导弹用非金属材料贮存期评估技术及应用

白　天[1]　　张　欢[2]　　邹士文[2]　　张新兰[2]

（1　海军驻北京地区特种导弹专业军事代表室，北京　100076）

（2　航天材料及工艺研究所，北京　100076）

文　摘　非金属材料的老化是影响导弹贮存可靠性的重要因素之一。本文针对导弹用非金属材料，介绍了国内外关于贮存期评估技术研究的现状和应用，总结了非金属材料的典型老化模型和寿命评估方法，分析预测了非金属材料贮存期评估技术的发展方向。

关键词　非金属材料，贮存期，老化

中图分类号：TB324　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2017.01.004

Storage Life Evaluation Technology and Application for Missile Used Non-Metallic Materials

BAI Tian[1]　　ZHANG Huan[2]　　ZOU Shiwen[2]　　ZHANG Xinlan[2]

（1　Beijing Special Missiles Representatives Department of Navy，Beijing　100076）

（2　Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology，Beijing　100076）

Abstract　The ageing of non-metallic materials was one of the most important factors which affected the storage reliability of missile. This article introduced the current research and application of storage life evaluation technology for missile used non-metallic materials at home and abroad，summarized the typical ageing models and lifetime evaluation methods for non-metallic materials，and predicted the future development of storage life evaluation technology for non-metallic materials.

Key words　Non-metallic materials，Storage life，Ageing

0　引言

导弹作为一种长期贮存、一次使用的武器系统，其贮存性能是一项重要的战术技术指标。随着我国导弹武器的不断发展，贮存期指标越来越受到军方和研制单位的重视，导弹的贮存期评定也成为重要的研究课题[1-2]。决定导弹贮存期的因素多种多样，既有外在因素，包括贮存和使用环境条件等，例如海洋综合气候环境下的盐雾、湿热、高温、霉菌和油雾环境；也有内在的因素，包括设计、原材料和元器件质量、非金属材料制品的自身老化等。目前的研究表明非金属材料老化是导弹长期贮存过程中的薄弱环节，非金属材料及制品的老化是影响导弹贮存期的决定因素之一。

由于非金属材料种类和功能的多样性，非金属材料的贮存期评估需要采用多种评估技术[3-5]。从评估的技术途径和手段上可以分为自然贮存和加速贮存试验方法。自然贮存试验可针对非金属材料试片，也可针对包含非金属材料及制品的组部件、系统单机，甚至全弹。通过自然贮存试验获得的贮存期信息和各项贮存测试数据是最为实际和可靠的。但是自然贮存试验存在周期长、人力和物力的投入大等不足之处，只能有限地开展。加速贮存试验是为了适应各种新型导弹武器研制周期的需要，而逐渐采用的一种研究性评估技术。加速贮存试验的目的是在较短的周期内获得相对可靠的贮存期信息。它是建立在一定的理论基础之上，并在试验过程中，对非金属材料

收稿日期：2016-11-17

第一作者简介：白天，1976 年出生，硕士，工程师，主要从事航天材料及工艺方面的研究工作。E-mail：fevernova9180@163.com

的老化机理和失效模型赋予一定的假设和边界条件，通过强化环境因子(温度、湿度等)，获得非金属材料在相对较短时间内性能变化的规律特性，并采用统计评估等数学手段，评定非金属材料及制品贮存可靠性的试验方法。加速贮存试验方法评估得到的贮存期结论与自然贮存试验的结论会存在一定的差异，这是由环境因子的多样性、复杂性以及理论假设与实际的偏差等因素决定的。本文主要介绍了导弹用非金属材料贮存期评估技术及应用。

1 非金属材料的贮存期评估方法

非金属材料的贮存期评估需要考虑材料应用的典型环境以及材料本体的老化特点。表 1 列出了导弹上常用的非金属材料种类以及典型工作环境。

表 1 非金属材料在导弹上的应用概况

Tab.1 Application of non-metallic materials on missile

材料类别	主要功能	典型工作环境	典型材料品种
橡胶	密封	高温、低温、高压	硅橡胶、乙丙橡胶
	阻尼减振	振动、冲击、长期静态负载	硅橡胶、丁腈橡胶
工程塑料	辅助承载	长期静态载荷、高低温自然环境	聚酰亚胺、尼龙
	密封	长期压缩应力载荷环境、高低温环境	聚四氟乙烯、聚全氟丙烯
复合材料	结构承载	长期静载荷、冲击载荷	碳纤维/环氧树脂
	烧蚀、防热	气动热环境、载荷环境	碳纤维/酚醛树脂
涂层	表面防护	紫外辐射、腐蚀气氛	三防漆、四防漆
	防/隔热	热流环境	防热涂层、隔热涂层
胶黏剂	结构粘接	长期贮存应力环境、飞行载荷环境 长期贮存气候环境	环氧结构胶黏剂
	套装	长期贮存应力环境、飞行载荷环境	多功能硅橡胶套装胶
	灌封	控器件灌封平台	环氧灌封胶黏剂
油脂、油料	润滑脂	机械转动部位	润滑脂
	导热脂	散热部位	导热脂
无机非金属	密封、耐高温	高温燃气密封部位	石墨
	绝缘	电子产品器件	陶瓷

对于不同的材料种类，有不同的贮存期评估方法[6-7]。对于橡胶密封材料，是以反映材料回弹性的压缩永久变形作为加速试验的特性参数，通过选择一种数学模型来描述特性参数的变化，以 Arrhenius 方程为外推模型评估橡胶密封件的贮存期[8-10]。此方法在 GB7041—86、GJB92—86 中有详细说明。对于胶黏剂材料，采用定载荷加载检查方式考核材料胶接性能在加速环境中的长期适应性，并把胶接失效确定为一种符合威布尔分布的统计失效，采用统计评估确定胶黏剂材料的贮存期。对于高性能塑料(含复合材料)和硅橡胶类阻尼材料[11]，涉及对其制品的尺寸稳定性或动态力学性能的要求，对这类材料的贮存期评估可根据材料的蠕变特性，将加速试验中获得的材料或制品的特性参数通过时温叠加原理(TTS)，得到自然环境状态下的材料特性变化主曲线，进而评估材料贮存期。

表 2 总结了非金属材料的典型寿命模型和评估方法。

表 2　非金属材料典型老化模型与寿命评估方法

Tab.2　Typical ageing models and lifetime evaluation methods for non-metallic materials

贮存寿命评估方法	加速应力	典型模型	应用特点
寿命方程法	温度	$\ln\tau=a+\frac{E}{RT}$ τ 为 材料寿命；E 为老化活化能； T 为老化温度；a、R 为常数	加速贮存试验需要一直做到材料或制品的寿终，试验周期一般较长。适用于寿命相对较短的非金属材料
动力学参数外推法	温度	$P=A\mathrm{e}^{-k\tau^{\alpha}}$ $k=A\mathrm{e}^{-E/RT}$ P 为材料老化特征性能或其变化量； k 为老化速率；τ 为老化时间；α 为常数	采用了统计评估的方法，可外推贮存寿命，也可预测材料性能的变化。应力水平较多，试验量较大。适用于性能退化规律符合指数模型的非金属材料
温度系数法 （范德霍夫法）	温度	$\frac{\tau_0}{\tau_T}=r^{\frac{T-T_0}{10}}$ τ_0为温度 T_0下的寿命； τ_T为温度 T 下的寿命；r 为加速倍率	相对简单的加速贮存经验方法，温度系数的确定需要参照同类材料，还需考虑评估的安全系数。适用于老化机理以及性能退化规律复杂的非金属材料
温湿度外推法 （G. L. Weleh 理论）	温度 湿度	$\frac{C}{K'}=\tau[\mathrm{H_2O}]$ $\ln\frac{C}{K'}=A+B\frac{1}{T}$ C/K'为与湿度相关的老化速率常数； τ 为材料寿命；$[\mathrm{H_2O}]$为水蒸气摩尔浓度；T 为试验温度；A、B 为常数	针对在湿热环境中贮存，且对湿度较敏感的材料，加速贮存试验需要做到材料或制品的寿终。适用于对温度敏感的复合材料、胶黏剂和涂层
ГОСТ9.045 《防腐蚀与老化的统一方法，油漆涂层光照稳定性加速试验方法》	温度 湿度 辐照	$\tau=\tau_0\cdot e^{\mu/T}\cdot W^{\alpha}\cdot H^{-1}$ τ_0、μ、α 对已知涂层为常数； T 为涂层表面温度；W 为空气相对湿度； H 为紫外线辐射剂量	针对涂层在温度、湿度、紫外辐照环境中贮存，加速贮存试验需要做到涂层的寿终。适用于对湿度、紫外辐照敏感的涂层

2　国外导弹非金属材料贮存期评估

在非金属材料及制品的贮存期评估研究方面，国外技术比较成熟的国家主要是美国和俄罗斯。美国采用以自然贮存试验为主、加速贮存试验为辅的贮存期研究方法，在研制和生产的初期就制订了贮存试验计划。美国早在 20 世纪 60 年代就制定了导弹贮存可靠性研究计划（SRP），对导弹从研制到退役实行全寿命周期管理。通过现场贮存大量导弹和导弹部件，进行定期测试和定期发射，取得了完整的现场数据。同时在试验室进行大量导弹部件的环境模拟和加速贮存试验，获取充分的贮存试验数据，还对贮存状态的非电子元件和材料开展专项研究。在此后的 20 世纪 70 年代，美国空军又实施了长期使用寿命分析计划（LRSLA），该计划主要包括破坏模式分析、超载试验、破坏概率分布以及加速老化试验四方面的内容。使用长期使用寿命分析计划，在置信度为 90%、可靠性为 99%的条件下，预估美国民兵导弹 II 第 1 级发动机的使用寿命为 11 年，第 3 级发动机为 19 年[12]。1985 年以来，美国推出了一系列导弹延寿计划，这些工作为美国的导弹贮存延寿提供了可靠的信息和数据，例如大力神导弹贮存期达到 24 年，民兵导弹贮存期长达 35 年，战斧导弹达到 10 年，爱国者导弹达到 15 年。

俄罗斯在导弹贮存期评估研究方面，也是从最基础的材料贮存可靠性研究上着手，特别是从最为薄弱的橡胶制品的贮存特性出发，例如橡胶密封件的长期耐介质性能、橡胶阻尼器在长期贮存后的减振性能。在贮存试验研究上，一方面，贮存大量的导弹零组件产品或模拟件，进行定期的测试，积累数据；另一方面，开展大量加速贮存试验，特别是在新材料、新产品的研制阶段。部分加速试验方法形成了国家标准。俄罗斯导弹贮存试验的突出特点是加速贮存试验水平比较高。俄罗斯火炬设计局的自然环境试验室以整弹为研究对象，通过 6 个月的加速模拟试验，确定 S-300 导弹的贮存寿命为 10 年。目前，俄罗斯某些型号的导弹，可以做到在 10 年贮存期内不检测，完好

率为 99.8%[12]。俄罗斯的导弹贮存延寿工作使导弹贮存可靠性达到了较高的水平,例如 SS—18、SS—24 等导弹的贮存期都达到了 20~25 年。俄罗斯针对不同类型的材料制订了一系列标准及方法。针对涂层制订了 ГОСТ 9.045—75 标准,规定了油漆涂层防腐蚀与老化的光照稳定性加速试验方法,规定光照下涂层寿命评估方法。针对密封件,制订了 ГОСТ 9.035—74 标准,规定了在大气气候地区、空气介质中、日光非直接照射和大气雨淋条件下,在不变形和变形的状态下,对密封件进行贮存期的快速测定方法。

此外,德国针对橡胶弹性体制定了 DIN53508《弹性体的人工老化试验》,规定了弹性体人工老化试验的方法和数据处理方法。

总结起来,国外在导弹贮存可靠性研究与评定方面,都是以大量材料、组部件的自然贮存试验工作为基础,针对基础性的材料开展必要的加速贮存试验,在一定可靠性评估理论模型下,给出较长期限的贮存寿命期,全面综合地评价导弹的贮存可靠性和贮存期。

3 国内导弹非金属材料贮存期评估

国内对新型导弹的战术技术指标论证中,已普遍提出了贮存期的指标要求[13]。我国从 1957 年自主研制导弹以来,贮存期评定中非金属材料贮存期评估就是不可缺少的研究工作。例如,第一代液体战略导弹的贮存工作中有大量的非金属材料投入。后续的液体导弹作为其延续,投入了一定数量的非金属材料自然贮存试验件。在我国第一代固体战略导弹研制期间,也投入了一定数量的非金属材料自然贮存件。

国内在非金属材料加速贮存试验和评估技术上,逐步形成了一些经验的试验方法。总结起来,包括以下三种方法。(1)热氧加速老化试验方法。这种方法适用于失效机理以热氧老化为主的材料。确定温度为加速因子,通过强化加速因子,在相对短的试验周期内获得材料的长期贮存特性,再依靠理论模型(Arrhenius 方程等)外推材料在实际贮存环境下的贮存性能。该试验方法考虑的环境因素单一,采用时应充分考虑材料的实际应用状态和环境。(2)湿热加速老化试验方法。这种方法适用于材料的失效机理主要是材料对水的吸附以及水在材料中扩散导致的材料老化的情况。加速老化试验方法是通过提高试验环境的水汽浓度,达到加快材料吸附水汽和增加水汽扩散速率的效果,加速材料的失效过程,再根据相关理论(G. L. Weleh 理论)推算自然贮存环境下的材料贮存期。(3)对比加速试验方法。使用这种方法评估某种新材料的贮存期时,需要已知贮存性能的另一种类似材料。二者的使用状态和贮存环境条件基本一致。通过在相同的加速环境条件下(热氧或湿热)考核二者的某个或多个特性指标随老化时间的变化趋势,评价二者耐老化特性的优劣,由此间接获得新材料的贮存期。

上述试验方法主要针对非介质环境下的非金属材料。在介质环境中使用的非金属材料,介质会对材料有溶胀、渗透等作用,非金属材料对介质也有催化分解、氧化等作用。介质向非金属材料中的渗透作用可以用两个过程来表示:一是介质向非金属材料基体的 Fickian 扩散过程;另一个是非金属材料中的应力作用导致的溶胀-去溶胀平衡。可以通过调节温度、压力和介质浓度来控制扩散速率。在非金属材料与介质相容性方面,国内开展了乙丙橡胶、羧基亚硝基氟橡胶、氟醚橡胶、全氟聚醚橡胶与推进剂介质相容性的试验。对羧基亚硝基氟橡胶进行的 6 个月 N_2O_4 介质浸泡试验表明,其质量变化率在 10%以内,拉伸强度保持率在 90%以上,浸泡前后其外观形貌基本没有变化,其在 N_2O_4 介质中的密封性能也能满足要求[14-15]。目前,在介质环境中,非金属材料老化及寿命评估主要通过自然贮存途径开展,成熟的加速试验方法和贮存期评估方法尚待进一步研究。

目前,贮存期评估已在多个导弹型号上应用。例如,在某液体导弹延寿的工作中,通过对该型号自然贮存件的试验以及部分借鉴其他型号非金属自然贮存件的试验,获得了大量可靠的非金属材料及制品的自然贮存试验数据。同时结合开展部分非金属材料的加速老化试验,给出了该型号全弹所属的二百多项非金属材料及制品的贮存期评估结论。该结论为各分系统、单机延寿结论的确定,以及全弹延寿提供了最基础的支撑数据。试验研究中还暴露出个别非金属件贮存期不能满足全弹延寿要求的问题,为部队和设计部门及时制定延寿技术措施提供了依据。某型空空导弹,通过贮存寿命研究,采用提高设计水平、开展加速寿命试验以及控制配套件和新研件的质量,使得装备的寿命周期从 4 年提高到了 6 年,将该型导弹从 3 次定期返厂维修改为 1 次,给部队使用、维修保障带来很大方便[16]。

随着新一代导弹的不断研制,结合我国导弹研制发展的实际需求,贮存期评定工作应该从材料研制阶段就开展。同时,过往导弹型号在面临长期贮存后,在服役期将满的情况下,需要开展贮存延寿工作。

4 导弹非金属材料贮存期评估技术未来发展方向

在新一代导弹研制中,新材料的应用越来越广泛,例如新型防热材料、新型隐身材料、新型突防材料和抗核材料等多功能材料的应用。这些多功能材料的贮存期评定给非金属材料贮存期评估技术的研究带来了新的难题。因此,需要研究新的加速老化试验方法。新的加速老化试验方法应针对新型导弹更加复杂的应用和贮存环境,更加准确、可靠地评估非金属材料的贮存期。未来贮存期试验评估技术的发展应立足于非金属材料,并从两方面发展:一是发展功能材料的贮存期试验评估技术;二是发展材料结构件和整机的贮存期试验评估技术。

(1)功能材料的贮存期试验评估技术

评估功能性材料的贮存期时,既要考核基体材料的常规特性,还需着重考核材料的功能特性。例如作为隐身涂层,除了考核涂层本身的耐环境性能,包括长期贮存中涂层不开裂、不起泡、不剥落,更重要的是还需考核其隐身功能在长期贮存过程中的变化情况。因此,按照功能类型以及材料种类有针对性地开展贮存期试验研究具有很大的必要性。

(2)材料结构件和整机的贮存期试验评估技术

对材料结构件和整机的加速贮存试验一直是设计部门关注的重点,但因材料种类繁多、应用状态复杂以及材料老化机理不明确等多方面因素使得评估结论存在较大的局限性。目前的评估技术还是采用以工程评定为主,结合统计评估的试验技术途径。已提出的整机加速贮存寿命试验方法的三种研究思路,分别是转化法、性能参数退化法和利用可靠性增长理论法。但这些方法在理论和工程应用上的可行性还有待进一步研究[17]。

5 结语

新一代导弹的贮存期评定工作应该从材料研制阶段就开展,同时进行自然贮存试验和加速贮存试验。贮存期评估技术今后应着重研究针对各类功能材料、结构件以及整机的贮存试验方法。这样既能满足新型导弹对功能材料设计的要求,又能更深入了解功能材料在各种环境中的特性。在未来的导弹定型和延寿工作中,全面开展非金属材料及制品的贮存期试验研究具有十分现实和重要的意义。

参考文献

[1] 李久祥, 刘春和. 导弹贮存可靠性设计应用技术[M]. 北京: 海潮出版社, 2001.

[2] 孟涛, 张仕念, 易当祥, 等. 导弹贮存延寿技术概论[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2013.

[3] LUIS A E, WILLIAM Q M. A review of accelerated test models[J]. Statistical Science, 2006, 21(4): 552-577.

[4] WHITE J R. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(3): 584-613.

[5] MATHEW C C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2419-2429.

[6] 张家宜. 高分子材料老化寿命的评定方法[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(3): 61-64.

[7] 周堃, 胡滨, 王津梅, 等. 阿伦尼乌斯公式在弹箭贮存寿命评估中的应用[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 1-4.

[8] 周鑫, 丁孝均, 魏威. 加速老化试验方法评估典型橡胶密封材料贮存寿命的准确性研究[J]. 航天器环境工程, 2014, 31(3): 287-291.

[9] 高晓敏, 张晓华. 橡胶贮存寿命预测方法研究进展与思考建议[J]. 高分子通报,2010(2): 80-87.

[10] 张国彬, 王玉森, 许文, 等. 航天用硅橡胶制品贮存试验技术研究进展[J]. 宇航材料工艺,2013, 43(1): 26-29.

[11] 李敬明, 庞海燕, 郭坤, 等. 基于 WLF 方程的硬质聚氨酯泡沫塑料贮存寿命评估[J]. 塑料工业, 2006, 34(1): 29-31.

[12] 冯志刚, 方昌华, 李静. 国外导弹加速老化试验现状分析[J]. 导弹与航天运载技术, 2008(2): 30-34.

[13] 刘春和, 陆祖建. 导弹贮存期[J]. 质量与可靠性, 1999(6): 38-40.

[14] 赵云峰, 吴福迪, 许文. 羧基亚硝基氟橡胶的性能及应用[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(4): 26-30.

[15] 赵云峰, 吴福迪, 许文. 耐 N_2O_4 新型羧基亚硝基氟橡胶密封材料性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(6): 32-35.

[16] 朱觅, 王卫国, 吴昌. 某型空空导弹贮存寿命研究[J]. 国防技术基础, 2007(5): 40-44.

[17] 李海波, 张正平, 黄波. 导弹贮存试验技术与贮存可靠性评估方法研究[J]. 质量与可靠性, 2006(6): 20-23.