

# 导弹用高硅氧/酚醛结构件贮存寿命评估

张凯, 余祖新, 王玲, 何建新

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 评估弹上高硅氧/酚醛玻璃钢结构件在 25 °C 条件下的贮存寿命。**方法** 针对弹上高硅氧/酚醛玻璃钢结构件, 开展 90、110、130、150 °C 4 个温度水平的加速老化试验, 分析玻璃钢结构件的性能变化规律, 建立半经验数学模型, 利用阿罗尼乌斯模型评估其在常温下的贮存寿命。**结果** 高硅氧/酚醛玻璃钢结构件的初始弯曲强度为 181.2 MPa, 且随时间表现为先快速上升、然后缓慢下降的退化规律。**结论** 以弯曲强度保留率 95% 作为失效阈值, 评估该玻璃钢结构件在 25 °C 条件下的贮存寿命为 66.6 a。

**关键词:** 高硅氧/酚醛; 弯曲强度; 热氧老化; 贮存寿命

中图分类号: TJ760

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)04-0036-05

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.04.006

## Storage Life Evaluation of Silica Phenolic Component Used in Missile

ZHANG Kai, SHE Zu-xin, WANG Ling, HE Jian-xin

(Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** In order to evaluate the storage life of high silica/phenolic FRP structural parts on the bomb at 25 °C. This paper mainly focuses on the silica phenolic component used in the missile, through an accelerating aging test, based on the test results to evaluate the storage life of the component, and to provide support for life extension. The thermal aging tests were used to carry out the test at the temperature of 90 °C, 110 °C, 130 °C and 150 °C, the storage life was evaluated by using the empirical mathematical model and Arrhenius model. The results indicate that the bending strength of silica phenolic increases rapidly at first and then decreases slowly, based on the experimental results, the performance degradation model of silica phenolic component was established. Finally, taking the retention rate of bending strength 95% as the failure threshold, the storage life of silica phenolic component at 25 °C is 66.6 years.

**KEY WORDS:** silica phenolic; bending strength; thermal-oxidative aging; storage life

酚醛树脂基纤维增强复合材料因具有耐烧蚀性能适中、物理力学性能良好、工艺性好、成本低等优点, 作为一种抗烧蚀、隔热防护结构材料, 自 20 世纪 60 年代以来, 在各型导弹、火箭弹等武器装备中得到了广泛应用<sup>[1-5]</sup>。某型防空导弹在电缆整流罩、

战斗部壳体等关键部位均大量采用了高硅氧/酚醛树脂基玻璃钢结构件, 截至目前, 已超出设计贮存寿命, 处于超期服役状态。由于非金属材料/制品是弹药装备在长期贮存过程中影响其贮存寿命的关键薄弱环节<sup>[6-7]</sup>, 玻璃钢结构件的性能/功能是否还能满足指标

收稿日期: 2021-06-28; 修订日期: 2021-10-15

Received: 2021-06-28; Revised: 2021-10-15

作者简介: 张凯 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境试验与评价。

**Biography:** ZHANG Kai (1986—), Male, Master, Engineer, Research focus: environmental test and evaluation.

引文格式: 张凯, 余祖新, 王玲, 等. 导弹用高硅氧/酚醛结构件贮存寿命评估[J]. 装备环境工程, 2022, 19(4): 036-040.

ZHANG Kai, SHE Zu-xin, WANG Ling, et al. Storage Life Evaluation of Silica Phenolic Component Used in Missile[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(4): 036-040.

要求可靠使用尚不明确, 需要开展相关研究。本文以弹上高硅氧/酚醛玻璃钢结构件为对象, 通过开展模拟实际贮存环境的实验室加速老化试验, 分析明确了玻璃钢结构件主要性能参数的变化规律, 建立了退化规律模型, 同时结合阿罗尼乌斯模型对其常温贮存寿命进行了评估。

## 1 试验与评估原理

由于发射筒隔绝了外部大环境中普遍存在的太阳辐射、盐雾和湿度等大部分环境因素, 弹上高硅氧/酚醛玻璃钢结构件在贮存过程中所能接触到的环境因素主要为温度, 其老化的本质是温度作用下的物理和化学结构改变, 宏观上表现为物理-力学性能的改变<sup>[8-12]</sup>。基于此, 本文采用热加速老化试验方法, 在不改变老化机理的前提下, 通过适当提高应力水平加速老化反应的进程, 从而在较短时间内获得玻璃钢结构件的老化性能数据, 支撑退化规律分析和贮存寿命评估。

根据文献[13], 古尼耶夫等认为, 聚合物基复合材料在外部环境因素作用下所导致的性能变化有可逆和不可逆 2 种, 其对材料的整体性能既有损伤作用, 同时也有增强作用。假设损伤与增强 2 种作用相互独立, 对于热固性聚合物基复合材料, 其在环境应力作用下的强度变化可以用以下半经验数学模型描述<sup>[14-15]</sup>:

$$P = P_0 + \eta[1 - \exp(-\lambda\tau)] - \beta \ln(1 + \alpha\tau) \quad (1)$$

式中:  $P_0$  为性能参数原始值;  $\tau$  为老化时间;  $P$  为老化时间  $\tau$  时的性能参数值;  $\eta$ 、 $\lambda$ 、 $\beta$ 、 $\alpha$  为材料和试验环境参数。

对于只以温度作为加速应力的老化试验, 可以认为老化反应的加速模型服从阿罗尼乌斯 (Arrhenius) 模型<sup>[16-18]</sup>, 见式 (2)。

$$\ln \tau = a + b \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

式中:  $T$  为环境温度;  $\tau$  为对应温度下的贮存寿命;  $b = E_a/k$ ;  $a$  为常数。

基于玻璃钢结构件的老化特性指标检测数据, 利用式 (1) 可以建立结构件在各试验温度下的性能退化规律模型, 代入失效阈值即可计算出结构件在各试验温度下的伪失效寿命。在此基础上, 利用式 (2) 中的加速模型, 即可外推出评估对象在对应失效阈值条件下的常温贮存寿命。

## 2 加速老化试验

### 2.1 试验样品

高硅氧/酚醛玻璃钢结构件主要用于弹上的防热盖板、压板等结构件, 弯曲强度为其主要性能参数之

一, 因此本文选择弯曲强度作为高硅氧/酚醛玻璃钢结构件的老化特性指标<sup>[19-21]</sup>。根据 GB/T 1449—2005 《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》中关于样品形状和尺寸的规定, 确定试验样品的形状为长条状, 尺寸为 100 mm×15 mm×4 mm, 如图 1 所示。

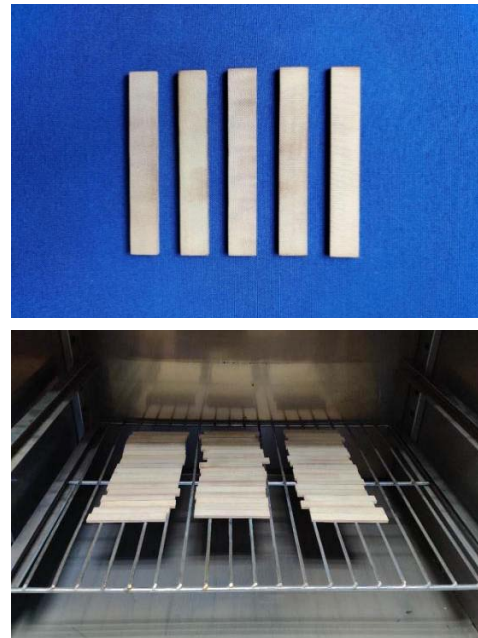


图 1 试验样品  
Fig.1 Test sample

### 2.2 试验温度

酚醛高硅氧玻璃钢件的热重曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 0 °C 以前的质量损失率约为 3.3%, 300 °C 以前的质量损失率约为 4.5%。主要是由于材料内部的残余水分以及易挥发化学组分的蒸发引起的, 从 300 °C 开始发生热分解反应。参照相关文献[22]中不同玻璃钢材料的试验温度, 选择以 150 °C 开展探索性预试验 (试验温度越高, 外推得出的常温贮存寿命评估结果的准确度越差)。酚醛高硅氧玻璃钢件在 150 °C 老化后以及长贮弹上拆解样品的红外光谱对

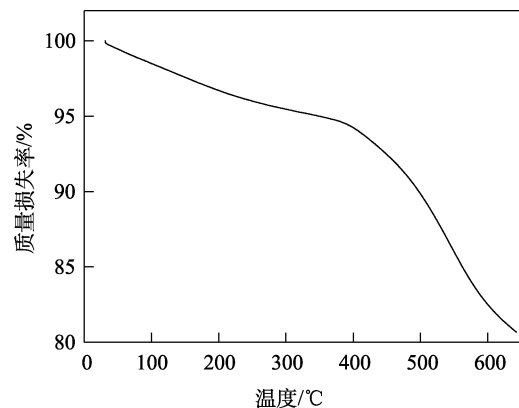


图 2 酚醛高硅氧玻璃钢件热重曲线  
Fig.2 TG curve of silica phenolic

比如图3所示。可以看出,在经历2种环境后,其红外谱图基本一致。根据以上分析结果,在不改变失效机理的前提下,确定酚醛高硅氧玻璃钢件的最高试验温度为150℃。为了避免各试验温度下的性能检测数据因试验温度差异较小,所造成的区分性不明显问题,其余温度水平按照依次降低20℃的原则确定,分别为130、110、90℃。

### 2.3 试验设备

加速试验设备为CS101-3EB型热老化试验箱,温度误差为±1℃。性能检测设备为5565型精密万能材料试验机。所有试验和检测设备均在有效检定期内,满足试验检测要求。

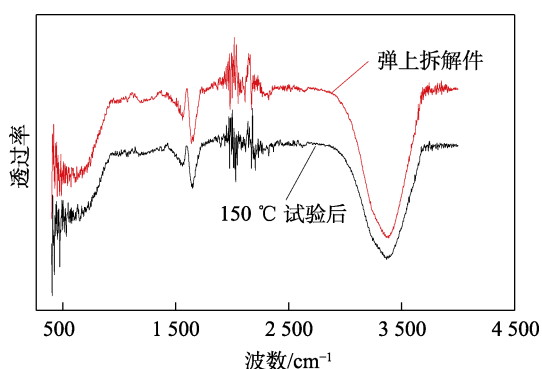


图3 酚醛高硅氧玻璃钢件红外谱对比

Fig.3 Infrared spectral contrast of silica phenolic in two states

## 3 结果与讨论

### 3.1 加速老化试验

试验过程中,按照前密后疏的原则,对高硅氧/酚醛玻璃钢样品的弯曲强度进行检测,每次检测5件样品,并取平均值。样品在各试验温度下的性能检测结果见表1。可以看出,弯曲强度随试验时间均表现为先升高、后下降的趋势<sup>[23]</sup>,且温度越高,性能变化速率越快。这主要是因为玻璃钢在老化过程中同时发生交联和分解2种类型的反应,且前期以交联反应为主,中后期以分解反应为主<sup>[11]</sup>。

### 3.2 试验数据处理

根据式(1),令  $x = 1 - \exp(-\lambda\tau)$ ,  $y = \ln(1 + \alpha\tau)$ , 将其代入式(1)可得:

$$P = P_0 + \eta x - \beta y \quad (3)$$

设  $(\tau_i, S_i)$  为某一温度下的老化数据,根据式(3)可求得一组数据  $(x_i, y_i, S_i)$ , 令:

$$Q = \sum_{i=1}^n (P_0 + \eta x_i - \beta y_i - S_i)^2 \quad (4)$$

分别求  $Q$  对  $S_0$ 、 $\eta$ 、 $\lambda$ 、 $\beta$  和  $\alpha$  的偏导数,并令其为0,整理可得各参数的估计方程:  $P_0 = \bar{P} - \eta \bar{x} + \beta \bar{y}$ ,

表1 高硅氧/酚醛玻璃钢样品加速老化试验数据

Tab.1 Accelerated aging tests data of silica phenolic

| 试验时间/d | 试验温度/℃ |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
|        | 90     | 110    | 130    | 150    |
| 0      | 181.20 | 181.20 | 181.20 | 181.20 |
| 2      | —      | —      | —      | 257.30 |
| 5      | 229.04 | 249.00 | 249.90 | 268.03 |
| 8      | —      | —      | —      | 274.60 |
| 10     | 244.26 | 258.73 | 258.95 | —      |
| 15     | —      | —      | —      | 278.77 |
| 20     | 254.55 | 261.67 | 266.73 | —      |
| 22     | —      | —      | —      | 291.50 |
| 30     | 258.87 | 266.80 | 282.55 | —      |
| 32     | —      | —      | —      | 281.50 |
| 42     | —      | —      | —      | 271.50 |
| 45     | 258.67 | 258.57 | 268.95 | —      |
| 54     | —      | —      | —      | 273.23 |
| 60     | 258.16 | 268.65 | 267.57 | —      |
| 80     | 262.85 | 263.87 | 264.90 | —      |
| 84     | —      | —      | —      | 262.65 |
| 100    | 256.00 | 257.23 | 263.15 | —      |
| 114    | —      | —      | —      | 257.50 |
| 120    | 254.50 | 251.87 | —      | —      |
| 140    | 256.60 | 258.83 | —      | —      |
| 160    | 257.70 | 257.60 | 257.18 | —      |

$\eta = (I_{xs}I_{yy} - I_{ys}I_{xy})/D$ ,  $\beta = -(I_{ys}I_{xx} - I_{xs}I_{xy})/D$ 。在边界条件  $P_0 > 0$ 、 $\eta > 0$ 、 $\lambda > 0$ 、 $\beta > 0$ 、 $\alpha > 0$  的约束条件下,使得  $Q$  为最小的值,即为所求的  $P_0$ 、 $\eta$ 、 $\lambda$ 、 $\beta$  和  $\alpha$  值。

利用以上数据处理方法,可以分别计算得出高硅氧/酚醛玻璃钢件在各试验温度下的弯曲强度退化模型,见表2,模型曲线如图4所示。

### 3.3 贮存寿命评估

从图4中可以看出,高硅氧/酚醛玻璃钢件在90℃下的退化趋势并不明显。因此,本文以110、130、150℃温度下的性能退化模型为依据,以弯曲强度下

表2 高硅氧/酚醛玻璃钢件弯曲强度退化模型

Tab.2 Degradation model of bending strength

| 温度/℃ | 性能退化模型   |
|------|--|
| 90   | $P = 181.662 + 77.844[1 - \exp(-0.176\tau)] - 23.349 \ln(1 + 0.001\tau)$   |
| 110  | $P = 181.336 + 84.556[1 - \exp(-0.312\tau)] - 72.278 \ln(1 + 0.001\tau)$   |
| 130  | $P = 181.925 + 93.787[1 - \exp(-0.231\tau)] - 129.391 \ln(1 + 0.001\tau)$  |
| 150  | $P = 182.054 + 101.618[1 - \exp(-0.602\tau)] - 231.662 \ln(1 + 0.001\tau)$ |

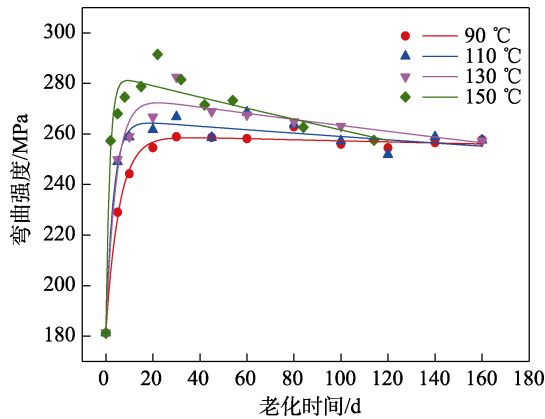


图 4 高硅氧/酚醛玻璃钢件弯曲强度退化曲线  
Fig.4 Degradation curve of bending strength

降至最大值的 95% 作为失效阈值, 计算得出了各试验温度下的伪失效寿命, 分别为 159、66、30 d。

将数据代入式(2), 利用最小二乘法进行回归处理, 可以计算出高硅氧/酚醛玻璃钢件失效时间与环境温度的对应关系方程, 如式(5)所示。将平均贮存温度 25 °C 代入该方程即可外推出其在常温条件下的贮存寿命为 66.6 a。

$$\ln \tau = 6755.1 \times \frac{1}{T} - 12.57 \quad (5)$$

## 4 结论

1) 某型导弹用高硅氧/酚醛玻璃钢件在随弹贮存过程中的老化主要为温度作用下的热氧老化, 前期主要以交联反应为主, 表现为弯曲强度快速上升, 中后期主要以降解反应为主, 表现为弯曲强度缓慢下降。

2) 高硅氧/酚醛玻璃钢件的弯曲强度变化速度与温度成正比, 温度越高越高, 强度变化越快。

3) 综合性能退化规律模型和阿罗尼乌斯公式, 以弯曲强度保留率 95% 作为失效阈值, 评估该玻璃钢件在 25 °C 条件下的贮存寿命为 66.6 a。

### 参考文献:

- [1] 王云英, 刘杰, 孟江燕, 等. 纤维增强聚合物基复合材料老化研究进展[J]. 材料工程, 2011, 39(7): 85-89.  
WANG Yun-ying, LIU Jie, MENG Jiang-yan, et al. A Review on Aging Behaviors of Fiber Reinforced Polymer-Matrix Composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2011, 39(7): 85-89.
- [2] 吴正东, 赵东元, 李澄俊, 等. 通用弹药失效模式形成规律及其应用研究[J]. 弹箭与制导学报, 2007, 27(5): 128-130.  
WU Zheng-dong, ZHAO Dong-yuan, LI Cheng-jun, et al. Study on the Forming Regularities of Failure Mode of General Ammunition[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2007, 27(5): 128-130.
- [3] 韩建祥, 胡孝勇. 酚醛树脂基复合材料增韧改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(1): 42-46.  
HAN Jian-xiang, HU Xiao-yong. Research Progress of Toughening Modification for Phenol Formaldehyde Resin Composite[J]. China Adhesives, 2013, 22(1): 42-46.
- [4] 刘国勤, 谢德龙. 酚醛树脂基复合材料的研究进展[J]. 河南化工, 2010, 27(11): 21-24.  
LIU Guo-qin, XIE De-long. Research Progress of Phenolic Resin Matrix Composite[J]. Henan Chemical Industry, 2010, 27(11): 21-24.
- [5] 高守臻, 任有文, 马开宝, 等. 纤维编织增强酚醛树脂基热防护材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9): 132-136.  
GAO Shou-zhen, REN You-wen, MA Kai-bao, et al. Research Progress of Woven Faber Reinforced Phenolic Resin Materials for Thermal Protection[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9): 132-136.
- [6] 吴正东, 李澄俊, 徐铭, 等. 通用弹药失效案例研究[J]. 弹箭与制导学报, 2006, 26(1): 919-921.  
WU Zheng-dong, LI Cheng-jun, XU Ming, et al. Study on the Invalidation Cases of General Ammunition[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2006, 26(1): 919-921.
- [7] 罗天元, 吴波, 但渝霞. 弹药环境适应性设计需要考虑的几个问题[J]. 装备环境工程, 2007, 4(1): 62-66.  
LUO Tian-yuan, WU Bo, DAN Yu-xia. Problems Needed to be Considered in Ammunition Environmental Worthiness Design[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(1): 62-66.
- [8] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报, 2005(3): 62-69  
LIU Jing-jun, LI Xiao-yu. Progress in Study of Polymer Degradation Behaviors and Mechanisms in Various Environment Conditions[J]. Polymer Bulletin, 2005(3): 62-69.
- [9] 袁瑾. 玻璃纤维/酚醛烧蚀耐热材料贮存老化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.  
YUAN Jin. Research on the Aging of Glass Fiber/Phenolic Ablative Material in Storage[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [10] 白天, 张欢, 邹士文, 等. 导弹用非金属材料贮存期评估技术及应用[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(1): 20-24.  
BAI Tian, ZHANG Huan, ZOU Shi-wen, et al. Storage Life Evaluation Technology and Application for Missile Used Non-Metallic Materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2017, 47(1): 20-24.
- [11] 潘峤, 韩保红, 汤智慧, 等. 碳纤维增强复合材料的环境适应性研究进展[J]. 环境技术, 2016, 34(5): 102-106.  
PAN Qiao, HAN Bao-hong, TANG Zhi-hui, et al. Environmental Durability of Carbon Fiber Reinforced Polymer/Plastic: A Recent Literature Review of Theories and Researches Development[J]. Environmental Technology, 2016, 34(5): 102-106.
- [12] 孙世戩, 李高原. 高分子材料的气候老化实验技术[J]. 塑料工业, 2006, 34(9): 36-38.

- SUN Shi-yu, LI Gao-yuan. Weathering Test Technology for Polymer Material[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(9): 36-38.
- [13] 叶宏军, 詹美珍. T300/4211 复合材料的使用寿命评估[J]. 材料工程, 1995, 23(10): 3-5.  
YE Hong-jun, ZHAN Mei-zhen. In-Service Durability Prediction of T300/4211 Composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1995, 23(10): 3-5.
- [14] 肇研, 梁朝虎. 聚合物基复合材料自然老化寿命预测方法[J]. 航空材料学报, 2001, 21(2): 55-58.  
ZHAO Yan, LIANG Zhao-hu. The Estimating Method of Atmospheric Aging Age on Polymer Matrix Composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2001, 21(2): 55-58.
- [15] 张亚娟, 齐暑华. 复合材料老化方法研究进展[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(1): 39-41.  
ZHANG Ya-juan, QI Shu-hua. Advance Em the Composite's Aging Means Research[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(1): 39-41.
- [16] 张仕念, 颜诗源, 张国彬, 等. 导弹产品基于阿伦尼乌斯方程的环境等效温度计算方法[J]. 装备环境工程, 2018, 15(6): 74-77.  
ZHANG Shi-nian, YAN Shi-yuan, ZHANG Guo-bin, et al. Computing Method of Environment Equivalent Temperature Based on Arrhenius Equation for Missile Products[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(6): 74-77.
- [17] 赵云峰, 许文. 航天产品非金属材料/制品贮存寿命评估技术[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(6): 17-21.  
ZHAO Yun-feng, XU Wen. Shelf Life Prediction Technology of Nonmetallic Materials/Parts Applied in Aerospace Industry[J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(6): 17-21.
- [18] 陈源, 李小平, 罗勇, 等. 包装箱用碳纤维增强复合材料贮存寿命研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(8): 111-114.  
CHEN Yuan, LI Xiao-ping, LUO Yong, et al. Storage Life of Carbon Fiber Reinforced Composite of Packing Box[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(8): 111-114.
- [19] 宋名实, 胡桂贤, 张晨. 高聚物的长时标力学行为和寿命预测[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(2): 68-71.  
SONG Ming-shi, HU Gui-xian, ZHANG Chen. Prediction of Long Term Mechanical Behaviors and Lifefor Polymeric Materials[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1997, 20(2): 68-71.
- [20] 周祝林, 万友生, 杨云娣. 关于复合材料弯曲蠕变试验方法的研究[J]. 纤维复合材料, 1999, 16(2): 41-44.  
ZHOU Zhu-lin, WAN You-sheng, YANG Yun-di. Study on Flexural and Creep Test of Composites[J]. Fiber Composites, 1999, 16(2): 41-44.
- [21] 刘亚平, 王荣华, 王登霞, 等. 芳纶纤维增强复合材料在七地区库内暴露的寿命预测研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 176-179.  
LIU Ya-ping, WANG Rong-hua, WANG Deng-xia, et al. Prediction of Storage Life of Aramid Fiber Resin Composites Exposed in Storerooms of Seven Areas[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(4): 176-179.
- [22] 张盈锁, 白易, 马艳秀. 玻璃钢类材料热老化试验规律及方法[J]. 合成材料老化与应用, 1982 11(3): 13-17.  
ZHANG Ying-suo, BAI Yi, MA Yan-xiu. Thermal Aging Test Law and Method of FRP Polymer Materials[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 1982 11(3): 13-17.
- [23] 朱春芽, 赵晴, 孟江燕. 不饱和聚酯玻璃钢人工加速老化研究[J]. 失效分析与预防, 2008, 3(3): 12-16.  
ZHU Chun-ya, ZHAO Qing, MENG Jiang-yan. Study on Artificial Accelerated Aging of Unsaturated Polyester Glass Fiber Reinforced Composites[J]. Failure Analysis and Prevention, 2008, 3(3): 12-16.

责任编辑: 刘世忠