

理论与实验研究

阿伦尼乌斯公式在弹箭贮存寿命评估中的应用

周堃^{1,2}, 胡滨^{1,2}, 王津梅^{1,2}, 马宏艳^{1,2}, 何建新^{1,2}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;
2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 以某型号导弹舵机橡胶密封材料为例, 阐述了弹箭贮存寿命定量评估的方法, 分析了科学确定失效判据的重要性, 介绍了自然环境试验和实验室加速老化试验在弹箭贮存寿命定量评估中的应用。重点论述了阿伦尼乌斯公式应用于弹箭贮存寿命定量评估的本质, 详细说明了阿伦尼乌斯公式适用的反应及温度, 强调了应用阿伦尼乌斯公式定量评估弹箭贮存寿命必须进行一致性和有效性检验。

关键词: 阿伦尼乌斯公式; 弹箭; 贮存寿命评估

中图分类号: TJ410.31 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)04-0001-04

Application of Arrhenius Equation in Storage Life Evaluation of Ammunition

ZHOU Kun^{1,2}, HU Bin^{1,2}, WANG Jin-mei^{1,2}, MA Hong-yan^{1,2}, HE Jian-xin^{1,2}

(1. No.59 Research Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;
2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

Abstract: The example was represented by rubber material used in one missile helm. The quantificational evaluation method for storage life evaluation of ammunition was expatiated. The significance of correct determination of ammunition failure criterion was analyzed. The application of natural weathering test and accelerated aging test in quantificational evaluation of ammunition storage life was introduced. The essential of Arrhenius equation used in quantificational evaluation of ammunition storage life was discussed emphatically. The applicable reaction and temperature of Arrhenius equation were illuminated in detail. It was emphasized that the coherence and validity for Arrhenius equation used in quantificational evaluation of ammunition storage life must be proved.

Key words: Arrhenius equation; ammunition; storage life evaluation

弹箭是一种非常特殊的产品,制成以后的绝大部分时间都处于贮存、维护及检修状态,一旦使用便达到寿命终点。贮存寿命是弹箭的重要指标,对其进行科学的定量评估是控制和监督弹箭质量,保障

弹箭服役管理决策科学,实现弹箭长寿命、高可靠、高效费比的关键环节。弹箭贮存寿命是指在规定的条件下能够贮存的期限,在此期限内弹箭的性能和可靠性仍可满足规定的要求^[1]。弹箭在贮存过

收稿日期: 2011-04-15

作者简介: 周堃(1977—),男,重庆人,工程师,主要从事环境试验与观测工作。

程中出现失效的时刻是随机的,因而弹箭贮存寿命是一个随机变量,根据概率论的有关理论,指数分布可以作为其近似分布。

1 弹箭贮存寿命的定量评估

1.1 失效判据

由贮存寿命的定义可知,无论采用何种方法对其进行评估,明确并量化“规定的要求”都是首要前提。“规定的要求”是判断弹箭是否达到寿命终点的依据,即失效判据。以单个弹箭系统为对象,失效判据应针对性能的规定的要求;以批量弹箭为对象,失效判据应针对可靠性的规定的要求。对于整弹,打靶试验是检验其是否满足规定要求的最佳途径。由于经费等条件的限制,大量开展打靶试验是不切实际的。因此需要将整弹性能或可靠性指标分解为有关分系统、零部件、元器件、材料等产品的失效判据,基于此来判断整弹是否失效。各级产品失效判据的量化需要根据整弹性能或可靠性指标进行逐级分解。例如,为确定某型号导弹舵机橡胶密封件的失效判据,首先根据导弹性能指标得到舵机使用要求,再据此得到其橡胶密封件的性能失效判据:4 MPa的初始压差在1 min之内维持在3.8 MPa以上。若以其使用的硅橡胶胶料3S-60为研究对象,还需开展模拟试验,才能确定其失效判据为压缩永久变形率不高于29.93%。失效判据的量化是评估弹箭贮存寿命的前提,是一项非常复杂的工作,其准确性直接决定寿命评估的结果是否科学有效。

1.2 贮存寿命评估

1.2.1 自然环境试验

明确弹箭失效判据后,再掌握弹箭性能和可靠性随时间的变化规律,就可以评估弹箭在达到失效临界值时的贮存寿命。获得弹箭性能和可靠性随时间变化规律的最佳途径是自然环境试验,即将弹箭置于实际贮存环境或与之相似的环境,每隔一段时间检测其性能和可靠性。自然环境试验结果真实可靠,但通常耗时较长。

以橡胶密封材料为例,根据长期实践经验,在老化过程中,其表征密封性能的压缩永久变形率 ε 与

老化时间 t 的关系可用经验公式(1)或公式(2)进行描述^[2]:

$$P = Ae^{-Kt} \tag{1}$$

$$P = Ae^{-Kt^\alpha} \tag{2}$$

式中: P 为可靠度, $P=(1-\varepsilon)$; ε 为老化时间为 t 时的压缩永久变形率; t 为老化时间, d ; K 为性能变化的速率常数, d^{-1} ; A, α 为常数。

为保证橡胶密封材料自然环境试验过程中的性能变化规律与实际贮存过程的一致性,应根据其实际贮存状态设计自然环境试验。如硅橡胶3S-60的实际贮存状态为:表面涂有高低温润滑脂,压缩率为27.34%,处于密闭空间内。设计的自然环境试验为:在圆柱体橡胶试样表面涂抹相应的高低温润滑脂,装进夹具,使其压缩率为28%,放入密封的铝塑包装袋内在库房开展试验。根据硅橡胶3S-60为期2 a的自然环境试验数据,可得到式(3):

$$P = 1.094 5e^{-0.209 4t^{0.57}} \tag{3}$$

采用最小二乘法计算式(3)的相关系数 r 为0.94。已知自由度为8,置信度为99%时,查表得 r_α 值为0.765,显然 $r > r_\alpha$,式(3)成立,说明可以采用经验公式(2)描述硅橡胶3S-60密封性能随时间的变化规律。若通过为期2 a的自然环境试验得到的式(3)能够描述硅橡胶3S-60密封性能10 a或更长时间内的变化规律,则直接可以采用式(3)及失效临界值对其贮存寿命进行定量评估。根据实践经验,橡胶等高分子材料在自然环境试验过程中,前期性能变化较快,用2 a的自然环境试验结果推测10 a后橡胶密封性能的变化是不准确的。

美国曾对第一代和第二代民兵导弹的发动机实施过全面老化监测计划,评估推进剂的贮存性能,确定破坏模式,预估发动机的寿命。最终得出结论:通过自然环境试验评估弹箭贮存寿命,基于未来的变化速率与现时的变化速率一样,只能提前2 a进行预报^[3]。为更快得出弹箭贮存寿命评估结果,满足工程实际的需要,可以采用实验室加速老化试验。

1.2.2 实验室加速老化试验

实验室加速老化试验的试验条件人工可控,能够通过提高样品经受的环境条件量值来加速其老化,快速得到试验结果,但无法真实反映实际环境中各种环境条件综合作用的长期累积效应。通过实验室加速老化试验得到加速试验条件下弹箭性能和可

靠性随时间的变化规律,据此推演出贮存环境条件下弹箭性能和可靠性随时间的变化规律,才能评估弹箭贮存寿命。这种推演的本质是通过试样在加速条件下的老化速率求出试样在贮存条件下的老化速率,需要运用化学动力学理论。

以橡胶密封材料为例,根据实验室加速老化试验数据,可以运用式(1)或式(2)得到各种加速试验条件下性能变化的速率常数 K_a 。通常情况下,弹箭贮存过程中橡胶密封材料的老化主要受温度影响,因此可以运用描述温度对反应速率影响的式(4),求出贮存条件下的反应速率常数 K_s ,再将 K_s 代入式(1)或式(2),就得到了贮存条件下,橡胶密封性能随时间的变化关系,根据失效判据就可以对其贮存寿命进行定量评估:

$$K = Ae^{-E/(RT)} \quad (4)$$

式中: T 为热力学温度,K; E 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; Z 为频率因子, d^{-1} ; R 为气体常数, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

2 阿伦尼乌斯公式及其应用

2.1 阿伦尼乌斯公式

温度可以影响反应速率,有近似规律:温度每升高10 K,反应速率大约增加2~4倍^[4]。这条规律称为范霍夫近似规则。1889年,阿伦尼乌斯在前人工作的基础上结合自己的实验得出了经验公式(4),即著名的化学反应速率指数定律^[5]。式(4)最初是从气相反应中总结出来的,后来发现对液相中的反应也同样适用,它反映了化学反应速率与温度的变化关系。

2.2 阿伦尼乌斯公式的应用

2.2.1 适用的反应

长期实践证明该公式适用范围广,不仅适用于气相反应,而且适用于液相反应和大部分复项催化反应,但并不是所有的反应都符合阿伦尼乌斯公式。在弹箭贮存寿命定量评估中应用该公式之前,需进行严谨的分析。

以橡胶密封材料为例,在贮存条件下主要发生热氧老化,橡胶的热氧老化历程是由热引发生成自由基,然后发生氧化反应。在橡胶老化的链反应过程中,降解与交联反应同时进行,物理机械性能随着

内部结构的变化显著下降,尤其是在阻化剂全部耗尽时,性能会发生急剧下降。大部分橡胶材料老化速率随温度的变化规律可以用阿伦尼乌斯公式进行描述,但是对于某些易水解的橡胶,例如硅橡胶、聚氨酯、丙烯酸酯和氯醇橡胶等,在贮存过程中与空气接触,则不能采用阿伦尼乌斯公式描述其老化速率随温度的变化规律。原因是水能破坏可水解的基团(如酸、酯和腈基等),还能溶解水溶性的物质和分离电解质,导致水分吸附并渗透到橡胶内层,使橡胶逐渐膨胀,因结构遭到破坏而导致性能下降。

2.2.2 适用温度

由阿伦尼乌斯公式可知,在一定温度下,反应速率常数 K 由 Z 和 E 决定。由于活化能 E 是阿伦尼乌斯公式的指数项,对反应速率常数影响极大。例如常温条件下,活化能每改变5.7 kJ/mol,反应速率常数将变化1个数量级^[6]。在阿伦尼乌斯公式中,把活化能 E 看作是温度无关的常数,这在一定的温度范围内与实验结果是相符的,但是如果实验温度范围较宽或对于较复杂的反应,阿伦尼乌斯公式不能与实验结果相符,这说明活化能与温度有关。因此采用实验室加速老化试验预估弹箭贮存寿命时,须选用合理的加速老化温度。

以橡胶密封材料为例,为合理确定加速老化试验温度,确保实验室加速热老化试验的机理与实际贮存过程一致,试验前应开展橡胶密封件材料的热分析。图1和图2是采用美国TA公司SDT同步热分析仪分别对某种硅橡胶和某种丁腈橡胶进行热重分析的结果。由图1可知,硅橡胶的分解温度在500℃左右,质量在200℃左右出现明显下降趋势,表明某些成分出现分解,其加速热老化试验的最高温度不应超过200℃。由图2可知,丁腈橡胶的分解温度在300℃左右,质量在100℃左右出现明显下降趋势,表明某些成分出现分解,其加速热老化试验的最高温度不应超过100℃。此后根据2种橡胶的探索性试验,确定该硅橡胶的最高加速老化试验温度为150℃,该丁腈橡胶的最高加速老化试验温度为85℃。

2.2.3 应用实例

以某型号导弹舵机硅橡胶密封件为例,其在贮存过程中处于干燥密闭空间内,橡胶材料老化主要受温度的影响,可以采用阿伦尼乌斯公式描述其老

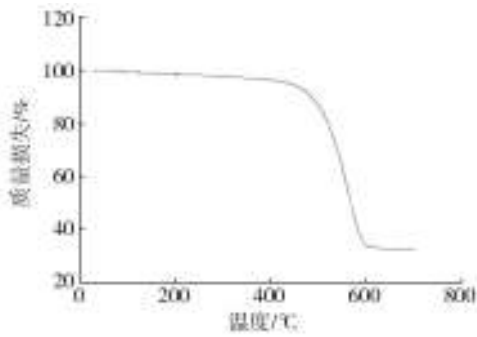


图1 硅橡胶热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetry curve of silicone-rubber

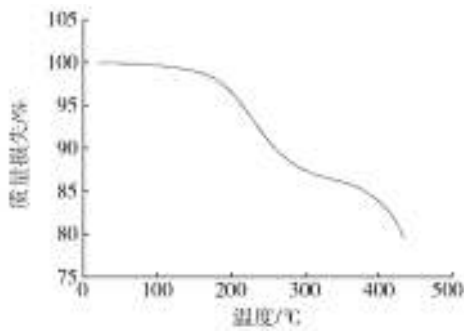


图2 丁腈橡胶热重曲线

Fig. 2 Thermogravimetry curve of nitrilebutadiene-rubber

化速率随温度的变化规律。根据热分析及探索性试验的结果确定实验室加速老化试验温度为383, 393, 403, 413, 423 K。根据5个温度下硅橡胶密封材料压缩永久变形率的检测数据及式(2), 可以拟合得到5个温度下的性能变化速率常数*K*, 见表1。

表1 硅橡胶加速老化试验数据处理结果

Table 1 The data processing results of silicone-rubber accelerated aging tests

热力学温度/K	<i>K</i>	拟合方程
383	0.034 4	$P = 0.957e^{-0.034 4t^{0.57}}$
393	0.050 4	$P = 0.973e^{-0.050 4t^{0.57}}$
403	0.069 4	$P = 0.972e^{-0.069 4t^{0.57}}$
413	0.096 6	$P = 0.957e^{-0.096 6t^{0.57}}$
423	0.105 0	$P = 0.942e^{-0.105t^{0.57}}$

根据5个温度下的*K*值及式(4), 可以得到贮存温度为298 K的条件下, 硅橡胶密封性能变化速率常数*K*的估计值为0.002 69, 从而得到表征硅橡胶密封性能随时间变化的式(5)。根据试验确定硅橡胶密封件压缩永久变形率, 其失效临界值为29.93%, 代入

式(5)可以得出结论: 置信度为95%、在298 K贮存时, 硅橡胶密封件贮存寿命预估值为11.6 a。

$$P = 0.960 2e^{-0.002 69t^{0.57}} \quad (5)$$

2.3 阿伦尼乌斯公式应用后的验证

2.3.1 一致性

使用阿伦尼乌斯公式的首要前提是不同的温度下发生的反应是一致的, 因此在弹箭贮存寿命定量评估中应用该公式, 必须保证样品在实验室加速老化试验中发生的反应与自然环境试验是一致的。显然, 开展自然环境试验, 明确样品的反应类型和反应机理, 对实验室加速老化试验与自然环境试验的一致性进行验证后, 才能采用阿伦尼乌斯公式对其贮存寿命进行定量评估。

2.3.2 有效性

弹箭实际贮存过程中, 各种材料工艺、元器件、零部件、分系统等的腐蚀老化是非常复杂的过程, 通常是多种化学反应和物理反应综合作用的结果。采用阿伦尼乌斯公式描述温度对这种复杂过程反应速率的影响, 必须保证某一化学反应是决定试验样品腐蚀老化的关键因素。如果几个反应共同决定试验样品的腐蚀老化速率, 则阿伦尼乌斯公式是无效的。

3 结语

科学地确定弹箭材料、工艺、元器件、零部件、分系统、整弹的失效判据, 是开展弹箭贮存寿命定量评估的基础。自然环境试验是确定弹箭产品贮存过程中性能随时间变化规律的最佳手段, 是采用实验室加速老化试验快速评估弹箭贮存寿命的前提。通过实验室加速老化试验快速评估弹箭贮存寿命, 本质是通过试样在加速条件下的腐蚀老化速率求出试样在贮存条件下的腐蚀老化速率, 需要运用阿伦尼乌斯公式。应用阿伦尼乌斯公式定量评估弹箭贮存寿命, 必须针对适用的化学反应, 在适用的温度下开展实验室加速老化试验, 并需检验加速条件下腐蚀老化反应与贮存条件下腐蚀老化反应的一致性, 以及应用阿伦尼乌斯公式的有效性。

(下转第81页)

除 GB/T 1771—2007 中规定沉降液氯化钠浓度的允差从配制的盐溶液的 $\pm 5 \text{ g/L}$ 放宽到 $\pm 10 \text{ g/L}$ 外,各标准中对沉降液的 pH 值和氯化钠浓度的要求与配制的盐溶液相同。

对沉降液的沉降量、pH 值、氯化钠浓度或密度测定是盐雾试验过程控制的一个重要环节,特别是试验周期较长时,及时发现氯化钠溶液的不符合性,并及时更换符合要求的氯化钠溶液,是确保盐雾试验结果正确的前提。

可将多个收集器收集的沉降液合并后测定沉降液的 pH 值和氯化钠浓度。沉降液的 pH 值可用精密 pH 试纸或酸度计测定。氯化钠浓度可用盐含量测定仪(如钠离子型选择性玻璃电极)或比色法测定。也可用比重计测定沉降液的质量浓度(或密度), $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时密度为 $1.0255 \sim 1.0400 \text{ g/cm}^3$ 的沉降液的氯化钠浓度符合规定要求^[3,8]。

4 结语

1) 盐雾试验前应明确客户(委托方)要求的试验标准,并正确掌握该标准的要求和操作技能。

2) 盐雾试验是一种实验室环境试验,这类试验不能单一地用试验结果去判断试验过程的正确与否。必须严密地、认真地监督和控制盐雾试验的试

验过程,在某种意义上控制试验过程比试验结果更重要。

3) 不能用不同标准进行的盐雾试验结果进行比较。

参考文献:

- [1] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京:航空工业出版社, 2003:41.
- [2] GJB 150. 11 A—2009, 军用装备实验室环境试验方法 第 11 部分 盐雾试验[S].
- [3] GB/T 10125—1997, 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验[S].
- [4] GJB 150.11—1986, 军用设备环境试验方法 盐雾试验[S].
- [5] GB/T 2423.17—2008, 电工电子产品环境试验 第 2 部分 试验方法 试验 Ka: 盐雾[S].
- [6] GB/T 2423. 18—2008, 电工电子产品环境试验 第 2 部分 试验方法 试验 Ka: 盐雾[S].
- [7] GB/T 1771—2007, 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定 [S].
- [8] ASTM B 117-07, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus[S].
- [9] GB 1266—1986, 氯化钠[S].

(上接第 4 页)

参考文献:

- [1] 周堃. 弹药贮存寿命预测预报技术综述[J]. 装备环境工程, 2005, 2(2): 25—28.
- [2] 周漪. 某弹用硅橡胶密封材料贮存寿命预测[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 65—68.
- [3] 王铮. 固体火箭发动机使用寿命的预估和“延寿”[J]. 固

体火箭技术, 1999, 22(1): 23—29.

- [4] 侯文华. 化学动力学的建立与发展概略[J]. 大学化学, 2007, 22(3): 28—36.
- [5] 姚兰英. 化学动力学的发展与百年诺贝尔化学奖[J]. 近日化学, 2005, 20(1): 59—64.
- [6] 罗渝然. 再谈什么是活化能[J]. 大学化学, 2010, 25(3): 35—42.