

基于修正 Arrhenius 方法的 SRM 药柱储存寿命预估*

陈海建¹, 滕克难¹, 李波², 顾钧元¹

(1 海军航空工程学院, 山东烟台 264001; 2 军事交通运输研究所, 天津 300161)

摘要: 高温加速老化法常用来解决固体推进剂药柱储存寿命预估问题。介绍了传统的加速老化 Arrhenius 模型在解决 SRM 药柱储存寿命预估问题中的应用, 并针对传统 Arrhenius 方法的局限性, 将 Arrhenius 公式修正为三参数公式, 并给出了修正 Arrhenius 寿命预测模型的理论推导。分别基于该传统方法和修正方法对某型 SRM 药柱储存寿命进行了预估, 并与常温试验外推储存寿命进行了比较。结果表明, 修正 Arrhenius 方法预估误差更小, 预估精度更高, 更适用于 SRM 药柱储存寿命的预估。

关键词: 老化试验; 修正 Arrhenius 公式; 固体火箭发动机; 药柱; 储存寿命; 寿命预估

中图分类号: V512 **文献标志码:** A

A Research of Solid Rocket Motor Grain Storage Life Forecast Based on Modified Arrhenius Method

CHEN Haijian¹, TENG Kenan¹, LI Bo², GU Junyuan¹

(1 Naval Aeronautical and Astronautical University, Shandong Yantai 264001, China;

2 Institute of Military Transportation, Tianjin 300161, China)

Abstract: The accelerated aging test is used to forecast the grain storage life usually. The application of solid rocket motor grain storage life forecast was introduced based on traditional Arrhenius model. Focused on the localization of the traditional Arrhenius method, the traditional Arrhenius model was modified, and the life forecast model based on modified Arrhenius model was given. One type solid rocket motor grain storage life was forecasted based on modified method and traditional method respectively, and two results were compared with the normal temperature extrapolated life. The result suggests that the precision of modified method is better, and is more suitable for life forecast.

Keywords: aging test; modified Arrhenius method; SRM; grain; storage life; life forecast

0 引言

储存寿命是固体推进剂药柱的重要性能指标。对固体发动机来说, 其储存寿命主要取决于固体推进剂药柱的储存寿命^[1]。开展固体火箭发动机药柱储存寿命预估研究对于确保导弹安全可靠具有重要意, 高温加速老化 Arrhenius 方法是目前国内外常采用的方法之一^[1-6]。高温加速老化 Arrhenius 方法假设表观活化能和指前因子都是常数, 与温度无关。但是现在大量的研究表明, 实际情况要复杂很多, 传统 Arrhenius 方法预测结果与实际寿命存在较大偏差^[7], 需对 Arrhenius 方法进行修正以满足实际情况。文中通过动力学理论分析了传统 Arrhenius 公式的局限性, 并将其修正为三参数公式, 从而考虑到了温度对活化能的影响, 并基于修正 Arrhenius 预

测模型对某型固体火箭发动机药柱储存寿命进行了预估。

1 传统 Arrhenius 预估模型

1.1 基本模型

依据航天工业部部颁标准 QJ2328A-2005《复合固体推进剂储存老化试验方法》, 复合固体推进剂性能指标回归数学模型主要包括以下三种:

$$P = P_0 e^{-Kt} \quad (1)$$

$$P = P_0 - K \log t \quad (2)$$

$$P = P_0 - Kt \quad (3)$$

式中: P 为初始性能; P_0 为常数; K 为性能变化速率常数; t 为老化时间。

文中以推进剂药柱力学性能参数老化符合指数模型式(1)为例推导预测模型。在高温加速老化试验

* 收稿日期: 2010-05-26

作者简介: 陈海建(1983-), 男, 山东梁山人, 博士研究生, 研究方向: 导弹装备综合保障。

中,每个老化温度下可获得一组老化时间 t_i 与性能 P_i 的数据 ($i = 1, 2, \dots, n$)。由同一老化温度下不同老化时间的力学性能参数,通过对式(1)进行拟合得到参数 P 与老化时间 t 的关系中的 P_0 和 K 两个参数,进而得到不同老化温度下该力学性能参数 P 与老化时间 t 的关系中的 P_0 和 K 两个参数。

令: $x_1 = t, y_1 = \ln P, a_1 = \ln P_0, b_1 = -K$, 则式(1)可用直线方程 $y_1 = a_1 + b_1 x_1$ 表示。

1.2 参数估计

用最小二乘法可求出回归系数 a_1, b_1 的估计值 \hat{a}_1, \hat{b}_1 和相关系数 γ_1 。

$$\hat{b}_1 = l_{x_1 y_1} / l_{x_1 x_1}, \hat{a}_1 = \bar{y}_1 - \hat{b}_1 \bar{x}_1$$

$$\gamma_1 = l_{xy} / \sqrt{l_{xx} \cdot l_{yy}} \quad (4)$$

式中: $l_{x_1 x_1} = \sum_{i=1}^n (x_{1i} - \bar{x}_1)^2,$

$$l_{y_1 y_1} = \sum_{i=1}^n (y_{1i} - \bar{y}_1)^2,$$

$$l_{x_1 y_1} = \sum_{i=1}^n (x_{1i} - \bar{x}_1)(y_{1i} - \bar{y}_1),$$

$$\bar{x}_1 = (\sum_{i=1}^n x_{1i}) / n, \bar{y}_1 = (\sum_{i=1}^n y_{1i}) / n.$$

高温加速老化方法假设固体推进剂的老化反应速率 K 服从 Arrhenius 公式:

$$K = A e^{-E_a / RT} \quad (5)$$

式中: A 为指前因子; E_a 为表观活化能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。由式(1)所得的不同老化温度 T 时的化学反应速率 K , 对式(5)通过数据拟合可确定式(5)中的 A 和 $-E_a/R$ 两参数,从而可得到储存温度与反应速率的关系。

令: $x_2 = 1/T; y_2 = \ln K; a_2 = \ln A; b_2 = -E_a/R$, 则式(5)可用直线方程 $y_2 = a_2 + b_2 x_2$ 表示。

用最小二乘法可求出回归系数 a_2, b_2 的估计值 \hat{a}_2, \hat{b}_2 和相关系数 γ_2 。

$$\hat{b}_2 = l_{x_2 y_2} / l_{x_2 x_2}, \hat{a}_2 = \bar{y}_2 - \hat{b}_2 \bar{x}_2$$

$$\gamma_2 = l_{x_2 y_2} / \sqrt{l_{x_2 x_2} \cdot l_{y_2 y_2}} \quad (6)$$

式中: $l_{x_2 x_2} = \sum_{i=1}^n (x_{2i} - \bar{x}_2)^2,$

$$l_{y_2 y_2} = \sum_{i=1}^n (y_{2i} - \bar{y}_2)^2,$$

$$l_{x_2 y_2} = \sum_{i=1}^n (x_{2i} - \bar{x}_2)(y_{2i} - \bar{y}_2),$$

$$\bar{x}_2 = (\sum_{i=1}^n x_{2i}) / n, \bar{y}_2 = (\sum_{i=1}^n y_{2i}) / n.$$

1.3 储存寿命预估模型

将 x_1, y_1 所取代的参数代回直线方程 $y_1 = a_1 + b_1 x_1$ 中, 则有:

$$\ln K = a_1 + b_1 \cdot 1/T \quad (7)$$

将储存温度 T_s 代入式(7)中得到:

$$K_s = \exp(a_1 + b_1 \cdot 1/T_s) \quad (8)$$

则有:

$$t_s = (\ln P_0 - \ln P) / K_s = (\ln P_0 - \ln P) / \exp(a_1 + b_1 \cdot 1/T_s) \quad (9)$$

将性能变化后的数值 P 及 K_s 代入式(9), 即可求得不同储存温度、不同性能变化率药柱储存寿命 t_s 。

推进剂药柱力学性能参数老化符合其他两种模型时, 储存寿命预估模型推导方法与指数模型类似。

2 Arrhenius 方法的局限性及其修正

传统 Arrhenius 方法假设指前因子 A 、表观活化能 E_a 是与温度无关的常数, 这点假设与实际情况有很大偏差。首先, 从过渡态理论以及碰撞理论都可推导出指前因子 A 与温度有关; 其次, 从表观活化能的定义分析, 这种活化能亦应与温度有关^[7]。特别是表观活化能 E_a 处于 Arrhenius 公式指数项上, 直接关系到预估结果的准确性。因此, 有必要对 Arrhenius 公式进行修正以保证预估结果的正确。

对式(5)取对数, 可得表观活化能表达式:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \quad (10)$$

又有经验式^[2]:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_{-1}}{dT} = \frac{\bar{E}_P}{RT^2} - \frac{\bar{E}_R}{RT^2} = \frac{Q_V}{RT^2} \quad (11)$$

式中: K_1 为正向反应速率; K_{-1} 为逆向反应速率; \bar{E}_P 为生成物平均能量; \bar{E}_R 为反应物平均能量; Q_V 为等热容。

根据 Arrhenius 定理微分式:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_{-1}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} - \frac{E'_a}{RT^2} \quad (12)$$

比较式(11)和式(12), 显然:

$$\bar{E}_P - \bar{E}_R = E_a - E'_a = Q_V \quad (13)$$

式中: E_a 为正向反应活化能; E'_a 为逆向反应活化能。

由式(13)可看出, $E_a = E'_a + Q_V$, 又 Q_V 是温度的函数, 因此, E_a 是温度的函数, 假设 Arrhenius 公式中的活化能 E_a 为与温度无关的常数是不合适的。研究表明^[7], 可将 Arrhenius 公式修正为三参数公式:

$$K = AT^m \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (14)$$

式中: A, m, E 均为待定系数。式(14)即为修正 Arrhenius 公式。

联立式(10)、式(14)可得:

$$E_a = -R \frac{m \ln T - \frac{E}{R} d(\frac{1}{T})}{d(\frac{1}{T})} = E + mRT \quad (15)$$

3 修正 Arrhenius 预估模型理论推导

3.1 基本模型

仍以推进剂力学性能参数老化符合指数模型为例。根据式(1)、式(14),可以得到下式:

$$\ln \ln(\frac{P_0}{P}) - \ln t = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + m \ln T \quad (16)$$

令: $y = \ln \ln(\frac{P_0}{P}) - \ln t, x_1 = \frac{1}{T}, x_2 = \ln T, a =$

$\ln A, b_1 = -\frac{E}{R}, b_2 = m$, 则式(16)可表示为:

$$y = a + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

由此建立线性回归模型:

$$y = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 + e \quad (17)$$

且有: $e \sim N(0, \sigma^2)$

式中: e 是均值为零、方差为 σ^2 的正态随机变量。

3.2 参数估计

设在第 i 个温度 T_i 下进行加速老化试验, 得到 n_i 个老化时间 t_{ij} 和性能参数数据 P_{ij} , 将其变换为数据 $(x_{1i}, x_{2i}, y_{ij}), (i = 1, 2, \dots, q; j = 1, 2, \dots, n_i)$ 。利用回归分析方法可求得回归系数 a, b_1, b_2 的估计量:

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}_1 \bar{x}_1 - \hat{b}_2 \bar{x}_2, \hat{b}_1 = \frac{l_{1y} l_{22} - l_{2y} l_{12}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2},$$

$$\hat{b}_2 = \frac{l_{2y} l_{11} - l_{1y} l_{12}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2}$$

则回归方程可表示为:

$$\hat{y} = \hat{a} + \hat{b}_1 x_1 + \hat{b}_2 x_2 \quad (18)$$

也可表示为:

$$\hat{y} = \bar{y} + \hat{b}_1 (x_1 - \bar{x}_1) + \hat{b}_2 (x_2 - \bar{x}_2) \quad (19)$$

且有:

$$\hat{y} \sim N(a + b_1 x_1 + b_2 x_2, [\frac{1}{n} + \sum_{i,j=1}^q \omega_{ij} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)] \sigma^2)$$

方差 σ^2 的估计量为:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (20)$$

且有: $\frac{\hat{\sigma}^2}{\sigma^2} \sim \chi^2(v)$

其中: 当 $b_2 = 0$ 时, $v = n - 2$; 当 $b_2 \neq 0$ 时, $v =$

$n - 3; n = \sum_{i=1}^q n_i$ 。线性相关系数 r 由下式给出:

$$r^2 = 1 - \frac{\hat{\omega}^2 - l'_{yy}}{l_{yy} - l'_{yy}} \quad (21)$$

式中:

$$\bar{x}_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^q n_i x_i (k = 1, 2), \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}, l_{ij} = \sum_{i=1}^q n_i (x_{ji} - \bar{x}_j)(x_{ki} - \bar{x}_k) (i, k = 1, 2)$$

$$l_{ky} = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ki} - \bar{x}_k)(y_{ij} - \bar{y}) (k = 1, 2)$$

$$l_{yy} = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2, l'_{yy} = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

$$\omega_{11} = \frac{l_{22}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2}, \omega_{12} = -\frac{l_{22}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2},$$

$$\omega_{22} = -\frac{l_{11}}{l_{11} l_{22} - l_{12}^2}$$

3.3 储存寿命预估模型

可由式(17)或式(18)给出 y 的预测值 \hat{y} , 其置信度为 $\gamma = 1 - \alpha$ 的单侧置信下限 y_L 为:

$$y_L = \hat{y} - t_\alpha(v) \hat{\sigma} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \sum_{i,j=1}^2 \omega_{ij} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)} \quad (22)$$

由此可知, 在储存温度 T_s 下, 固体推进剂性能参数从初始的 P_0 变化到 P 时, 储存寿命 t 的点估计 \hat{t} 及其置信度为 γ 的单侧置信下限 t_L 分别为:

$$\hat{t} = \exp[\hat{y} + \ln \ln(\frac{P_0}{P})] \quad (23)$$

$$t_L = \exp[y_L + \ln \ln(\frac{P_0}{P})] \quad (24)$$

将性能变化后的数值 P 代入式(23)或式(24), 即可得到不同储存温度、不同性能变化率药柱储存寿命。

推进剂药柱力学性能参数老化符合其他两种模型时, 储存寿命预估模型推导方法与指数模型类似。

4 实例分析

对某型固体火箭发动机所用丁羟推进剂药柱进行储存寿命预估。对该推进剂方坯药分别进行 1 年的 50°C、60°C、70°C 加速老化试验, 按照规定的时间分批取出高温加速老化试件进行力学性能测试。当药柱主要受温度载荷时, 以最大延伸率 ϵ_m 作为寿命判据较为合适。老化时间 t 和最大延伸率 ϵ_m 如表 1 所示。推进剂最大延伸率 ϵ_m 随老化时间的变化趋势散点图如图 1 所示。

表 1 推进剂最大延伸率 ϵ_m / % 试验数据样本

老化时间 t / 月	老化温度 T / °C		
	50	60	70
1	48.8	48.3	45.8
2	47.6	43.5	37.2
3	45.6	41.1	33.0
4	42.5	38.8	31.2
5	42.0	38.4	29.9
6	41.4	37.1	28.7
7	41.6	36.2	28.6
8	41.1	35.1	28.4
9	40.2	34.4	28.2
10	39.9	33.5	27.6
11	39.8	33.2	26.9
12	39.8	32.4	26.4

由图 1 容易看出,各个温度下推进剂的老化均表现为最大延伸率下降,特别是在较高储存温度下的下降趋势更明显,这些都符合一般丁羟推进剂的特性。经检验,老化时间 t 和最大延伸率 ϵ_m 的关系符合指数模型。

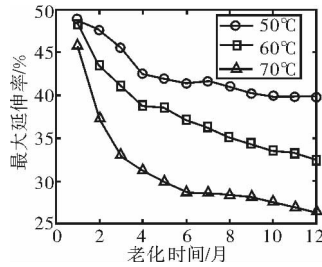


图 1 ϵ_m 老化趋势图

分别基于传统 Arrhenius 方法与其三参数修正方法的老化数据处理结果如表 2 ~ 表 4 所示。

表 2 最大延伸率回归方程参数估计

老化温度 T / °C	参数		相关系数 γ_1	置信概率 P_1
	\hat{a}_1	\hat{b}_1		
50	3.9060	-0.0183	-0.8536	> 90
60	3.9137	-0.0363	-0.9035	> 90
70	3.8744	-0.0501	-0.8827	> 95

表 3 Arrhenius 回归方程参数估计

参数		相关系数 γ_2	置信概率 P_2
\hat{a}_2	\hat{b}_2		
13.0325	-5.5973×10^4	-0.9357	> 90

表 4 修正 Arrhenius 回归方程参数估计

参数			相关系数 γ	置信概率 P
\hat{a}	\hat{b}_1	\hat{b}_2		
31.6383	-9.5782×10^4	2.5108	-0.9836	> 95

由以上数据可分别得到传统 Arrhenius 预估模型与其修正方法预估模型,常温 25°C 下储存寿命预估结果与常温试验外推储存寿命比较如表 5 所示。

表 5 常温 25°C 下储存寿命预估结果 ($\gamma = 0.9$)

常温试验 外推方法 t / 年	传统 Arrhenius 模型方法 t_s / 年	误差 e / %	修正 Arrhenius	
			模型方法 t_L / 年	误差 e / %
14.1	16.4	16.3	12.7	9.9

由表 5 可知,传统 Arrhenius 方法预测结果大于常温试验外推得到的储存寿命,而修正方法预估结果小于常温试验外推得到的储存寿命,从基于保守的角度考虑,选用修正 Arrhenius 方法更合适。此外,修正 Arrhenius 方法预测精度较传统方法提高近两倍。

基于修正 Arrhenius 方法的药柱在不同温度、不同最大延伸率变化率的储存寿命预估结果如表 6 所示。

表 6 药柱储存寿命置信下限预估 ($\gamma = 0.9$)

ϵ_m 下降值 / %	储存温度 / °C					
	20	21	22	23	24	25
15	14.8	14.5	14.2	13.6	13.2	12.7
20	16.1	15.8	15.5	14.9	14.5	14.1
25	17.3	16.9	16.5	16.1	15.8	15.4
30	18.6	18.3	18.0	17.6	17.2	16.9

由表 6 可知,该固体推进剂药柱最大延伸率变化 15%,在储存温度 25°C 状态下其寿命约为 12.7 年;若最大延伸率变化 30%,在储存温度 20°C 状态下其储存寿命约为 18.6 年。故降低仓库温度可明显提高其储存寿命。本算例可作为估算该固体推进剂药柱储存寿命的重要参考依据。

5 结论

1) 文中研究的三参数修正 Arrhenius 方法考虑了温度对指前因子和活化能的影响,克服了传统 Arrhenius 方法的局限性,更加符合实际情况。

2) 文中算例表明,修正 Arrhenius 方法预测误差小于传统方法,较大幅度的提高了固体火箭发动机药柱储存寿命的预测精度。

3) 为下一步将修正 Arrhenius 方法与药柱结构完整性分析或累积损伤模型等理论相结合、进一步提高预测精度打下坚实基础。

参考文献:

[1] 高鸣. 航空导弹发动机装药寿命可靠性研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
 [2] 张昊, 罗怀德, 杜鹃, 等. 线性活化能法预估推进剂储存寿命研究[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 56-58.