Shi-song, WANG Ling-ling. Accelerated Age Test [M]. Beijing: Science Press, 2000: 6-8.
- [7] GJB736.8-90 火工品试验方法 71 °C 试验法[S]. 北京: 国防科工委军标出版社发行部,1990.
- [8] 梁英教. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社,2006: 252-255.
- LIANG Ying-xiao. Physical Chemistry [M]. Beijing: Metallurgy Press, 2006: 252-255.
- [9] AIAA S-113-2005 Criteria for explosive systems and devices used on launch and space vehicles(DRAFT)[S].
- [10] AIAA 2004-3419. Uses and abuses of accelerated age testing of pyrotechnic devices [C]//40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Fort Lauderdale, Florida, 2004.

Optimum Design Method of the Accelerated Storage Life Test for Pyrotechnics Based on Activation Energy

ZHAO Wan, HAN Tian-long

(China Astronautics Standards Institute, Beijing 100071, China)

Abstract: Aiming at the one-off characteristics of pyrotechnics, an optimum design method of the accelerated storage life test was advanced based on its activation energy. The accelerated coefficient formula were deduced on the basis of Arrhenius equation and the activation energy of pyrotechnics was calculated. Then the end time of the test was estimated. This method puts forward a new idea to reduce the uncertainty in the test design.

Key words: physical chemistry; pyrotechnics; accelerated storage life test; activation energy; test time