文章编号:1006-9941(2025)06-0625-10

基于机器学习的超细HNS固相熟化预测模型

朱金灿1,2,王 超2,曹洪滔3,王敦举1,张浩斌2,李诗纯2,金 波1,刘 渝1,2

(1. 西南科技大学材料与化学学院,四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999; 3. 重庆大学化学化工学院,重庆 400044)

摘 要:超细六硝基茋(HNS)因其优异的热稳定性和良好的高压短脉冲性能,在冲击片雷管等领域得以广泛应用。然而,在超细HNS的使役过程中因其高表面能,易发生固相熟化。尽管已有研究从不同角度探讨了温度、残余溶剂和时间等因素对超细HNS固相熟化过程的影响,但这些研究大多集中于单一或少数几个因素的分析,尚未建立能够整合多种影响因素的预测模型。为此,研究基于先前通过小角 X 射线散射(SAXS)在不同温度条件和残余 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)含量下获得的比表面积(SSA)和相对比表面积(RSSA)数据,采用机器学习方法以及优化的经验模型,构建了一个综合考虑时间、温度和残余 DMF 含量的预测模型。结果显示,在训练集上,随机森林预测的 R²达到了0.9989,多项式回归模型拟合的 R²为0.9091,优化后的经验模型的 R²为0.9129。通过对比这三个模型的预测效果,找出了最适合预测超细 HNS 固相熟化进程的模型。此外,通过纯度测试、扫描电子显微镜(SEM)等手段揭示了颗粒特性的差异对超细 HNS 固相熟化程度具有显著影响。本研究提供了一种预测超细 HNS 固相熟化进程的方法,为探索其熟化机理及优化贮存稳定性奠定了基础。

关键词: 超细 HNS: SAXS: 固相熟化: 机器学习: 颗粒特性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025060

0 引言

微纳米炸药因其临界尺寸小和能量释放效率高等显著特性,近年来在民用和军事领域有着广泛的应用^[1-4]。超细六硝基茋(HNS)凭借其优异的安全性和高压短脉冲性能,成为冲击片雷管的理想始发药剂^[5-6]。目前,制备微纳米炸药的方法主要分为两类^[7],一类是自上而下的离散破碎法,该方法是通过物理手段使颗粒不断微小化^[8-11];另一类是自下而上的重结晶法,这种方法是将材料从气体或液体的原子、分子状态结晶转变成固体的过程^[12-15]。对于超细HNS而言,重结晶

收稿日期: 2025-04-07; 修回日期: 2025-05-05

网络出版日期: 2025-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(22375191); CAEP院长基金(YZJJ-702033005)

作者简介: 朱金灿(2000-),男,在读硕士,主要从事重结晶炸药固相熟化研究。e-mail;auhz0659@163.com

通信联系人: 金波(1982-),男,教授,主要从事含能材料及热化学研究。e-mail:jinbo0428@163.com

刘渝(1976-),男,研究员,主要从事含能材料微结构研究。 e-mail: liuyu307@caep.cn

法是目前主要的制备方法。然而,重结晶后溶剂往往 会残留在炸药晶体内部,且很难完全去除[16]。

然而,在微纳米炸药的使役过程中,因其高表面能 导致颗粒逐渐长大,这一过程被称为固相熟化[17-18]。 固相熟化会导致炸药的关键性能参数发生变化,例如 粒径增加和起爆阈值上升等,进而影响其使用效果[19-20]。 因此,深入解析固相熟化机制并建立有效的预测模型, 对于提升微纳米炸药贮存稳定性至关重要。固相熟化 主要通过两种机制发生:一种是以小分子迁移为基础的 奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening, OR)[21-22],另一 种则是通过颗粒间相互融合实现的斯莫鲁霍夫斯基熟 化(Smoluchowski Ripening, SR)[23-24]。先前的研究 证实了残余溶剂的存在会对微纳米炸药的固相熟化过 程产生显著影响。由于热力学的驱动,熟化一般主要 发生在晶体的尖锐棱角和凹陷处[25]。He 等[26]利用原 位热老化实验发现,超细HNS的熟化过程同时有OR 和 SR 两种机制并存,并基于相对比表面积(RSSA)的 变化提出了一种经验公式,用于预测温度对超细 HNS 固相熟化的影响。这些研究为开发更精确的预测模型

引用本文:朱金灿,王超,曹洪滔,等. 基于机器学习的超细 HNS 固相熟化预测模型[J]. 含能材料,2025,33(6):625-634.

ZHU Jin-can, WANG Chao, CAO Hong-tao, et al. Solid-Phase Ripening Prediction Model for Ultrafine HNS based on Machine Learning[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(6):625–634.

提供了基础,有助于进一步优化此类炸药的储存条件和延长其使用寿命。但目前仅是对于温度这一影响因素的预测,缺乏一个全面且系统的框架来整合所有相关参数,从而建立一个有效的预测模型。

机器学习方法作为一种强大的数据驱动技术,近 年来已在材料科学、化学和计算机科学等领域展现出 强大的应用潜力,并进一步拓展至含能材料领域。通 过构建多种含能分子设计的机器学习模型,如性能预 测模型和分子生成模型等,极大地提升了含能分子的 研发效率[27]。这些模型能够充分利用大量的数据,实 现对分子的快速且精确预测,从而加速新材料的探索 与开发进程。先前的研究已经实现了对含能材料的热 分解温度、爆速及爆压的预测^[28-32]。Song等^[33]通过对 1000多组含能材料的数据进行拟合,建立了一种高通 量虚拟筛选系统(HTVS)。通过HTVS可以快速定位 性能更好的含能材料分子,进一步的分析表明 ICM-104 具有良好的爆轰性能,较低的感度以及良好 的热稳定性。Zhang等[34]通过全面的机器学习辅助回 归建模来预测含能材料的热分解温度,探索影响其热 稳定性的相关因素。尽管机器学习技术已在含能材料 的合成优化、性能预测及稳定性评估等领域展现出显 著应用价值,但在含能材料老化研究中的应用尚未见 报道。

为此,研究利用机器学习对颗粒形状固定的超细HNS样品进行了训练,系统研究了残余溶剂含量、温度和时间多因素对超细HNS固相熟化的影响,并对制备方法不同的超细HNS固相熟化进行了预测。此外,基于超细HNS的固相熟化以奥斯特瓦尔德熟化为主导机制^[26,35],研究还通过Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)模型^[36]进行优化得到了经验公式,对超细HNS固相熟化动力学进行预测。

1 数据收集

1.1 实验数据

1.1.1 样品与仪器

样品:HNS球磨颗粒(HNS-BM)来源于西南科技大学。

仪器:法国 Xeuss 2.0 小角 X 射线散射仪(SAXS); 美国赛默飞 UltiMate3000 高效液相色谱(HPLC);美国 NOVA 4200e N_2 吸附装置;中国奥普特 Zetatronix 919SZ纳米粒度仪;中国国仪量子 SEM5000扫描电子显微镜。

1.1.2 表征

(1) SAXS:研究采用小角 X 射线散射(SAXS)对 HNS-BM 进行了测试,其中 X 射线源为 Cu Kα (λ =1.54 Å,50 kV,0.6 mA),Pilatus 300K探测器(分辨率:487×619,像素大小:172×172 μ m²)记录散射数据。样品到探测器的距离为 2500 mm,样品位置处 X 射线束的尺寸为 0.8×0.6 mm²,光束遮挡器(Beamstop)直径为 5 mm。使用原位拉伸加热样品台(Linkam TST250,Germany)进行原位实验,扫描时间 1180 s。使用 Foxtrot 软件将 SAXS二维谱图转化为一维曲线,并根据式(1)计算得到样品的比表面积(SSA)数据。

$$SSA = \frac{\pi\varphi(1-\varphi)K_{p}}{Q} = \frac{K_{p}}{2\pi\rho_{\text{bulk}}\Delta\rho_{\alpha}^{2}}$$
(1)

式中,SSA为比表面积, $m^2 \cdot g^{-1}$; K_p 为 Porod 常数; ρ_{bulk} 为 粉末的表观密度, $g \cdot cm^{-3}$; $\Delta \rho_e$ 为电子密度差, nm^{-3} 。根据计算得到的 SSA进一步根据式(2)求得相对比表面积(RSSA);

$$RSSA = \frac{SSA_{t}}{SSA_{0}} \tag{2}$$

式中, SSA_0 和 SSA_t 分别为初始比表面积和熟化时间为 t时的比表面积, $m^2 \cdot g^{-1}$ 。

(2) 其他表征

不同残余 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)含量的样品 采用扫描电子显微镜(CIQTEK SEM5000)进行测试,测试电压为 2 kV 观察样品的形貌。根据 SEM 的数据 拆分为 100 张图,使用计算机视觉相关技术对图像中的颗粒进行分割,并采用统计学的方法对分割出的颗粒进行特征分析,从而探究颗粒的粒径粒型。图像分割算法由图像编码、图像解码以及分割掩码构成。图像编码主要对数字图像进行特征提取,并分析相似特征的区域块以及不相似特征的区域块与区域块之间的边界问题。图像解码是将经过编码器处理的特征进行进一步的特征优化和处理,如给每个区域块一个类别掩码。分割掩码是将图像的解码器生成的掩码图像与原 SEM 图像结合,最后从原图像中提取各个区域。最后根据颗粒的图像分割结果进行分析。

采用 Zetatronix 919SZ 纳米颗粒分析仪进行动态 光散射测试,工作波长为 532 nm。荧光测量使用标准 化设计的比色皿,路径长度为 10 mm,使用 H_2O 作为分散剂。光信号以 90° 角捕获。

通过美国 NOVA 4200e N₂吸附装置进行 Brunauer-Emmett-Teller(BET)分析,测量超细 HNS的 SSA。

1.1.3 实验结果

通过 120 ℃原位 SAXS 技术对球磨法制备的超细 HNS 比表面积(SSA)演变进行数据采集(图 1),发现 HNS-BM 在热作用下表现出显著的固相熟化特征。实验数据显示,SSA 随时间变化(0~50~h)从 $14.77~m^2\cdot g^{-1}$ 急剧下降至 $11.35~m^2\cdot g^{-1}$,降幅达 23.16%。

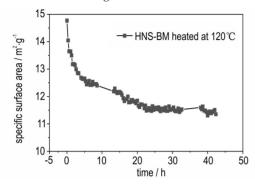


图1 超细 HNS在 120 ℃下 SSA 对时间的变化

Fig. 1 The variation of SSA of ultrafine HNS with time at 120 $^{\circ}\mathrm{C}$

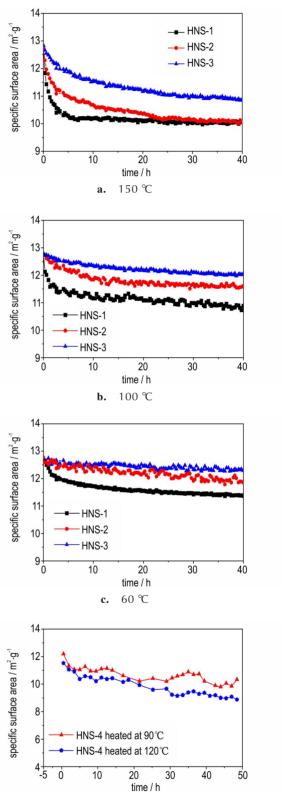
1.2 文献数据的获取

研究从文献中获取了揭示不同温度与残余溶剂含量对超细 HNS 固相熟化过程中 SSA 的变化 $^{[26.35]}$ 。其中,Zhu等 $^{[35]}$ 探究了残余 DMF含量为 0.2%(HNS-1)、0.14%(HNS-2)和 0.04%(HNS-3)的超细 HNS 在 150 $^{\circ}$ $^{\circ}$ (图 2a)、100 $^{\circ}$ $^{\circ}$ (图 2b)和 60 $^{\circ}$ $^{\circ}$ (图 2c)下 SSA 的变化,He 等 $^{[26]}$ 探究了残余 DMF含量为 0.1% 的超细 HNS 在 90 $^{\circ}$ $^{\circ$

2 数据拟合

2.1 数据划分

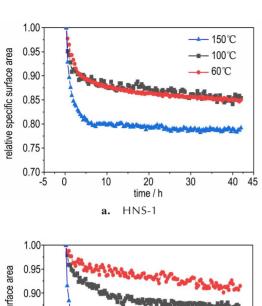
研究将上述数据通过式(2)计算得到 RSSA 的变化(图 3),进一步使用这些数据进行拟合与预测。与先前研究相比^[26],本研究在之前的基础上增加了残余 DMF含量这一参数,以便更全面地反映其对固相熟化进程的影响。选用了多项式拟合、随机森林还有基于 LSW 模型的优化公式来拟合超细 HNS 固相熟化的进程。为保证模型的泛化能力^[37],选取 HNS-1(图 3a)、HNS-2(图 3b)和 HNS-3(图 3c)在不同温度处理下的 RSSA 作为训练集数据,HNS-4 在 90 ℃和 120 ℃下处理以及 HNS-BM 在 120 ℃下处理的 RSSA(图 3d)作为测试集数据。其中 HNS-BM 是可能存在其他因素影响的测试数据。所有样品的残余 DMF含量,如表 1 所示。

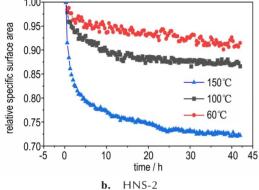


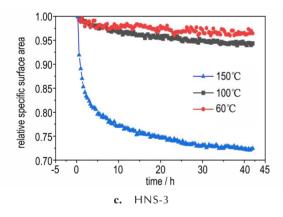
d. ultrafine HNS with a residual DMF content of 0.1%

图 2 不同残余溶剂含量的超细 HNS 在不同温度下 SSA 对时间的变化^[26,35]

Fig. 2 Effect of temperature and residual solvent content on the SSA evolution of ultrafine HNS over time^[26,35]







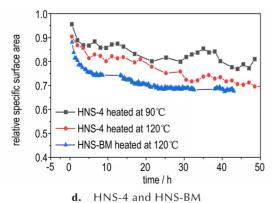


图 3 通过计算得到不同样品的 RSSA Fig. 3 The calculated RSSA for different samples

表1 各样品的残余 DMF 含量^[26,35]

 Table 1
 Residual DMF content in each sample [26,35]

sample	HNS-1	HNS-2	HNS-3	HNS-4	HNS-BM
residual DMF content/%	0.20	0.14	0.04	0.10	0.00

2.2 对比研究的参量说明

为了对模型预测的精度和泛化能力进行定量分析,选用了均方根误差(RMSE)和决定系数(R²)作为模型预测的性能评价指标^[38]。RMSE是一种衡量模型预测值精度的指标,RMSE值越低,说明模型预测的结果与实验计算值之间的误差越小,其计算公式如式(3)所示。R²用于衡量模型预测的拟合效果,R²与1越接近,说明模型拟合效果越好,其计算公式如式(4)所示。

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$
 (3)

$$R^{2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \hat{y}_{i})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}}$$
(4)

式中,n为样本数量; y_i 为第i个样本的实验计算值; \hat{y}_i 为第i个样本的模型预测值; \bar{y} 为所有样本实验计算值的平均值。通过这种方法,我们不仅能够有效评估不同模型的预测性能,还能确保所构建模型具有良好的泛化能力,从而为超细HNS固相熟化的预测提供可靠的方法。

2.3 模型的建立

2.3.1 机器学习模型的建立

(1) 随机森林模型

随机森林(Random Forest, RF)^[38]是一种在训练集上多次采样来构建多个决策树共同输出结果的集成学习算法。作为决策树的集合体,随机森林在复杂系统的非线性建模中均展现出了独特的优势,如较少的参数调整需求等。在训练过程中,每颗决策树都会通过递归的方式将训练数据划分为更小的子集,并根据优化杂质的标准,从而达到精确分类。随机森林为了提升了模型的泛化能力,还巧妙地使用了增加偏差来降低方差的方法。随机森林在多个科学领域展现出了巨大的优势和潜力,为科学研究提供了强有力的支持,也为实际应用带来了便捷与高效。

对于固相熟化动力学的预测结果是由所有个体决策树共同决定的,是所有决策树对样本预测结果的平均值。RF对样本预测结果的输出过程可以表示为[39]:

$$H(x) = \frac{\sum_{t=1}^{T} h_t(x)}{T}$$
 (5)

其中,H(x)为随机森林对样本x最终的测试结果;T为决策树的数量;h(x)为第t棵树对样本x的预测结果。

(2) 多项式回归模型

多项式回归(Polynomial Regression, PR)^[40]是一种通过回归分析的方法,从而确定两个或更多变量之间复杂的非线性定量关系。PR是通过对线性回归模型升维的方式实现对数据的非线性拟合。对于线性关系的数据可以使用式(6)进行拟合:

$$y = a_0 + a_1 x + \cdots + a_n x_n \tag{6}$$

式中 $,a_0,a_1,\dots,a_n$ 为参数 $,x,x_1,\dots,x_n$ 为样本x的实验值。

但这种方法只适用于拟合线性关系的数据集。在 处理非线性关系的数据时,需要增加自变量的次数,从 而将数据映射到更高维的空间中。在本工作中设定的 最高次项为2,此时的拟合模型为:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_1^2 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_2^2$$
 (7)

这种方法主要应用于数据属性间存在非线性关联的情况。相较于线性回归模型,PR模型能够收集更多数据特征,因此在众多场景中都得以应用[40-41]。

多项式回归不仅能更好地描述数据中的非线性趋势,还能提供更为精确的预测结果。然而,随着模型的复杂程度增加,特别是当自变量的次数过高时,模型可能会出现过拟合。这意味着模型虽然能在训练数据集上表现出色,但在面对新数据时,其预测性能会显著下降。为了避免PR模型的过拟合并确保模型的泛化能力良好,选择适当的自变量次数尤为重要。通过谨慎调整多项式的阶数,我们能够在保证模型预测精度的同时,维持其对未知数据的良好适应性。

2.3.2 基于LSW模型的建立

由于超细 HNS 的固相熟化涉及 OR 和 SR 两种机制,且残余溶剂主要促进的是 OR 过程^[35]。为了对比研究机器学习模型,研究将 LSW 模型进行了优化,对超细 HNS 固相熟化动力学的过程进行拟合。为简化模型计算,假设所有超细 HNS 颗粒均为均匀的球形,从而 SSA的计算公式可以简化为:

$$SSA = \frac{A}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\rho\pi r^3} = \frac{3}{\rho r}$$
 (8)

式中, ρ 为密度, $g \cdot cm^{-3}$;r为颗粒半径,nm。LSW 模型 定义的颗粒生长表达式为[36]:

$$r^3 - r_0^3 = Kt (9)$$

式中, r_0 为样品的初始半径,nm;K为常数;t为熟化时间,h。根据式(9)可得:

$$r(t) = r_0 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

式中, t_0 为初始时间,h;r(t)为熟化时间为t时的半径,nm。将式(10)代入式(8),可以推出基于时间变化的SSA计算公式:

$$SSA = \frac{3}{\rho r(t)} = \frac{3}{\rho r_0 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{3}{\rho r_0} \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(11)

式中,基于实验参数,初始比表面积 SSA_0 =12.75 m²·g⁻¹, HNS 的密度 ρ_{HNS} =1.74 g·cm⁻³,初始时间 t_0 =1 h,代人式(2)可得 RSSA的表达式为:

$$RSSA = \frac{1.352}{r_0} t^{-\frac{1}{3}} \tag{12}$$

为了对模型参数进一步的优化,将公式改进为:

$$RSSA = a \times \left(\frac{1.352}{b + d \times c^e \times T^f}\right) t^g + h \tag{13}$$

其中a,b,d,e,f,g,h为参数;c为残余 DMF含量,%;T为温度, \mathbb{C} 。该模型不仅考虑了温度、残余 DMF含量等因素的影响,还提供了对固相熟化进程的精确预测,这对于理解微纳米炸药的熟化机制及提供熟化的抑制策略具有重要意义。

3 模型的验证与对比研究

采用了PR模型、RF模型这两种机器学习算法以及优化后的LSW经验模型对RSSA数据进行拟合,以预测超细HNS的固相熟化过程。由于温度与其它参数之间的数量级相差较大,在模型建立前对温度参数进行了归一化处理。

在 RF 的训练过程中对表 2 中的超参数进行优化,因此,决策树数量 T=6,训练结果如图 4a 所示。多项式回归模型的训练过程中对表 3 中的超参数进行优化,并得到的公式如式(14)所示,对训练集的预测结果如图 4b 所示。优化后的 LSW 经验模型的训练结果如式(15)所示,训练结果如图 4c 所示。其中黑色斜线代表函数 y=x, 横轴为实验计算得到的 RSSA值,纵轴表示模型预测的 RSSA值。因此,圆点与理想曲线越接近,说明模型预测值与在实验得到的计算值之间误差越小。

$$RSSA = 0.99t - 2.15t^2 + 0.32c + 1.02c^2 - \frac{0.29Tc}{100}$$
 (14)

表2 RF的超参数及本研究最佳超参数组合[42]

 Table 2
 Hyperparameters of RF and optimal parameter set in this study

hyperparameters	physical significance	search space	optimal value
n_estimators	number of trees in the forest	[50, 100, 200]	100
max_depth	maximum depth of each tree	[None, 10, 30]	10
min_samples_split	minimum number of samples required to split an internal node	[2, 5, 10]	2
min_samples_leaf	minimum number of samples required to be at a leaf node	[1, 2, 4]	1
max_features	number of features to consider when looking for the best split	['sqrt']	sqrt
bootstrap	whether bootstrap samples are used when building trees	[True, False]	False

表3 PR的超参数及本研究最佳超参数组合[42]

Table 3 Hyperparameters of PR and optimal parameter set in this study^[42]

hyperparameters	physical significance	search space	optimal value
degree	the highest power of the polynomial terms	[2,3,4]	2
interaction_only	whether to generate only interaction terms instead of higher-degree terms	[True, False]	False
alpha	the larger the regularization strength value, the simpler the model	[0.1, 1.0, 10.0]	1.0

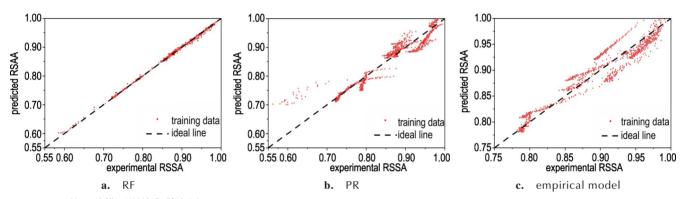


图 4 RSSA的三种模型训练集散点图

Fig.4 Scatter plots of RSSA training datasets for three models

$$RSSA = 0.1436 \times \left(\frac{1.352}{0.1282 + 0.0255 c^{0.46953} (T/100)^{1.403}}\right) t^{-0.015693} - 0.44659 t^{-0.015693}$$

从图 4 中可以看出,所有模型在训练集上均表现出较优的效果。特别是随机森林模型(图 4a)在预测超细 HNS 固相熟化过程中的 RSSA 时表现最佳,预测值与实验计算值高度一致,表明 RF 在训练集上的拟合能力出色,与理想拟合曲线最为接近。这主要归因于随机森林在训练过程中通过多颗决策树共同输出的结果,具备强大的非线性建模的能力[43]。相比之下,多项式回归模型(图 4b)和优化后的 LSW 经验模型(图 4c)虽然也能处理一定程度的非线性问题并提供较好的拟合效果,但在复杂数据的提取与表达方面存在一定的局限性,导致其预测的 RSSA值与实验计算值之间存在一定偏差。

测试集评估表明,随机森林模型(图 5a)虽在训练 阶段展现出卓越的拟合性能,但其预测结果与实验值的 偏差显著增大,预测点在 y=x理想拟合线左侧呈现离散分布,揭示出该模型存在泛化能力不足的缺陷。优化后的 LSW 经验模型(图 5c)预测偏差更为显著,未能有效改善预测精度。相比之下,多项式回归模型(图 5b)的表现最为理想,其预测结果与实验数据呈现出良好的相关性,其数据点紧密分布在理想拟合线附近。由此可见,多项式回归模型可以用于超细 HNS 固相熟化动力学的预测。值得注意的是,每种模型对 HNS-BM的预测均出现较大偏差,这可能是由于细化方法的不同导致颗粒的粒径粒型存在差异,从而影响预测的效果。

为深入分析三种模型对超细 HNS 固相熟化动力学的预测能力,研究对比它们在训练集与测试集上的预测性能,结果如表 4 所示。为了量化分析模型的预测能力,选用了决定系数(R^2)和均方根误差(RMSE)为评估指标。从表 4 中的指标可以看出,多项式回归模型和优化后的 LSW 经验模型在训练集上的 R^2 也分别

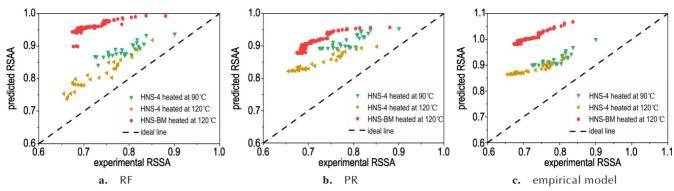


图 5 RSSA 的三种模型测试集散点图

Fig.5 Scatter plots of RSSA test set for three models

表 4 预测超细 HNS 固相熟化的三种模型在训练集和测试集上的表现

Table 4 Prediction performance of three models for ultrafine HNS solid-phase ripening on training and test sets

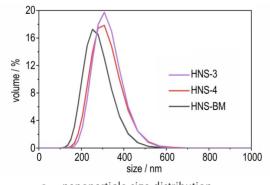
	training dat	a	test data					
model	R^2 RMS	BL465	HNS-4-90 °C		HNS-4-120 ℃		HNS-BM-120 ℃	
		KMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
RF	0.9989	0.0029	0.7406	0.1010	0.6839	0.1034	0.6851	0.2434
PR	0.9091	0.0263	0.6881	0.1276	0.9340	0.1270	0.8296	0.1965
LSW	0.9129	0.0183	0.7246	0.3369	0.8455	0.2998	0.9622	0.2079

达到了 0.9091 和 0.9129,表明使用这些方法也能很好地拟合训练数据。在测试集上,多项式回归模型的表现相对稳定,特别是对 HNS-4-120,其 R^2 达到 0.9340, RMSE为 0.1270,显示出较好的泛化能力和稳定性。优化后的 LSW 经验模型在测试集上的决定系数都大于 0.7,但是其均方根误差是三种方法中最大的。这表明该模型具有一定的泛化能力,但是在精度方面仍存在不足。随机森林在训练集上的表现最为优异, R^2 达到 0.9989,显示出很高的拟合度,且 RMSE仅为 0.0029。然而在新数据的测试集上其 R^2 明显降低,说明其泛化能力较差。为了提升模型的泛化能力,研究又按照 80%的训练集和 20%的测试集对数据进



4 球磨法与重结晶法制备超细 HNS 的差异

在前面的研究中,可以看出三种预测模型对HNS-BM预测的RMSE值均较高,为深入分析两种不同方法制备的超细HNS之间的差异,研究对HNS-3、HNS-4和HNS-BM进行了纯度、SEM以及Brunauer-Emmett-Teller(BET)等测试,结果如图6和图7及表5所示。



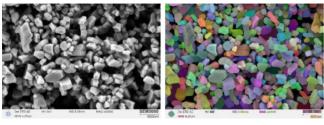
a. nanoparticle size distribution

图6 对 HNS-3、HNS-4和 HNS-BM 的粒径粒型表征结果

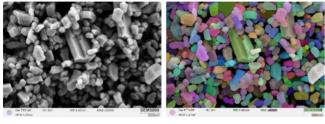
25000 20000 frequency distribution 15000 HNS-3 HNS-4 10000 HNS-BM 5000 1000 200 400 600 800 1200 maximum Feret diameter / nm

b. maximum Feret diameter quantified via machine vision

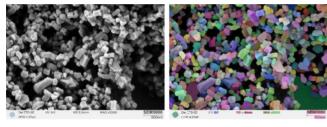
Fig.6 Characterization results for the particle size and morphology of HNS-3, HNS-4, and HNS-BM



a. HNS-3



b. HNS-4



c. HNS-BM

图 7 不同样品的 SEM 结果以及机器视觉对颗粒的分割图 Fig. 7 SEM characterization and machine vision based particle segmentation results for different samples

表5 不同样品的SSA和纯度

 Table 5
 SSA and purity of different samples

sample	$SSA / m^2 \cdot g^{-1}$	purity / %
HNS-3	13.40	99.61
HNS-4	12.74	99.28
HNS-BM	14.59	97.81

从表 5 可以看出,通过氮气吸脱附测试得到的比表面积三个样品之间没有明显差异。HNS-BM的 SSA 最大,达到 14.59 m²·g⁻¹,说明离散破碎法也可以有效细化 HNS颗粒。使用 HPLC 做了纯度测试,结果如表 5 所示,发现 HNS-3 和 HNS-4 的纯度均在 99%以上,这是由于仍有少量的残余 DMF 残留。尽管HNS-BM的残余 DMF 含量为 0,但它的纯度仅有97.81%,这可能是在球磨过程中引入了其他的杂质。通过纳米粒度仪(图 6a)和 SEM 分析,发现 HNS-BM(图 7c)与 HNS-3(图 7a)和 HNS-4(图 7b)之间在粒径上存在显著差异。采用了机器视觉的方法对 SEM 数据进行了进一步的分析,如图 7 所示不同的颜色代表

不同颗粒,发现HNS-BM的最大费雷特直径与重结晶法制备的超细HNS存在着显著的差异(如图 6b 所示),从而导致了粒径分布的差异。因此,三种模型对HNS-BM的预测精度低归因于不同制备方法引起粒径粒型的差异。同时也进一步的说明了颗粒特性也是影响超细HNS固相熟化的因素之一[44]。

3 结论

本研究采用多种方法对超细 HNS 的固相熟化进行了预测,主要结论如下:

- (1)训练集评估显示,随机森林模型展现出极强的数据拟合能力(R^2 =0.9989,RMSE=0.0029),这表明随机森林通过多颗决策树共同决定输出结果的方式能够准确的拟合训练数据,在数据的提取与表达方面展现出了优势。多项式回归模型拟合得到的 R^2 =0.9091,RMSE=0.0263,以及通过优化后的LSW经验模型得到的经验公式的 R^2 =0.9129,RMSE=0.0183,这两种方法在训练集上也提供了较为优秀的拟合结果。
- (2)测试集结果表明,随机森林在面对新数据时泛化能力较差,对于HNS-4的预测 R²仅有 0.7 左右,印证其对新样本的局限性。优化后的 LSW 经验模型在泛化到测试数据时 R²均大于 0.7,但是准确度略有不足(RMSE≥0.3)。相比之下,多项式回归在测试数据上的 R²和 RMSE表现相对稳定,介于其他两种方法之间,显示出较好的平衡性和泛化能力。基于此分析,可以采用多项式回归模型对超细 HNS的固相熟化进行预测。
- (3)无论使用哪种预测方法,都难以准确的预测球磨法制备得到的超细 HNS的熟化。通过纯度分析、SEM分析揭示球磨法和重结晶法得到的超细 HNS之间的差异,尤其是在颗粒粒径和形貌方面。对于HNS-BM,尽管优化后的 LSW 经验模型显示出较高的决定系数,但其预测误差较大,说明颗粒特性也是影响超细 HNS 固相熟化的重要因素之一。

综上所述,本研究不仅展示了不同预测方法在超细 HNS 固相熟化中的应用效果,还强调了颗粒特性对熟化过程的重要性。为进一步优化制备工艺、提升材料的贮存稳定性提供了见解。

参考文献:

- [1] GUPTA S, KUMAR P D, JINDAL D, et al. Micro nozzle assisted spraying process for Re-crystallization of submicrometer hexanitrostilbene explosive [J]. *Propellants*, *Explosives*, *Pyrotechnics*, 2018, 43(7): 721–731.
- [2] LI M, WANG Y, ZHOU X, et al. Fabrication of micro/nano

- spherulitic hierarchical energetic materials via noncrystallographic branching induced by polymer additives: A case study of 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene (HNS)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142162.
- [3] POURETEDAL H R, DAMIRI S, KARAMI Z. Increasing of photostability of HNS explosive in the presence of UV photostabilizers[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 338–342.
- [4] RIECKMANN T, VOLKER S, LICHTBLAU L, et al. Investigation on the thermal stability of hexanitrostilbene by thermal analysis and multivariate regression [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(4): 1327–1335.
- [5] HAN R-s,LU F-p,ZHANG F, et al. Thermal and ignition properties of hexanitrostilbene (HNS) microspheres prepared by drop-let microfluidics[J]. *Defence Technology*, 2023, 25:166–173.
- [6] JIAN H, ZHENG G, CHEN L, et al. Preliminary discussion on the ignition mechanism of exploding foil initiators igniting boron potassium nitrate [J]. *Defence Technology*, 2024, 32: 222-231.
- [7] 曾贵玉, 聂福德, 杨志剑, 等. 微纳米含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015. ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, YANG Zhi-jian, et al. Micro nano energetic materials[M]. Beijing: Arms industry Press, 2015.
- [8] AN C, XU S, ZHANG Y, et al. Nano-HNS Particles: Mechanochemical Preparation and Properties Investigation [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018(1): 9436089.
- [9] KAUR J, ARYA V P, KAUR G, et al. Evaluation of ultrasonic treatment for the size reduction of HNS and HMX in comparison to solvent-antisolvent crystallization[J]. *Propellants*, *Explosives*, *Pyrotechnics*, 2012, 37(6): 662–669.
- [10] WUY, ZHOUY, GUOJ, et al. Features of impinging streams intensifying processes and their applications [J]. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, 2010(1): 681501.
- [11] 施金秋. 超细硝酸钾粉体的制备及其性能的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.

 SHI Jin-qiu. The preparation and performance research of ultra-fine Potassium nitrate powder[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [12] BAYAT Y, POURMORTAZAVI S M, IRAVANI H, et al. Statistical optimization of supercritical carbon dioxide antisolvent process for preparation of HMX nanoparticles [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 72: 248–254.
- [13] HUANG B, CAO M, WU X-L, et al. Twinned TATB nanobelts: Synthesis, characterization, and formation mechanism [J]. CrystEngComm, 2011, 13: 6658-6664.
- [14] KAUR J, ARYA V P, KAUR G, et al. Determination of solvent contamination and characterization of ultrafine HNS particles after solvent recrystallization[J]. *Propellants*, *Explosives*, *Pyrotechnics*, 2010, 35(5): 487–493.
- [15] MANDAL A K, THANIGAIVELAN U, PANDEY R K, et al. Preparation of spherical particles of 1,1-diamino-2,2-dinitro-ethene (FOX-7) using a micellar nanoreactor[J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(11): 1711–1716.
- [16] PANDITA P, ARYA V P, KAUR G, et al. Size reduction of hns to nanoscale by in tandem application of chemo-mechanical methods [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44 (3): 301–312.
- [17] 段凤仪, 贺山山, 张浩斌, 等. 温湿双因素加载下超细LLM-105 固相熟化行为[J]. 含能材料, 2023, 31(10): 994-1003. DUAN Feng-yi, HE Shan-shan, ZHANG Hao-bin, et al. Effects of temperature and humidity on solid-phase ripening be-

- havior of utrafine LLM-105 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2023, 31(10): 994-1003.
- [18] 刘子如. 火炸药老化失效模式及机理[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5): 425-433.

 LIU Zi-ru. Failure modes and failure mechanisms for aged propellants and explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(5): 425-433.
- [19] 宫正, 蔺楠楠, 韦承莎, 等. 湿热加速老化对季戊四醇丙烯醛树脂-RDX 浇注炸药力学性能的影响[J]. 含能材料, 2023, 31 (7): 672-678.

 GONG Zheng, LIN Nan-nan, WEI Cheng-sha, et al. Effect of accelerated aging by dampness and heat on mechanical properties of pentaerythritol acrolein resin-RDX castable explosive[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023,31(7): 672-678.
- [20] 宫正,涂小珍,曾贵玉,等.纳米TATB炸药贮存老化机理[J]. 含能材料,2021,29(3):234-240. GONG Zheng, TU Xiao-zhen, ZENG Gui-yu, et al. Aging mechanism of nano TATB Explosive during storage [J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2021,29(3):234-240.
- [21] OUYANG R, LIU J-X, LI W-X. Atomistic theory of ostwald ripening and disintegration of supported metal particles under reaction conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(5): 1760–1771.
- [22] WAN Q, HU S, DAI J, et al. First-principles kinetic study for ostwald ripening of late transition metals on TiO₂ (110) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2019,123(2):1160-1169.
- [23] LIU Z, CHE R, ELZATAHRY A A, et al. Direct imaging Au nanoparticle migration inside mesoporous silica channels [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10455-10460.
- [24] YUAN W, ZHANG D, OU Y, et al. Direct in situ TEM visualization and insight into the facet-dependent sintering behaviors of gold on TiO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(51): 16827–16831.
- [25] 黄明, 段晓惠. 炸药晶态控制与表征[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2020.
 HUANG Ming, DUAN Xiao-hui. Explosive Crystal Morphology Control and Characterization [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2020.
- [26] HE S-s, ZHANG H-b, LI G, et al. Solid-phase ripening of hexanitrostilbene (HNS) nanoparticles: Effects of temperature and solvent vapour[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3 (4): 240–247.
- [27] 刘锐, 刘建, 唐岳川, 等. 人工智能辅助含能分子设计的应用与展望[J]. 含能材料, 2024, 32(4): 408-421.

 LIU Rui, LIU Jian, TANG Yue-chuan, et al. Applications and prospects of Al-assisted design of energetic molecules[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(4): 408-421.
- [28] CHANDRASEKARAN N, OOMMEN C, KUMAR V R S, et al. Prediction of detonation velocity and N—O composition of high energy C—H—N—O explosives by means of artificial neural networks [J]. *Propellants*, *Explosives*, *Pyrotechnics*, 2019, 44(5): 579–587.
- [29] ELTON D C, BOUKOUVALAS Z, BUTRICO M S, et al. Applying machine learning techniques to predict the properties of energetic materials[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 9059.
- [30] HOU F, MA Y, HU Z, et al. Machine learning enabled quickly predicting of detonation properties of N-containing mole-

- cules for discovering new energetic materials [J]. Advanced Theory and Simulations, 2021, 4(6): 2100057.
- [31] HUANG X, LI C, TAN K, et al. Applying machine learning to balance performance and stability of high energy density materials[J]. *iScience*, 2021, 24(3): 102240.
- [32] YANG C, CHEN J, WANG R, et al. Density Prediction Models for Energetic Compounds Merely Using Molecular Topology [J]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2021, 61(6): 2582-2593.
- [33] SONG S, WANG Y, CHEN F, et al. Machine Learning-assisted high-throughput virtual screening for on-demand customization of advanced energetic materials [J]. *Engineering*, 2022, 10: 99–109.
- [34] ZHANG Z-x, CAO Y-I, CHEN C, et al. Machine learning-assisted quantitative prediction of thermal decomposition temperatures of energetic materials and their thermal stability analysis [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024, 5(4): 274–282
- [35] ZHU J, WANG X, LI G, et al. Effects of residual solvent dimethyl formamide on the solid phase ripening of ultrafine explosive 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene [J]. *Defence Technology*, 2025.
- [36] CHEN H, SI Y Q, MCCARTNEY D G. An analytical approach to the β-phase coarsening behaviour in a thermally sprayed CoNiCrAlY bond coat alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 704: 359–365.
- [37] MITCHELL J B O. Three machine learning models for the 2019 Solubility Challenge[J]. ADMET DMPK, 2020, 8(3): 215-250.
- [38] 潘林虎,王睿辉,樊明仁,等.机器学习辅助的[5,6]稠环含能 化合物高通量设计[J].含能材料,2024,32(6):573-583.

- PAN Lin-hu, WANG Rui-hui, FAN Ming-ren, et al. Machine learning assisted high-throughput design of [5, 6] fused ring energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6): 573–583.
- [39] KATUWAL R, SUGANTHAN P N, ZHANG L. Heterogeneous oblique random forest[J]. *Pattern Recognition*, 2020,99:107078.
- [40] 王小燕, 梁锦锦, 马燕娟, 等. 基于多项式回归的无人机监测数据分析及预测[J]. 信息与电脑, 2022, 34(11): 209-211. WANG Xiao-yan, LIANG Jin-jin, MA Yan-juan, et al. Analysis and prediction of UAV monitoring data based on polynomial regression [J]. *Information & Computer*, 2022, 34(11): 209-211.
- [41] 谢雅琪, 杨庚. 多项式回归的差分隐私保护算法[J]. 计算机技术与发展, 2022, 32(8): 103-109.

 XIE Ya-qi, YANG Geng. Differential privacy preservation in polynomial regression analysis[J]. Computer Technology and Development, 2022, 32(8): 103-109.
- [42] WANG C, JIAO F, ZHANG S, et al. Machine learning-enhanced morphology and size control of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane (RDX) in Nanofiltration-assisted cooling crystallization [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 133557.
- [43] 王悦名. 基于经典机器学习方法的混淆恶意程序检测方法的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2023. WANG Rui-ming. Research on Obfuscated Malware Detection Method Based on Classical Machine Learning Method[D]. Jilin: Jilin University, 2023.
- [44] RAHMATI M, SAFDARI M-S, FLETCHER T H, et al. Chemical and thermal sintering of supported metals with emphasis on cobalt catalysts during fischer-tropsch synthesis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(10): 4455–4533.

Solid-Phase Ripening Prediction Model for Ultrafine HNS based on Machine Learning

ZHU Jin-can^{1,2}, WANG Chao², CAO Hong-tao³, WANG Dun-ju¹, ZHANG Hao-bin², LI Shi-chun², JIN Bo¹, LIU Yu^{1,2}

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Ultrafine hexanitrostilbene (HNS) is widely used in explosion foil initiators and related applications due to its outstanding thermal stability and excellent high-voltage short-pulse performance. However, its high surface energy during service process leads to solid-phase ripening. Previous studies have explored the effects of temperature, residual solvents, and time on the solid-phase ripening of ultrafine HNS, but these investigations primarily focused on isolated or narrowly factors. Currently, no multivariate predictive model has been established. In this study, a predictive model was developed based on previously obtained small angle X-ray scattering (SAXS) data, including specific surface area (SSA) and relative specific surface area (RSSA), obtained under varying temperatures and residual dimethylformamide (DMF) contents. The model was constructed using machine learning algorithms and optimized empirical models. It comprehensively accounts for time, temperature, and residual DMF content in its predictions. The results show that on the training dataset, the random forest (RF) model achieved an R² of 0.9989 in predictions, while the polynomial regression (PR) model and optimized empirical model attained R² values of 0.9091 and 0.9129, respectively. By comparing the prediction performance of these three models, the most suitable model for predicting the solid-phase ripening process of ultrafine HNS was identified. Furthermore, purity tests and scanning electron microscopy (SEM) characterization revealed that particle characteristic variations exert significantly influence on the extent of solid-phase ripening in ultrafine HNS. A predictive method was established for the solid-phase ripening process of ultrafine HNS, laying a foundation for investigating its aging mechanisms and optimizing storage stability.

Key words: ultrafine HNS; SAXS; solid-phase ripening; machine learning; particle characteristics

CLC number: TJ55 Document code: A DOI: 10.11943/CJEM2025060 Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22375191); Presidential Foundation of CAEP (No. YZJJ-ZQ2023005)

(责编: 姜 梅)