

文章编号:1006-9941(2022)08-0853-08

复合固体推进剂高温加速试验理论与方法(1)——Arrhenius方程的适用性

池旭辉,彭松,赵程远,杨根,张峰涛,曹蓉

(航天化学动力技术重点实验室,湖北航天化学技术研究所,湖北襄阳441003)

摘要: 国内外普遍采用高温加速试验方法,以Arrhenius方程作为动力学模型评估聚合物材料包括复合固体推进剂的老化性能和贮存寿命。近年来,Arrhenius方程在复合固体推进剂老化和寿命评估的适用性受到一些质疑。为探讨Arrhenius方程的适用性问题,本文综述了Arrhenius方程在国内外固体推进剂贮存老化评估中的应用情况,从理论源头梳理了Arrhenius方程的形成过程和相关参数物理意义,指出了目前在Arrhenius方程理论认识和应用上的误区。理论分析表明,在Arrhenius方程形式下,频率因子和活化能两个参数之一是温度的函数;对于固体推进剂,现行标准允许的加速试验温度范围内活化能可视为定值。应用Arrhenius方程应符合下述条件:1)研究所涉及的温度范围内老化机理可视为一致;2)各加速试验温度下,老化程度相当;3)参数 k 应符合速率常数的物理意义。性能随时间变化的数学模型中参数 k 不符合速率常数定义,使用应慎重,推荐使用性能对数模型替代。

关键词: 复合固体推进剂;高温加速试验;老化动力学;Arrhenius方程;速率常数;活化能

中图分类号:TJ5;V512

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022115

0 引言

复合固体推进剂是固体火箭发动机的动力源。固体推进剂药柱在发动机工作期间要保持结构完整,对固体推进剂力学性能具有严苛要求。从配方组成上看,复合固体推进剂是一种颗粒填充的交联聚合物材料,贮存期间容易老化。老化一般会引起复合固体推进剂力学性能或其他重要性能下降,严重时导致发动机失效。因此,在发动机设计之初,就要求对复合固体推进剂的老化性能进行定量的评价,预知力学性能或其他性能的老化规律,预估其寿命终点,在失效前作出合适的应对措施,以确保武器使用的安全性和可靠性。

贮存老化贯穿固体火箭发动机整个寿命周期,是非常漫长的过程,国内外通常采用高温加速试验评估

复合固体推进剂的老化性能和贮存寿命。基于高温加速试验的预估方法本质上是一种数据外推方法,外推结果的准确性严重依赖于所选用的老化动力学模型。目前复合固体推进剂老化评估广泛使用的模型是Arrhenius方程。但是近年来,一些研究者^[1-5]对Arrhenius方程的适用性陆续提出了疑问并尝试对该模型进行修正。我们在编写国军标《复合固体推进剂高温加速老化试验方法》(GJB10021-2021)^[6]过程中,对方法相关的源流和理论基础进行了较系统的梳理,本文针对Arrhenius方程在固体推进剂老化性能评估中的应用问题,介绍了该方程的应用现状,从理论源头分析了该方程的应用条件,指出了典型应用问题出现的原因及其解决途径,期望能进一步澄清Arrhenius方程的适用性问题的物理本源,增进行业共识。

1 Arrhenius方程在固体推进剂贮存老化评估中的应用情况

1.1 国内应用情况

我国各类相关的温度单应力加速老化性能评估标准如表1^[6-16]。表1中,只有火药安全贮存寿命试验以

收稿日期:2022-04-30;修回日期:2022-05-29

网络出版日期:2022-07-12

作者简介:池旭辉(1973-),男,研究员,主要从事复合固体推进剂贮存性能与力学性能研究。e-mail:chixh@126.com

通信联系人:池旭辉(1973-),男,研究员,主要从事复合固体推进剂贮存性能与力学性能研究。e-mail:chixh@126.com

引用本文:池旭辉,彭松,赵程远,等.复合固体推进剂高温加速试验理论与方法(1)——Arrhenius方程的适用性[J].含能材料,2022,30(8):853-860.

CHI Xu-hui, PENG Song, ZHAO Cheng-yuan, et al. Theories and Methodology of High Temperature Accelerated Test for Composite Solid Propellants (I): The Applicability of Arrhenius Equation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8):853-860.

表1 复合固体推进剂及高分子材料相关高温加速试验标准所采用的老化力学方程

Table 1 The kinetic equations applied in acceleration aging test domestic standards for composite solid propellants and polymer materials

No.	standard number	standard name	scope of application	kinetic equation
1	GJB10021-2021 ^[6]	Accelerated aging test method for composite solid propellants	composite solid propellant	Arrhenius
2	QJ2328 ^[7-8]	Test method for temperature accelerated aging of composite solid propellant	composite solid propellant	Arrhenius
3	GJB770B. 506.1-2005 ^[9]	Test method of propellant-Prediction of safe storage life-Temperature accelerated aging method	gun propellant & DB propellant	Berthelot
4	GJB736.8-90 ^[10]	Initiating explosive device method of the test at 71 °C	initiating explosive device with known acceleration factor	Modified Arrhenius (Berthelot)
5	GJB736.13-91 ^[11]	Method of initiating explosive device test-Accelerated life test-Method of constant temperature stress	initiating explosive device	Arrhenius
6	GJB92-86 ^[12]	Rubber, vulcanized-Directives for determination of storage characteristics using accelerated ageing or test air-oven method	vulcanized rubber	Arrhenius
7	GB/T 20028-2005 ^[13]	Rubber, vulcanized or thermoplastic-Estimation of life-time and maximum temperature of use from an Arrhenius plot	vulcanized rubber & thermoplastic rubber	Arrhenius
8	GB/T 11026.1-2006 ^[14]	Electrical insulating materials-Properties of thermal endurance-Part 1: Ageing procedures and evaluation of test results	electrical insulating material	Arrhenius
9	JB/T 1544-99 ^[15]	Rapid heat aging test for electrical insulation impregnated paint and varnished cloth-Thermogravimetric spot-slope method	electric insulating coating & cloth	Arrhenius
10	GB/T 2689.1-81 ^[16]	Methods for constant stress and accelerated life test-Part 1: General principle	electronic component	Arrhenius

及火工品 71 °C 试验^[9-10]采用相对保守的 Berthelot 方程^[9],其他标准均采用 Arrhenius 方程^[10]。需要说明的是,GB/T2689.1-81《恒定应力寿命试验和加速寿命试验方法总则》^[15]要求:以温度为加速应力时应力水平间隔为绝对温度倒数等间隔。这是预先假定了绝对温度倒数与速率常数的函数是线性关系,即遵循 Arrhenius 方程。Arrhenius 方程对数形式如下^[6]:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中, k 为速率常数; Z 为频率因子; E_a 为活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为反应温度, K 。

可见,应用 Arrhenius 方程评估复合固体推进剂及高分子材料的老化性能得到国内业界广泛接受。

1.2 国外应用情况

20 世纪 60 年代开始,美国固体推进剂工业界和军方开始对固体推进剂贮存性能进行系统研究。Thiokol 公司的 Layton 和 Christiansen 等^[17-22]根据 HTPB 推进剂的贮存失效规律,认为老化引起推进剂

基体化学结构变化是决定 HTPB 推进剂贮存寿命的主要因素,提出通过高温加速老化预测长期贮存力学性能的技术途径,建立了以 Arrhenius 方程为老化动力学模型的贮存寿命预估方法。但是 20 世纪 80 年代之后,美国军方开始对高温加速方法有疑虑,认为该方法不能正确预测固体推进剂性能的长期变化规律^[23]。关于其原因,我们在后面章节中探讨。

前苏联和独联体国家一直使用以 Arrhenius 方程为基础的高温加速贮存寿命预估方法。其特点之一是,严格按照 Arrhenius 方程对固体发动机相关材料开展系统的试验研究,分别确定了其老化活化能分布范围^[24](表 2)。对于固体推进剂,前苏联根据其老化特性分为 3 类,见表 3^[24]。

高分子材料高温加速老化的国际标准也普遍采用 Arrhenius 方程,如表 1 中 GB/T 20028-2005 等同采用的国际标准 ISO11346-1997^[25]、GB/T 11026-2006 技术内容等同采用的国际标准 IEC60216-1-2001^[26]。

可见,固体推进剂老化性能研究方面,国际上除美

表2 固体火箭发动机材料的老化活化能范围^[24]Table 2 Aging activation energy of different materials used in solid rocket motors^[24]

material name	aging-sensitive parameter	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gum, sealant	physical property	50-63
insulation	tensile strength or elongation	67-100
liner	Gas generation	29-42
organic case	fracture strength	63-84
Solid propellant	-	96-142

表3 前苏联对固体推进剂的分类及其老化活化能范围^[24]Table 3 The range of aging activation energy of different types of solid propellant classified by USSR^[24]

type	aging characteristics	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
A	with good chemical stability, their aging-sensitive parameters are mechanical properties (typical one is HTPB propellant)	75-105
B	between A and C	108-142
C	their aging-sensitive parameter is chemical stability (typical one is NEPE propellant)	104-126

国外,行业普遍认同采用 Arrhenius 方程的高温加速预估方法;在 高分子材料的热老化评估方面,Arrhenius 方程被广泛接受。

2 Arrhenius 方程理论来源与物理意义

Arrhenius 方程是瑞典科学家 Arrhenius 根据经验总结的描述反应速率与温度关系的化学动力学公式,其一般形式和微分式分别为:

$$k = Z e^{-\frac{E_c}{RT}}, \quad \frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2)$$

后来人们根据碰撞理论,采用统计力学的方法推导出下式^[27]:

$$k = AT^m e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad (3)$$

式中, E_c 为阈能,是与温度无关的量; m 为不大于 4 的整数或半整数。双分子碰撞时, $m=1/2$ 。式(3)中 AT^m 称为频率因子,其物理意义是单位时间发生的碰撞次数; $\exp(-E_c/RT)$ 为活化因子,其物理意义是发生有效碰撞(能量大于 E_c)的概率。

对照式(2)和式(3),令 $Z=AT^m$,则式(3)具有 Arrhenius 方程的形式,活化能 $E_a=E_c$,是与温度无关的量。但是频率因子为温度相关量。

另一种处理方法是将式(3)两边取对数后对温度进行微分,有

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_c + mRT}{RT^2} \quad (4)$$

令

$$E_a = E_c + mRT \quad (5)$$

则式(3)也变换为 Arrhenius 方程。此时活化能 E_a 是温度相关量。但频率因子 $Z=A$,为温度无关量。

可见,根据碰撞理论,Arrhenius 方程的频率因子和活化能两个参数中有且仅有一个与温度相关。通行的做法是按照式(5),将活化能定义为温度相关的量,即每摩尔活化分子能量与每摩尔分子的平均能量之差。此时, Z 是与温度无关的常数。

然而,一般情况下 mRT 比 E_c 小得多,可以忽略不计,按照式(5)定义的活化能在实践中普遍都是作为温度无关量处理。以复合固体推进剂为例:据标准 GJB10021^[6],其最高加速试验温度为 80 °C,与参比温度(一般 20~25 °C)的差 ΔT 不超过 60 °C,二者 E_a 的最大差值在 0.25~2.00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。固体推进剂老化活化能通常在 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右或更高(参见表 2),温度的影响可以忽略。

根据上述理论分析可知:1)不宜将 Arrhenius 方程的频率因子和活化能同时作为温度相关参数处理;2)不宜夸大老化活化能的温度依赖性,正常高温加速试验温度范围内,固体推进剂老化活化能可视为定值。

3 Arrhenius 方程应用的条件

3.1 老化机理一致

应用 Arrhenius 方程的前提是研究所涉及的温度范围内老化机理一致。只有在足够小的温度区间内老化机理才能一致。固体推进剂老化是一个复杂的物理、化学过程,老化反应不是简单的基元反应,而是许多化学和物理变化的综合表现。可以假设,在一定的温度区间,老化反应由其中一个基元反应过程主导,即老化机理一致。这个假设,是应用高温加速外推常温老化规律的理论基础。显然,只要温度区间足够小,这个假设总可成立。问题是,只有这个温度区间足够大(不应少于 40 °C),高温外推常温才有“加速”的意义。

实践中若发现 $\ln k-1/T$ 曲线(Arrhenius 图)向上弯曲,首先应考虑是否存在高、低加速温度老化机理不一致的问题。长期以来,研究者^[28-29]观察到多种高分子材料高温加速老化的 Arrhenius 图出现弯曲。Celina^[30]对这类现象进行了回顾与分析,将这类现象归结为两个独立的化学反应的作用结果:低加速温度下,活化能小

的反应过程主导;高加速温度下,活化能大的反应过程主导。通过两个温度段老化速率数据,可求得转折温度。Celina总结了两种典型的双老化反应过程材料的高、低温活化能与转折温度如表4^[30]。

表4 几种高分子材料的双反应老化活化能及其转折温度^[30]

Table 4 Two-reaction aging activation energy and the cross-over temperature of several polymer materials^[30]

name	E_a at high temperature zone / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_a at low temperature zone / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	turning temperature / $^{\circ}\text{C}$
PU rubber	110-125	60-70	55-65
EPDM rubber	127	78	123
butyl rubber	100	60	55
polypropylene	107-156	36-49	82-85

由表1可见只有在不高于转折温度下开展加速老化,才能较准确地外推到常温。研究经验表明,加速温度范围过大时,固体推进剂也存在Arrhenius图弯曲现象和老化转折温度。现行国内固体推进剂老化试验标准充分考虑了老化机理一致性问题,规定了加速老化温度范围,一般可确保不出现转折温度,即老化机理可视为一致。

3.2 老化程度相当

老化可看作一个封闭系统内的化学反应体系,这个反应体系终将趋于平衡。对于老化反应全程,性能呈现收敛函数曲线变化。一般而言,寿命周期只占整个老化进程初期的一小段(如图1)。

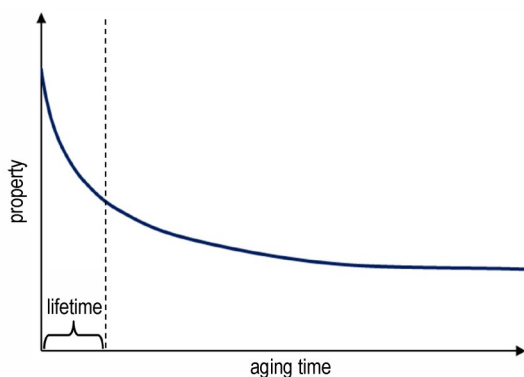


图1 推进剂老化进程与寿命周期的关系

Fig.1 The relationship between aging process and storage life of solid propellants

图1中不同的老化进程,性能变化规律可以用不同的数学模型:在相对全程较短的时间内,可以直线拟合;进程进一步延长,变化过程近似对数曲线。同时不同进程主导老化的基元反应也可能不同。可见,为满

足性能随时间变化规律的一致性,应保证试验截止时各加速温度下老化程度相当。

由于试验进度要求的限制和认识的不足,实践中普遍存在最高加速温度过度老化,最低加速温度老化不足的问题。极端的情况是各加速温度下在同一老化时间截止,这时不同老化温度之间样品最终老化程度相差很大,很可能导致Arrhenius图出现弯曲,数据不遵循Arrhenius方程。

因此,应在老化程度相当的前提下,验证Arrhenius方程符合性。

3.3 速率常数应是时间的系数

性能随时间变化的数学模型决定老化速率常数。这个数学模型选择是老化预估的关键过程之一。为了数据处理方便,通常采用双参数模型,如直线模型和对数模型。Arrhenius方程表达的是反应速率常数与温度的关系。式中 k 是时间的系数,即 k 是有量纲的,量纲包含时间倒数。

显然从理论上,拟合性能与老化时间关系的模型必须是时间系数模型,对时间取对数的模型都是不合适的。事实上,任何对时间进行变换实现线性化的操作都是违反 k 的定义。

典型的时间对数模型如下:

$$P = P_0 - k \log t \quad (6)$$

式中, P 为老化敏感性能参量,是老化时间 t 的函数; P_0 为 P 的初始值($t=0$)。式(6)在QJ2328系列标准中得到推荐,其源头可以追溯到1970年代美国Thiokol公司的Layton和Lockheed公司的Myers等对民兵导弹固体推进剂的系列研究报告“chemical structure aging effects”和相关的推进剂老化研究报告^[17-22],这些报告都采用对时间取对数的方法处理数据。美国在80年代之后发现高温加速预测推进剂性能变化规律严重偏离长贮监测结果,认为高温加速不能正确预测固体推进剂性能的长期变化规律(如图2)^[23]。图2老化性能预测按照时间对数曲线变化,实际监测结果基本呈线性变化。有理由怀疑,美国出现预估结果与实际结果的大幅偏离是采用时间对数模型导致的。

4 时间对数模型在应用上的问题及替代办法

上述分析表明,时间对数模型所得老化速率常数 k 不符合Arrhenius方程中速率常数的定义,应慎重使用。人们可能有疑问,如果不考虑参数物理意义,仅用于唯象的数据拟合使用,应该不会用问题,毕竟已经使

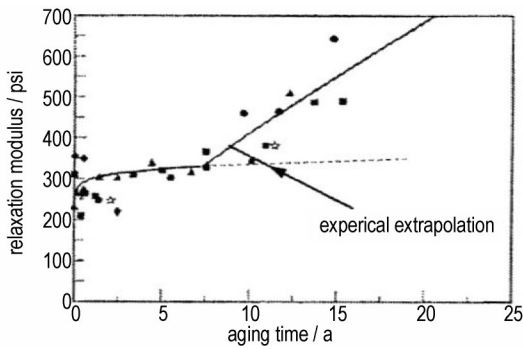


图2 美国固体推进剂老化进程与寿命周期的关系^[23]

Fig.2 The relationship between aging process and storage life of solid propellants made by USA^[23]

用了几十年。下面从工程应用角度,分析使用式(6)可能出现的问题。

据式(6)和式(1),求得贮存寿命 τ 是 E_a 的双重指数函数,即

$$\tau = 10^{((P_0 - P_i)/Z) / \exp(-E_a/RT)} \quad (7)$$

其中 P_i 为性能失效临界值。显然,式(7)右边数值轻微的扰动,将成千上万倍放大到左边的寿命预估值,极易出现不合理的结果。

以QJ2328-92^[8]附录C1数据为例,各老化温度下最大伸长率 ε_m 监测数据如表5。按式(6)拟合表5数据,结果如表6。

表5 某推进剂高温加速单向拉伸 ε_m 测试结果^[8]

Table 5 ε_m of a solid propellant tested by accelerated aging^[8]

t/w	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C
1.4	35.4	35.4	35.4	35.4
3	33.7	33.8	32.5	34.6
4	34.4	37.1	32.2	35.2
6	30.8	34.9	34.1	33.6
8	33.1	32.6	32.0	35.3
10	-	33.3	-	32.4
12	32.4	-	31.5	32.6
14	-	30.1	-	-
16	-	-	33.1	-
18	-	30.6	-	34.4
20	28.0	-	-	-
26	26.4	27.4	31.4	33.0
36	-	30.3	-	32.5

Note: t is Aging time.

按照QJ2328A,以Arrhenius方程拟合表6数据,求得25 °C下, ε_m 的反应速度常数 $k_{25}=0.822$, k_{25} 的80%置信上限 $k^*_{25}=1.269$ 。以 ε_m 下降10%(即 $(P_0 - P_i)/P_0 = 0.10$)作为失效判据,则可求得:

表6 表5数据的时间对数模型拟合结果

Table 6 Fitting results of the values in Table 5 by a logarithmic-time model

parameters	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C
$P_0/\%$	37.32	37.72	34.63	35.71
k	6.524	5.570	2.251	1.965
correlation coefficient	-0.8699	-0.8317	-0.6757	-0.7009
confidence probability	>99	>99	>95	>95

Note: P_0 is Initial value of aging sensitive performance parameters. k is aging rate constant.

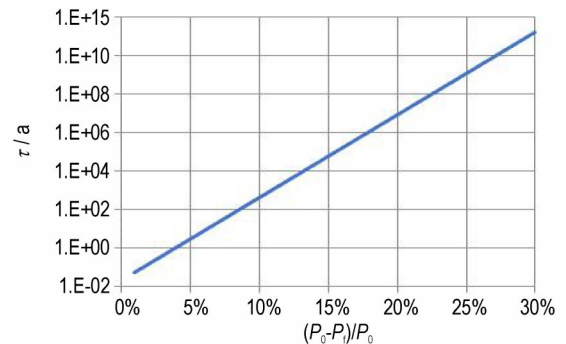
贮存寿命预估值(50%置信概率) $\tau(10\%) = 10^{3.54/0.822} = 20256(w) \approx 390(a)$

贮存寿命置信下限(80%置信概率) $\tau^*(10\%) = 10^{3.54/1.269} = 616(w) \approx 12(a)$

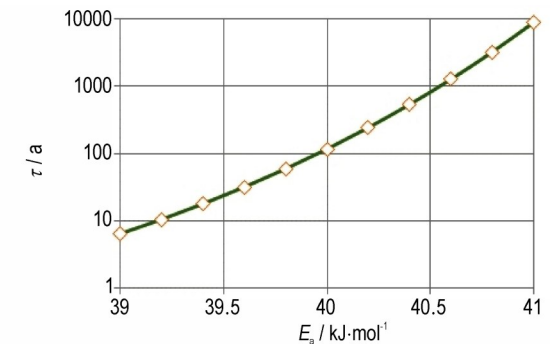
二者差别超过30倍,说明寿命分布非常分散,轻微的随机误差就可能导致预估数据的大幅变化。

进一步分析失效判据 $(P_0 - P_i)/P_0$ 对 τ 的影响。如图3a, $\log \tau$ 与 $(P_0 - P_i)/P_0$ 呈线性关系。 $(P_0 - P_i)/P_0$ 为20%和30%时, $\tau(20\%)$ 和 $\tau(30\%)$ 分别为790万年和1600亿年,这显然违反常识。

老化活化能 E_a 对 τ 的影响如图3b(以 ε_m 下降10%为



a. τ vs $(P_0 - P_i)/P_0$



b. τ vs E_a

图3 模型参数变化对时间对数模型寿命预估值的影响规律

Fig.3 Effects of parameters on predicted lifetime by a logarithmic time model

失效判据)。\$E_a\$与\$\log\tau\$近似线性关系。\$E_a\$增大1 kJ·mol⁻¹, \$\tau\$增大几十倍,也是不能接受的。

图3充分表明,式(6)是不合适的。但是在高温加速寿命预估实践中,经常遇到对数曲线型数据,不能用式(6),如何处理这类数据?事实上,对数曲线型数据一般都可以对性能(纵坐标)数据取对数的方法实现良好的拟合,可称为性能对数模型。性能对数模型如下式:

$$\ln P = \ln P_0 - kt \quad (8)$$

式(8)的\$k\$满足速率常数的定义。此时贮存寿命\$\tau = \ln(P_0/P)/Z/\exp(-E_a/RT)\$。

对表5数据按式(8)拟合,结果如表7。从表7可见,各温度下\$\varepsilon_m\$对数与时间\$t\$的线性相关性置信度均大于95%,满足标准要求。其中70℃的相关性明显优于表6,其他3个温度略低于表6,总体上相关性基本相当。

表7 \$\varepsilon_m\$对数随时间变化的拟合结果

Table 7 Fitting results by a logarithmic \$\varepsilon_m\$ vs time model

\$t/w\$	70℃	60℃	50℃	40℃
\$\ln P_0\$	3.565	3.562	3.515	3.548
\$k\$	0.01106	0.006581	0.002782	0.00202
correlation coefficient	-0.9403	-0.8017	-0.6751	-0.6995
confidence probability	>99	>99	>95	>95

根据表7,容易求得25℃下反应速度常数\$k_{25}=0.000648\$,80%置信概率下的上限\$k_{25}^*=0.000880\$。以\$\varepsilon_m\$下降30%作为失效判据,则可求得:

$$\text{贮存寿命预估值 (50% 置信概率)} \tau_c = (\ln 35.4 - \ln 24.8) / 0.000648 = 549(w) \approx 10.6(a)$$

$$\text{贮存寿命置信下限 (80% 置信概率)} \tau_c^* = (\ln 35.4 - \ln 24.8) / 0.000880 = 404(w) \approx 7.8(a)$$

二者差别在正常范围,预估结果受误差影响较小。

失效判据与老化活化能对贮存寿命预估的影响如图4。图4中\$\tau\$与\$(P_0-P_t)/P_0\$、\$E_a\$呈近似线性关系,在合理的范围内变化。可见性能对数模型是可行的。

5 结论

国内外普遍采用Arrhenius方程处理复合固体推进剂及高分子材料的老化动力学问题。根据统计力学理论,在Arrhenius方程形式下,频率因子和活化能两个参数之一是温度的函数。对于固体推进剂老化,现行标准允许的试验温度范围内活化能可视为定值。

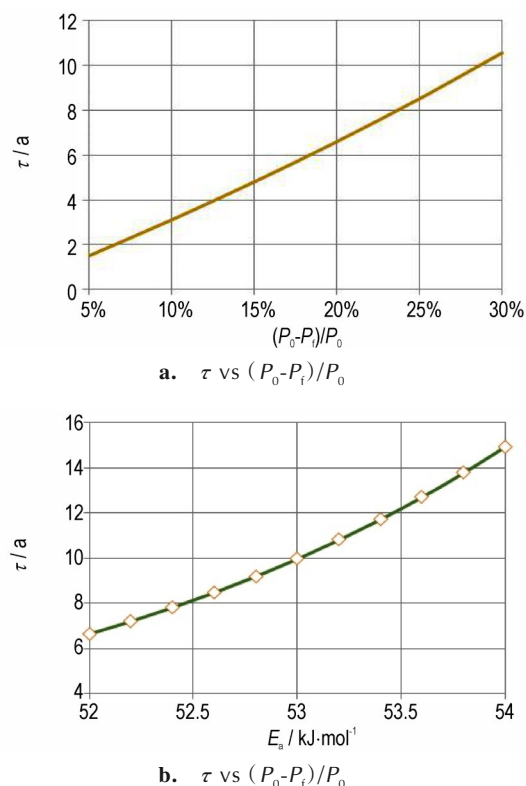


图4 模型参数变化对性能对数模型寿命预估的影响规律

Fig. 4 Effects of parameters on predicted lifetime by a logarithmic performance model

应用Arrhenius方程应符合下述条件:a)研究所涉及的温度范围内老化机理可视为一致;b)各加速试验温度下,老化程度相当;c)参数\$k\$应符合速率常数的物理意义。性能随时间变化的数学模型所得参数\$k\$不符合速率常数定义,使用应慎重,推荐使用性能对数模型替代。

参考文献:

- [1] 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.
ZHANG Hao, LUO Huaide, DU Juan, et al. Linear activation energy method for predicting service life of propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 56-58.
- [2] 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*, 2006, 14(2): 132-135.
- [3] 陈海建,滕克难,李波,等.基于修正Arrhenius方法的SRM药柱储存寿命预估[J].弹箭与制导学报,2011,31(4):232-236.
CHEN Hai-jian, TENG Ke-nan, LI Bo, et al. A research of solid rocket motor grain storage life forecast based on modified Arrhenius method[J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2011, 31(4): 232-236.
- [4] 孙超,严聪,张智勇.修正阿累尼乌斯法预估固体推进剂储存寿

- 命[J]. 现代防御技术, 2013, 41(6): 153-156.
- SUN Chao, YAN Cong, ZHANG Zhi-yong. Solid Rocket Motor Grain Storage Life Forecast Based on Modified Arrhenius Method [J]. *Modern Defence Technology*, 2013, 41 (6) : 153-156.
- [5] 杜永强, 郑坚, 彭威, 等. 基于修正 Arrhenius 活化能方法的 HTPB 推进剂贮存寿命预估[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(1): 81-85.
- DU Yong-qiang, ZHENG Jian, PENG Wei, et al. Storage life prediction of HTPB propellant based on modified Arrhenius activation energy method[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(1): 81-85.
- [6] 池旭辉, 彭松, 赵程远, 等. GJB10021-2021, 复合固体推进剂加速老化试验方法[S]. 北京: 2021.
- CHI Xu-hui, PENG Song, ZHAO Cheng-yuan, et al. GJB10021-2021, Accelerated aging test method for composite solid propellants[S]. Beijing: 2021.
- [7] 王鸿范, 张光中. QJ2328-92, 复合固体推进剂贮存老化试验方法[S]. 北京: 1992.
- WANG Hong-fan, ZHANG Guang-zhong. QJ2328-92, Test method for storage aging of composite solid propellants [S]. Beijing: 1992.
- [8] 李彦丽, 赵海泉, 杜秋丽. QJ2328A-2005, 复合固体推进剂高温加速老化试验方法[S]. 北京: 2005.
- LI Yan-li, ZHAO Hai-quan, DU Qiu-li. QJ2328A-2005, Test method for temperature accelerated aging of composite solid propellants[S]. Beijing: 2005.
- [9] 梁燕军, 庞晓萍, 何国书, 等. GJB770B.506.1-2005, 火药试验方法 预估安全贮存寿命 热加速老化法[S]. 北京: 2005.
- LIANG Yan-jun, PANG Xiao-ping, HE Guo-shu, et al. GJB770B.506.1-2005, Test method of propellant - Prediction of safe storage life-Temperature accelerated aging method [S]. Beijing: 2005.
- [10] 李劲松. GJB736.8-90, 火工品试验方法 加速寿命试验 71 °C 试验法[S]. 北京: 1990.
- LI Jing-song. GJB736.8-1990, Initiating explosive device method of the test at 71 °C[S]. Beijing: 1990.
- [11] 孙天惠. GJB736.3-91, 火工品试验方法 加速寿命试验 恒定温度应力试验法[S]. 北京: 1990.
- SUN Tian-hui. GJB736.13-91, Method of initiating explosive device test-Accelerated life test-Method of constant temperature stress[S]. Beijing: 1991.
- [12] 舒静如, 刘惠春, 张元宁. GJB92-86, 火热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则[S]. 北京: 1986.
- SHU Jing-ru, LIU Hui-chun, ZHANG Yuan-ning. GJB92-86, Rubber, vulcanized-Directives for determination of storage characteristics using accelerated ageing or test air-oven method[S]. Beijing: 1986.
- [13] 谢宇芳, 冯志新, 郑云中, 等. GB/T20028-2005, 硫化橡胶或热塑性橡胶 应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度[S]. 北京: 1986.
- XIE Yu-fang, FENG Zhi-xin, ZHENG Yun-zhong, et al. GB/T20028-2005, Rubber, vulcanized or thermoplastic-Estimation of life-time and maximum temperature of use from an Arrhenius plot[S]. Beijing: 2005.
- [14] 于龙英, 王先锋. GB/T11026.1-2006, 电气绝缘材料耐热性 第1部分: 老化程序和试验结果的评定[S]. 北京: 2006.
- YU Long-ying, WANG Xian-feng. GB/T11026-2006, Electrical insulating materials-Properties of thermal endurance- Part 1: Ageing procedures and evaluation of test results [S]. Beijing: 2006.
- [15] 白易. JB/T1544-99, 电气绝缘浸渍漆和漆布快速热老化试验方法—热重点斜法[S]. 北京: 1999.
- BAI Yi. JB/T1544-99, Rapid heat aging test for electrical insulation impregnated paint and varnished cloth - Thermogravimetric spot-slope method[S]. Beijing: 1999.
- [16] GB/T2689.1-81, 恒定应力寿命试验和加速寿命试验方法总则[S]. 北京: 1981.
- GB/T2689.1-81, Methods for constant stress and accelerated life test - Part 1: General principle[S]. Beijing: 1981.
- [17] CHRISTIANSEN A G, LAYTON L H, CARPENTER R L. HTPB propellant aging[J]. *J. Spacecraft*, 1981, 18(3): 211-215.
- [18] LYTON L H, CHRISTIANSEN A G. Effect of aging-strain on propellant mechanical properties[R]. AIAA 79-1245, 1979.
- [19] LYTON L H. Chemical structural aging effects on an HTPB propellant [R]. ADA 010731: 1975.
- [20] LYTON L H. Chemical structural aging effects [R]. ADA 002836: 1974.
- [21] WATERMAN C S. Solid propellant aging studies [R]. ADA 030335: 1976.
- [22] OLSON D B, GILL R J. Propellant aging research [R]. ADA 179814: 1986.
- [23] FILLERUP J, PRICHARD R. Service life prediction technology program[R]. ADA397950: 2002.
- [24] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程//固体火箭发动机装药寿命评估与延寿[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014: 514-538.
- PANG Ai-min. Solid propellant theories and engineering// Lifetime assessment and elongation for solid propellant grains [M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 2014: 514-538.
- [25] ISO11346-1997, Rubber, vulcanized or thermoplastic—Estimation of life-time and maximum temperature of use from an Arrhenius plot[S]. Beijing: 1997.
- [26] IEC60216.1-2001, Electrical insulating materials- Properties of thermal endurance- Part 1: Ageing procedures and evaluation of test results[S]. Beijing: 2001.
- [27] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学第五版(下)第十二章 化学动力学基础(二) P245 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 245.
- FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang, et al. Physical chemistry, Volume 2 (5th Ed) [M] // Chapter 12, Chemical kinetics (Part 2). Beijing: Higher Education Press, 2006: 245.
- [28] GILLEN K T, BERNSTEIN R, CELINA M. Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 335-346.
- [29] GILLEN K T, BERNSTEIN R, DERZON D K. Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 57-67.
- [30] CELINA M, GILLEN K T, ASSINK R A. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90: 395-404.

Theories and Methodology of High Temperature Accelerated Test for Composite Solid Propellants (I): The Applicability of Arrhenius Equation

CHI Xu-hui, PENG Song, ZHAO Cheng-yuan, YANG Gen, ZHANG Feng-tao, CAO Rong

(Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The Arrhenius equation has been widely used as kinetics model for predicating aging property and shelf life of polymer materials by extrapolating high temperature accelerated test data. However, the suitability of the equation to composite solid propellants was questioned. Therefore the application history of the Arrhenius equation on aging of composite solid propellants has been reviewed. By combing the theoretical evolution process of Arrhenius equation, physical meaning of the equation parameters was clarified, and the misunderstanding on the equation was revealed. Theoretical analysis shows that only one of the two parameters (frequency factor and activation energy) is relative to temperature in the Arrhenius equation, and the parameters can be regarded as constants to solid propellants aged between the highest acceleration temperature allowed by current industry-standard and room temperature. The following conditions should be met to apply the Arrhenius equation: 1) it can be considered as the same aging mechanism in the range of temperatures involved in, 2) it has similar aging levels at the deadline of different acceleration temperatures, and 3) it has a parameter k with physical meaning of rate constant exactly. Mathematical models with logarithmic time are unsuitable to fit performance-time relationship, while those with logarithmic performance are suitable.

Key words: composite solid propellant; high temperature accelerated test; aging kinetics; Arrhenius equation; rate constant; activation energy

CLC number: TJ5; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022115

(责编: 姜梅)