

文章编号: 1006-9941(2011)06-0679-05

高聚物粘结炸药老化模型比较分析

张国辉^{1,2}, 韦兴文², 陈捷², 舒远杰², 宋绵新¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 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 621900)

摘要: 概述并分析了 Arrhenius、时间温度叠加原理和神经网络三种高聚物粘结炸药 (PBX) 老化模型的建立方法, 利用上述方法对 HMX 基 PBX 在 45 ~ 75 °C 下老化后的质量变化数据建模并预测寿命。上述三种方法预测该炸药在 20 °C 下质量损失 0.1% 的贮存寿命分别为 390 a、490 a 和 15.2 a。三种方法预测该炸药在 50 °C 和 60 °C 下质量损失 0.2% 所需的时间分别为 1127 d、182 d; 1180 d、196 d; 1375 d、220 d; 表明 Arrhenius 和时温叠加原理建模预测结果彼此吻合较好, 而神经网络模型对低于建模温度时寿命预测可信度较低。

关键词: 物理化学; 高聚物粘结炸药; 贮存寿命; 老化模型

中图分类号: TJ55; TJ410.3; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.018

1 引言

PBX 贮存过程中各种性能会发生变化, 性能的不良变化会影响它的使用或贮存寿命。PBX 的寿命研究是火炸药研究领域中的重点之一, 目前, 评估炸药寿命最常见的方法是加速老化方法^[1-3], 即根据高温试验数据建立合适的老化模型进而对目标温度下炸药寿命进行预测。因此, 老化模型的研究非常重要。老化模型可以预测炸药的老化性能变化规律和寿命, 对推测老化机理有参考价值。一直以来, PBX 老化建模的最常见方法是 Arrhenius 法, 根据 Arrhenius 活化能理论可以有效建立 PBX 老化后性能变化规律的关系式, 并推出寿命和温度的关系。时间温度叠加原理的应用也比较常见, 主要用于推进剂、烟火剂等的力学性能, 美国的拉斯阿拉莫斯国家实验室已将时温叠加原理用于 PBX9501、PBX9502、PBXN-110 等多种高聚物粘结炸药^[4]。神经网络是借助于计算机建立的数学模型, 与传统的 Arrhenius 方法和时温叠加原理相比, 神经网络建模有自己的特点和某些优势, 用神经网络方法建立含能材料的老化模型是具有可行性的^[2,5]。但它在

含能材料老化模型中的应用还比较少, 具体的应用范围和效果还需要更多的探索和验证。

本研究尝试用神经网络对 HMX 基 PBX 老化后的质量变化建模并进行寿命预测, 建模和预测效果与传统方法建模结果对比, 探索神经网络应用于 PBX 老化模型优缺点。

2 常见的老化模型

2.1 Arrhenius 模型

目前应用于 PBX 的最为广泛的一种预估方法是通过提高温度使炸药加速老化, 再利用 Arrhenius 方程外推得到常温下的贮存寿命。Arrhenius 模型的建立基于 Arrhenius 反应速率方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$, 公式中的指前因子 A 和活化能 E_a 两个重要参数为宏观表征量, 在使用温度范围一般视为恒定值, 因此, 反应速率是温度的函数。由 Arrhenius 公式, 假定炸药初始时刻 (t_0) 的某性能为 P_0 , 老化到某一时刻 (t), 性能变为 P_t , 炸药失效, 则有:

$$P_t - P_0 = \int_{t_0}^t dP = \int_{t_0}^t A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt$$

$$= A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (t - t_0) \quad (1)$$

初始时刻 t_0 记为 0, 则:

$$t = \frac{P_t - P_0}{A_0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \log t = \log \frac{P_t - P_0}{A_0} + \frac{E_a}{2.303RT} \quad (2)$$

令 $A = \frac{A_0}{P_t - P_0}$ 则:

收稿日期: 2011-07-19; 修回日期: 2011-10-20

基金项目: 国家自然科学基金中国工程物理研究院联合基金重点项目 (11076002)

作者简介: 张国辉 (1985 -), 男, 在读硕士, 从事含能材料老化模型研究。e-mail: zhangguohui128@163.com

通讯联系人: 舒远杰 (1969 -), 男, 研究员, 从事含能材料理论与实验研究。e-mail: syjfree@sina.com

$$\log t = \frac{E_a}{2.303RT} - \log A \quad (3)$$

式(3)即为恒温条件下寿命与温度的外推关系式^[6]。

由于 Arrhenius 模型基本理论建立在反应速率方程之上,所以,一切以化学变化作为老化主要因素的情况均可用 Arrhenius 模型进行尝试,Arrhenius 模型在橡胶、塑料、含能材料和其它材料老化中的应用已经非常广泛^[7-9]。

2.2 时间温度叠加原理

时间温度叠加原理简称时温叠加原理,基本表达式是 $E(T, t) = E(T_0, t/\alpha_t(T))$ ^[10], 根据 WLF (Williams-Landel-Ferry) 方程, 提出一个只与时间和温度有关的新变量——约化时间 $(t/\alpha(T))$, 把不同温度下材料老化后的性能变化数据叠合成一条主曲线, 进而推测目标温度下性能变化规律, 预测目标温度下的寿命。WLF 方程表达式^[11]为:

$$\log \alpha_t(T) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (4)$$

其中, $\alpha_t(T)$ 为约化因子, C_1 、 C_2 为常数, T 为老化温度, T_0 为参考温度, 一般采用室内温度(20 °C)。

目前, 时温叠加原理在粘弹性材料的力学性能方面的应用比较成功^[10, 12-13]。在一定程度上, 时温叠加原理模型可以和 Arrhenius 模型相互验证。

2.3 人工神经网络

人工神经网络简称神经网络或类神经网络, 是一种模拟生物神经突触连接结构的信息处理系统^[14], 由许多神经元节点通过一定规则连接构成。人工神经网络属于黑箱模型, 可将 n 维输入变量转换成 m 维输出变量, 通过对样本的训练, 来记忆系统的特征, 实现对系统的描述。现已应用于多种规律的预测^[15-16]。

神经网络有多种形式, 如: 感知器神经网络、误差反向传播(BP)神经网络、线性神经网络、径向基神经网络等。它们具有不同的功能, 如感知器用于模式识别, 线性神经网络用于处理线性关系, 一般与其他神经网络联合使用。BP 神经网络是应用最为广泛的一种神经网络, 绝大多数神经网络模型都是采用 BP 神经网络或它的变化形式^[14]。

BP 神经网络有容易陷入局部极小值, 收敛缓慢等缺点, 单纯的 BP 网络应用越来越少, 现在普遍都是与其它算法结合使用, 遗传算法(GA)能有效地解决 BP 网络的几个不足, 故本文在第 4 节采用遗传神经网络(GABP)网络建模

神经网络具有快速并行分布式处理、非线性处理

和自学习自组织功能的特点^[14, 17]。但是, 它仅从数学角度出发, 不考虑老化的化学或物理原因, 对多种因素耦合影响炸药老化、单一的化学或物理理论无法解释或描述的情况建模较好。

3 PBX 热老化试验及数据

为进一步对第 2 节所述三种方法建模效果进行对比, 对神经网络方法在含能材料老化模型中的应用范围和效果进行探索, 进行了 HMX 基 PBX 的加速老化试验。

试验采用恒加应力加速老化试验方法, 试验温度取 45 °C、55 °C、65 °C 及 75 °C 4 个温度点, 油浴烘箱控温, 每个温度下, 分别放置 5 个 $\Phi 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ HMX 基 PBX 药柱, 利用瑞典梅特勒-托利多公司生产的 ATX-50 电子天平定期测试样品的质量变化情况。质量变化情况见表 1。

表 1 HMX 基 PBX 炸药老化过程中的质量变化

Table 1 Change of mass for aged HMX based PBX g

aging time/d	aging temperature/°C			
	45	55	65	75
original	22.5741	22.5764	22.5606	22.5848
15	22.5703	22.5680	22.5372	22.5290
30	22.5695	22.5659	22.5276	22.5006
52	22.5682	22.5634	22.5152	22.4820
100	22.5656	22.5595	22.5062	22.4559
220	22.5605	22.5524	22.4507	22.4142
340	22.5597	22.5491	22.4444	22.4039
430	22.5573	22.5460	22.4402	22.3840
540	22.5559	22.5423	22.4319	22.3648
905	22.5513	22.5367	22.4210	22.3147

一般情况下, 当 PBX 质量损失达到 0.1% 时, 炸药的各种物理和化学性能会发生很大变化。本试验中, 当 HMX 基 PBX 质量损失 0.1% 时, 经其它检测手段验证, 该炸药的密度下降了约 0.2%, 体积增加了约 0.1%, TNT 成分含量也有明显降低。所以综合考虑, 在第 4 节中各模型主要是对 HMX 基 PBX 质量损失 0.1% 时的寿命进行预测。为了对神经网络模型预测效果进行更好地探索, 同时对 50 °C 和 60 °C 下质量损失 0.2% 所需时间也进行了预测。

4 各模型应用讨论

4.1 Arrhenius 模型

由表 1 试验数据的变化趋势, 选择 Arrhenius 对数模型。对质量变化百分率随老化时间变化关系的拟合

结果如图 1 所示,拟合曲线与实验数据吻合情况较好。以质量损失 0.1% 作为寿命终点,不同温度下的寿命如表 2 所示。

由表 2 数据得出, PBX 寿命的对数与温度的倒数关系的外推线,进而得到该炸药的寿命与温度的关系式: $\lg t = \frac{8479}{T} - 23.67$, 如图 2 所示。用该方程推得 20 °C 下质量损失 0.1% 需要 390 a。同样方法, 预测 HMX 基 PBX 在 50 °C 和 60 °C 时质量损失 0.2% 所需时间分别为 1127 d 和 182 d。

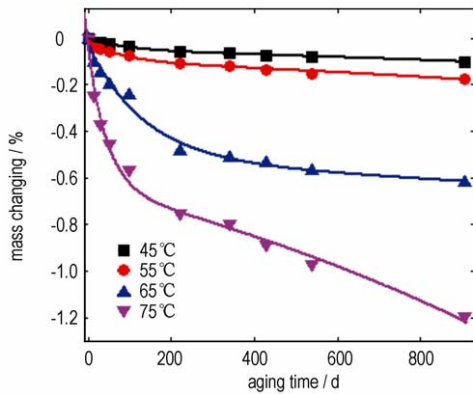


图 1 HMX 基 PBX 质量变化与老化时间的关系
Fig.1 Relationship of mass change vs aging time for HMX based explosives

表 2 HMX 基 PBX 质量损失 0.1% 所需要的时间
Table 2 The lifetime based on the mass loss of 0.1%

temperature/°C	45	55	65	75
time/d	883	176.5	21.5	5

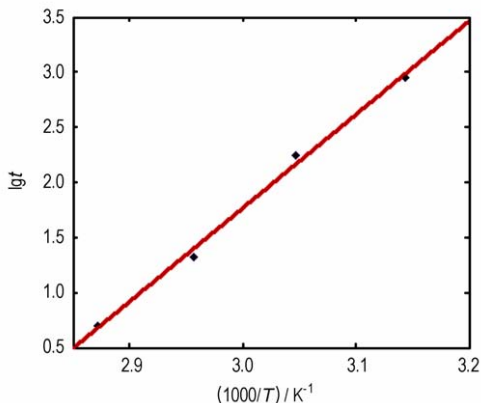


图 2 质量损失为 0.1% 时 $\lg t \sim 1/T$ 的关系
Fig.2 Relationship of $\lg t$ vs $1/T$ with mass loss of 0.1%

4.2 时温叠加原理

由表 1 数据, 用时温叠加原理对 HMX 基 PBX 在

不同温度老化过程中的质量变化曲线叠合, 如图 3 所示, 满足关系式:

$$W = -0.6028e^{4.323 \times 10^{-6} \frac{t}{\alpha_t(T)}} + 0.5733e^{1.12 \times 10^{-4} \frac{t}{\alpha_t(T)}} \quad (5)$$

约化因子与温度的关系如图 4 所示, 满足关系式:

$$\log(\alpha_t(T)) = -\frac{-26.09T + 1180}{T + 265.8} \quad (6)$$

从图 4 可见, 拟合曲线相关性很好。用该方法预测 20 °C 下质量损失 0.1% 需要 490a。预测 50 °C 和 60 °C 时质量损失 0.2% 所需时间分别为 1180 d 和 196 d。

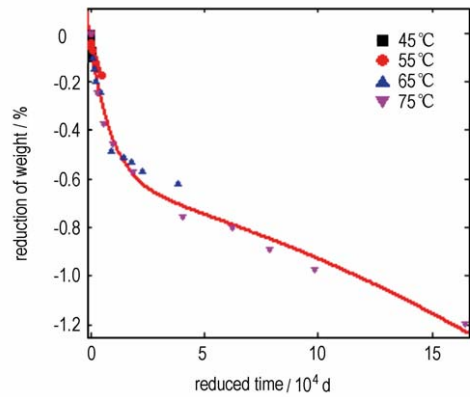


图 3 PBX 质量变化与约化时间的关系
Fig.3 Relationship of mass change vs reduced time for PBX

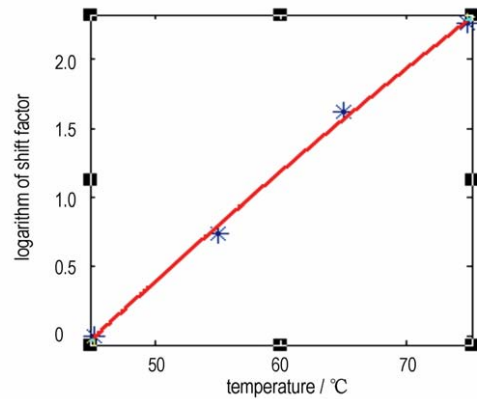


图 4 PBX 约化因子与温度关系
Fig.4 Relationship of shift factor vs temperature for PBX

4.3 神经网络模型

由表 1 数据, 用 GABP 网络建模。模型以时间和温度两个变量作为影响因素, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 实际数据与模型曲面整体上吻合较好, 预测 20 °C 时炸药损失 0.1% 需要 15.2 a, 与两种传统模型的预测结果相差很大。20 °C 到 40 °C 区间, 模型预测的质量变化出现大于 0 的情况 (如图 6 所示), 与试验数据中 HMX 基 PBX 的质量随着时间的延长持续下降的规律相悖, 可以看出, 高温数据训练的

神经网络对低温的预测效果不好。用该模型预测 50 °C 和 60 °C 时质量损失 0.2% 所需要的时间分别是 1375 d 和 220 d, 这与 Arrhenius 和时温叠加原理两种方法的预测值接近, 可以说明神经网络对建模温度范围以内的区域预测可信度好。

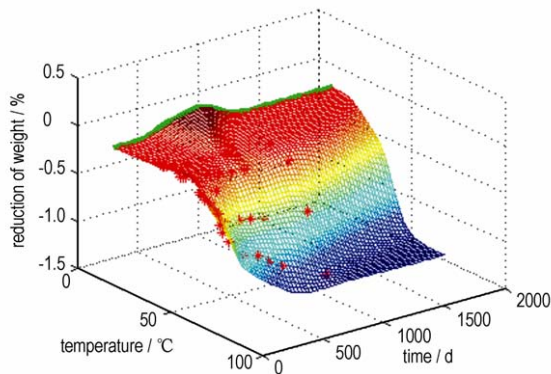


图 5 质量变化随温度和时间关系

Fig. 5 Relationship of mass change vs time and temperature

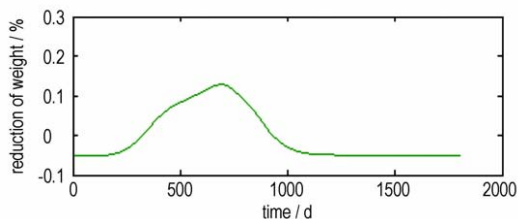


图 6 20 °C 下的质量变化与时间的关系

Fig. 6 Relationship of mass changing vs time at 20 °C

分析上述问题的原因, 可能是神经网络的训练过程用的是纯粹的数学方法, 建模过程中没有考虑到化学或物理变化对数据的影响。而实际情况是这方面的影响不容忽视, 高温与低温性能变化机理是不同的, 性能改变的速率也不同, 神经网络模型要考虑到性能变化的影响机理, 才能更准确地对寿命或性能进行预测。

5 结论

(1) Arrhenius 方法和时温叠加原理建模吻合情况较好, 预测的 HMX 基 PBX 在 20 °C 下质量损失 0.1% 的贮存寿命分别为 390a 和 490a, 相差较小。

(2) 神经网络模型对建模温度范围以内的区域预测的值较准确, 对低于建模温度时的寿命进行外推所得预测值, 可信度低。

参考文献:

- [1] 舒远杰. 高能硝酸炸药的热分解[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
[2] 吕延龙, 曹营军, 田春雷. 用神经网络技术预测库存发射药安全寿

命的可行性[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 68-73.

Lü Yan-long, CAO Ying-jun, TIAN Chun-lei. Prediction of safe life of propellant by artificial neural networks[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 68-73.

- [3] Ding Samuel. Polymer durability estimates based on apparent activation energies for thermal oxidative degradation[J]. *Thermo-chimica Acta*, 2001, 367-368: 107-112.
- [4] Thompson Darla, Racci Deluca. Temperature superposition applied to PBX mechanical properties[C]//17th Biennial International Conference of the APS Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Chicago, Illinois. 2011, 6.
- [5] 莫文宾, 李进贤. 基于遗传神经网络的 NEPE 推进剂寿命预估[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 58-61.
MO Wen-bin, LI Jin-xian. Life prediction of NEPE propellant base on GA-BP neural network[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(5): 58-61.
- [6] 高大元, 何碧, 何松伟, 等. Arrhenius 方法的局限性讨论[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 132-135.
GAO Da-yuan, HE Bi, HE Song-wei, et al. Discussion on limitations of the Arrhenius methodology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 132-135.
- [7] José Luis de la Fuente. Dynamic mechanical study on the thermal aging of a hydroxyl-terminated polybutadiene-based energetic composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87: 2397-2405.
- [8] Carvalho L M, Guéga P, Cheradame H, et al. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSiLi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 401-409.
- [9] Kenneth T Gillen, Jonathan Wise, Roger L Clough. A test of the Arrhenius extrapolation assumption for a nitrile rubber [R]. SAND 94-2035. 1994.
- [10] 杨国满, 胡晓棉. 时间温度效应与塑料粘结炸药的力学性能[J]. 火炸药学报, 2004, 27(1): 5-8.
YANG Guo-man, HU Xiao-mian. The time-temperature shift factors and the mechanical properties of explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(1): 5-8.
- [11] 周光泉, 刘孝敏. 粘弹性理论[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1996.
- [12] Hoffman D M. Dynamic mechanical signatures of a polyester-urethane and plastic-bonded explosives based on this polymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83: 1009-1024.
- [13] Williamson D M, Siviour C R. Temperature-time response of a polymer bonded explosive in compression (EDC37) [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41, 085404.
- [14] 傅荟璇, 赵红. MATLAB 神经网络应用设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [15] HOU Zhe-zhe, DU Yan-liang. Application of artificial neural network based on GA-BP algorithm to predicting mechanical properties of TC4 [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 146-147: 1698-1701.
- [16] Mohammad Hossein Keshavarz, Mohammad Jaafari. Investigation of the various structure parameters for predicting impact sensitivity of energetic molecules via artificial neural network [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 3(31): 216-224.
- [17] Pan Xuhua. Principle and application of artificial neural network [C]// International Symposium on Test Automation and Instrumentation, Beijing China, 2006: 1280-1283.

Comparison of Aging Models of Polymer Bonded Explosives

ZHANG Guo-hui^{1,2}, WEI Xing-wen², CHEN Jie², SHU Yuan-jie², SONG Mian-xin¹

(1. Materials Science and Engineering College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Three aging models, including Arrhenius, time-temperature superposition principle and neural network were used to comparatively study the aged HMX based PBX. And the lifetime was predicted when this explosives lost 0.1% of their total mass at 20 °C and when the lost 0.2% of the total mass at 50 °C and 60 °C. Results show that the lifetime predicted from Arrhenius, time-temperature superposition principle, neural network are 390 years, 490 years and 15.2 years and 1127 d, 1180 d, 1375 d; and 182 d, 196 d, 220 d, respectively. It is stated that the results calculated by Arrhenius is agreed with that by Time-temperature superposition principle, and the neural network model is not an available when below the modeling temperature.

Key words: physical chemistry; polymer bonded explosive; storage lifetime; aging model

CLC number: TJ55; TJ410.3; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.018



化工材料研究所承办第三届中俄青年学术研讨会行

由中物院国际合作交流部、俄罗斯国家原子能集团公司国际合作局主办,化工材料研究所承办的第三届中俄青年学术研讨会于2011年11月16日-17日在科学城九龙宾馆多功能厅隆重举行。俄罗斯国家原子能集团公司代表团11位代表及来自中物院流体物理研究所、化工材料研究所、总体工程研究所、激光聚变中心的科技人员百余人参加了会议。化工材料研究所科技委副主任舒远杰主持了会议。

化工材料研究所科技委副主任李敬明在会议开幕式上代表承办方致词,他首先代表化工材料研究所对远道而来的俄罗斯原子能集团公司的11位外宾和专家表示热烈的欢迎,希望双方以这个研讨会为契机,推动中俄双方青年科技人员加深了解,将老一辈的友谊在青年人中继续延续和深化,进一步推动双方的合作向更深更广的领域发展。俄罗斯国家原子能集团公司国际合作局尤利·尤利耶维奇·米尼先生代表俄方致辞,他感谢主办方提供这样一个互益互动的交流平台,召开中俄青年研讨会对双方加深了解,共谋发展有着重要的促进作用。俄罗斯国家原子能集团公司愿意在各个科研领域与中物院开展多层次的合作与交流。

本次研讨会主题为“材料学-新型与先进材料”。历时一天半的研讨会上,34位论文作者参加了大会交流,其中中方24篇报告,俄方10篇报告,报告内容主要围绕金属材料及性能研究和非金属功能材料,双方从不同角度展示了在材料学研究领域取得的最新研究成果和科学见解,研讨会气氛活跃,提问和讨论积极。通过一天半的论文交流,双方参会人员加深了相互了解,促进了友谊,为将来在各个科研领域开展合作奠定了良好的基础。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 曾俊伟 供稿)

