

引文格式: 魏傲楠, 李静, 于知非, 等. 湿热老化下固体火箭发动机壳体裙部环氧树脂基体跨尺度损伤机理[J]. 航空制造技术, 2025, 68(15): 104–112, 129.

WEI Aonan, LI Jing, YU Zhifei, et al. Cross-scale damage mechanism of epoxy resin matrix of skirt on solid rocket motor during hot-humid aging[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2025, 68(15): 104–112, 129.

湿热老化下固体火箭发动机壳体裙部环氧树脂基体跨尺度损伤机理*

魏傲楠¹, 李静², 于知非³, 黄薇¹, 许进升¹, 陈雄¹

(1. 南京理工大学机械工程学院, 南京 210094;

2. 内蒙动力机械研究所, 呼和浩特 010000;

3. 南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

[摘要] 固体火箭发动机壳体裙部复合结构在长期贮存过程中发生老化, 对发动机壳体结构可靠性产生不利影响。针对壳体裙部复合结构典型材料进行了湿热加速老化试验, 并对老化过程中结构进行了力学性能测试, 同时对其失效薄弱环节(即复合结构界面处的环氧树脂材料)进行了微细观参数表征, 基于测试结果进行了壳体复合结构界面材料损伤的跨尺度对比分析。结果表明, 在加速老化过程中, 环氧树脂基体表面逐渐出现沟壑形态的损伤, 表面损伤程度随着老化过程而增加, 三维表面粗糙度不断增大, 使得材料脆化且韧性降低, 导致了复合结构界面力学性能的衰退。傅里叶变换红外光谱测试与 X 射线光电子能谱分析证明了环氧树脂基体的分子级别损伤, 随老化时间的延长, 元素基团发生化学反应, 同时元素含量变化说明在加速老化过程中可能发生了氧化交联或氧化分解反应。最后利用测试结果进行了宏观-细观-微观参数变化规律的关联性分析, 解释了壳体复合结构界面的跨尺度失效损伤机理。

关键词: 壳体裙部复合结构; 湿热老化; 环氧树脂; 失效机理; 跨尺度损伤机理

中图分类号: V23; V435 文献标志码: A DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2025.15.104

Cross-Scale Damage Mechanism of Epoxy Resin Matrix of Skirt on Solid Rocket Motor During Hot-Humid Aging

WEI Aonan¹, LI Jing², YU Zhifei³, HUANG Wei¹, XU Jinsheng¹, CHEN Xiong¹

(1. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Inner Mongolia Power Machinery Research Institute, Hohhot 010000, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

[ABSTRACT] The composite structure comprising case and skirt of a solid rocket motor (SRM) undergoes aging over prolonged periods of storage, consequently compromising reliability of the case structure of SRM. This study conducted an accelerated hot-humid aging test on typical materials of the skirt composite structure to assess its mechanical properties throughout the aging process. Additionally, microstructure parameters of the epoxy resin material presenting at the interface of the composite structure, i.e., the vulnerable spot, were characterized. Subsequent to the test, a cross-scale comparative analysis was performed to evaluate material damage at the composite structure's interface. The results revealed that during accelerated aging, the epoxy resin matrix exhibited a gradual transition to a gully-shaped surface, with increasing surface damage severity correlated with the aging duration. The continuous rise in three-dimensional surface roughness contributed to material embrittlement and diminished toughness, resulting in a decline in the mechanical properties at interface of the composite structure. Analysis through Fourier transform infrared spectroscopy testing and X-ray photoelectron spectroscopy

* 基金项目: 国家自然科学基金(52105107); 北强基金(BQJJ202308)。

analysis further elucidated molecular-level damage to the epoxy resin matrix. As aging progressed, chemical reactions among the elemental groups were observed, reflecting potential oxidative crosslinking or decomposition reactions. Finally, a correlation analysis involving macroscopic and microscopic parameters was conducted to explain the cross-scale damage mechanism at the interface of the case composite structure.

Keywords: Skirt composite structure; Hot-humid aging; Epoxy resin; Failure mechanism; Cross-scale damage mechanism

固体火箭发动机纤维缠绕复合材料壳体具有比强度、比刚度高,减振性能好,抗疲劳等优点,是为药柱提供贮存和燃烧的场所^[1]。纤维缠绕壳体作为固体火箭发动机的重要组件之一,在全寿命周期内会经历长时间的贮存,从而导致结构发生老化。壳体的裙部结构在贮存期内长期受到周围湿热环境影响,以及吊挂、翻转等交变载荷的作用,严重时会产生基体开裂、基体/纤维界面滑移、分层及纤维断裂等损伤,将严重劣化典型结构材料的力学性能^[2]。为保障火箭的使用寿命及服役稳定性,必须确保固体火箭发动机系统在经历各种外部载荷及多次温度循环后,纤维壳体典型结构材料的老化(性能退化)控制在一定范围内。据分析,复合材料壳体在承受轴压时,裙连接区属于薄弱环节,率先发生失效破坏^[3],破坏形式主要包括界面粘接破坏、树脂基体损伤及裂纹迁移等复杂形态。因此,壳体裙部复合结构粘接界面部分基体的老化对连接区域的损伤和失效会产生极为重要的影响。

固体火箭发动机壳体裙部结构在贮存期间会受到温度、湿度及紫外线辐射等各种因素的影响,其中湿热环境是最重要的影响因素之一。裙部复合结构处的材料构成较为复杂,一般由纤维缠绕层、树脂胶粘层、金属界面层组成。对于裙部纤维/树脂粘接区域来说,由于纤维层材料的分子结构相对稳定,不易受湿热影响,胶粘层的树脂基体被认为是影响粘接界面湿热老化行为的主要成分。树脂基体的分子结构中含有大量的极性亲水基团(如羟基和胺基),使复合材料能够在炎热潮湿的环境中吸收水分^[4]。因此,研究树脂基体在湿热环境中的老化行为,对于理解这种环境对裙部复合结构材料的影响具有重要意义。

环氧树脂具有优异的工艺性能、力学性能及稳定的化学性能,是制备高性能树脂基复合材料最常用的树脂基体之一^[5]。在实际环境中,环氧树脂材料的老化极其缓慢。为了缩短试验周期,尽快得到环氧树脂材料老化后的性能,国内外研究人员通常采用加速老化的方法,对环氧树脂湿热老化损伤特性进行理论和试验研究,并在宏观和微细观层面取得了一定的研究成果。根据 Bahrololoumi 等^[6]的研究,湿热老化可被认为是由同时

发生的热氧化和水解机制而积累的损伤结果;孙书等^[5]的研究证明了温/湿度对 4211 环氧树脂体系的拉伸性能影响较大,温/湿度越高,在经历老化试验后材料的拉伸强度下降越显著;李波^[7]的研究表明,当环氧树脂基体吸湿量较大时,复合材料的玻璃化温度和储能模量显著下降;刘新等^[8]发现 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料在经过液氮浸泡/室温循环后,由于碳纤维与环氧树脂在温度变化时变形不匹配,导致了二者之间的界面脱粘,从而产生明显的微裂纹损伤;Roggendorf 等^[9]发现在环氧树脂中加入聚合物微球结构,可以增强湿热老化后样品的击穿强度,介电常数随吸湿量的增加而增大;Dogan 等^[10]发现环氧树脂在湿热老化过程中发生降解,其横向弹性模量变化最大,剪切模量变化最小。然而,这些研究更侧重于宏观性能的力学行为分析,对于微细观损伤机理的深入探讨及建立宏-细-微观联系的研究仍较匮乏。

对于高分子材料的加速老化微细观损伤检测方法,可以从以下相关研究中得到参考。李玥等^[11]研究了复合材料 NOL 环压板和层压板试样在高温、高浓度盐雾条件下的盐雾腐蚀行为,并通过力学性能测试、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试、动态力学热分析(DMA)等,探究了其老化分子机理及界面损伤机制。郭亚林等^[12]采用蒙脱土(MMT)对炭/酚醛树脂复合材料进行了改性研究,通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜及 SEM 等性能测试方法,分析了 MMT 对炭/酚醛树脂复合材料层间性能和烧蚀性能的影响。Cysne Barbosa 等^[13]在可控温度、湿度和紫外线辐射的条件下,对碳/环氧树脂复合材料进行了加速老化,通过 FTIR、DMA、层间剪切强度(ILSS)和抗压强度、SEM 及质量变化来评估材料内部的变化。Beura 等^[14]通过 SEM、FTIR、ILSS 等进行宏观与微细观测试分析,尝试系统评价海水浸泡玻璃纤维增强塑料(GFRP)复合材料在海水盐度和应变率变化方面的响应。

揭示环氧树脂基体材料在湿热条件下的跨尺度老化损伤行为具有挑战性。本文以固体火箭发动机纤维壳体裙部复合结构粘接界面的环氧树脂基体为研究对

象,采用湿热老化进行加速老化试验,测试了老化过程中复合结构的力学性能,针对壳体裙部复合结构的薄弱环节(即壳体裙部复合结构粘接界面的树脂基胶层),进一步开展微细观老化损伤机理分析,研究了力学性能退化与微细观界面结构特征、化学组分及结构等变化规律之间的相关性,然后与自然条件下贮存的纤维壳体树脂基材料损伤演化规律进行对比,最终揭示了壳体裙部复合结构粘接界面树脂基体的跨尺度损伤机理。

1 壳体裙部复合结构湿热老化特性

1.1 壳体裙部复合结构

目前,大型复合材料壳体前后裙仍以金属材料为主,主要用于与弹体舱段连接,通过裙连接区共同承受在弹体立式储存或飞行过程中引起的各类外载荷^[15]。固体火箭发动机燃烧室纤维缠绕壳体复合结构如图1所示,主要由纤维材料、聚合物材料、金属层等缠绕构成的复合材料结构所组成,其中裙部复合结构处的材料构成较为复杂,多为纤维/树脂环向、纵向交替缠绕,裙外缠绕层为纤维/树脂纵向铺层、环向缠绕。本研究主要针对裙内缠绕层与裙部粘接界面的树脂基胶层开展宏观与微细观的跨尺度损伤机理分析。

1.2 裙部复合结构老化失效特性

固体火箭发动机纤维缠绕壳体裙部复合结构的粘接界面连接区域是裙部结构在长期贮存环境中的薄弱环节,最易率先发生失效破坏。图2为加速湿热老化后,经宏观拉伸破坏的壳体裙部试验件。根据结构的工艺特点和拉伸破坏后的失效特点,可以看出,发生明显破坏的区域主要集中在树脂界面与纤维缠绕层的粘接部

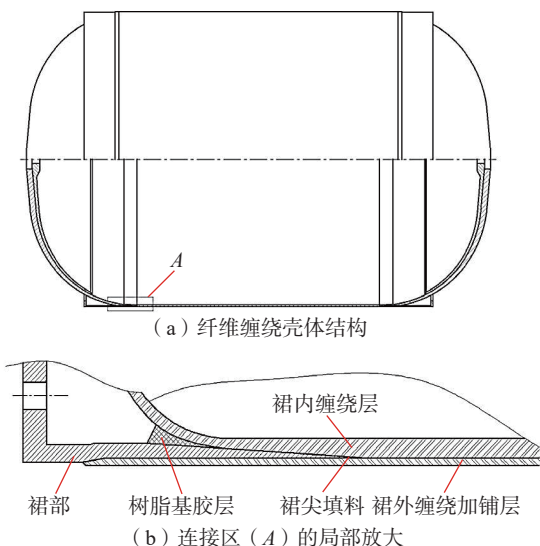


图1 固体火箭发动机燃烧室纤维缠绕壳体复合结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of fiber-wound case composite structure in combustor of solid rocket motor

分,以及树脂界面与金属界面层的粘接部分,且破坏形式主要包括界面粘接破坏、树脂基体损伤及裂纹迁移等复杂形态。因此,对界面部分的树脂材料老化损伤进行研究极其重要。

1.3 环氧树脂基材料的老化特性

针对复合材料壳体裙部连接区域的失效薄弱环节——纤维/树脂界面胶粘区的环氧树脂材料,制备了拉伸试样^[16],采用高低温交变湿热试验箱对试样进行加速湿热老化试验。湿热加速老化条件为95℃、相对湿度95%RH,在该环境下持续老化245d。为保证试验测试结果的完整性,规定每间隔一定时间,从试验箱中取出部分样品并冷却至环境温度,以此形成10组老化时间不同的对照试样。

在老化试验后,通过拉伸试验评价了环氧树脂湿热老化试验件的宏观力学性能。使用万能材料试验机在室温(23℃)下,以5mm/min的十字头速度测试拉伸试样。为了得到可靠结果,每组拉伸试验测试3个样品,并取平均值用于结果分析。

老化时间对环氧树脂基材料抗拉强度的影响如图3所示。可以看出,在等温、等湿加速老化条件下,随着老化时间的延长,试样的抗拉强度下降,从62MPa降至4MPa。在初始老化期间(0~75d),试样的抗拉强度快速下降,

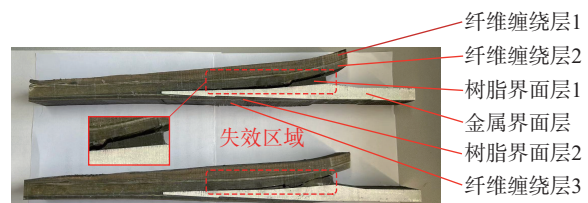


图2 拉伸测试壳体裙部试验件的失效特征
Fig.2 Failure characteristics of case skirt test article after tensile test

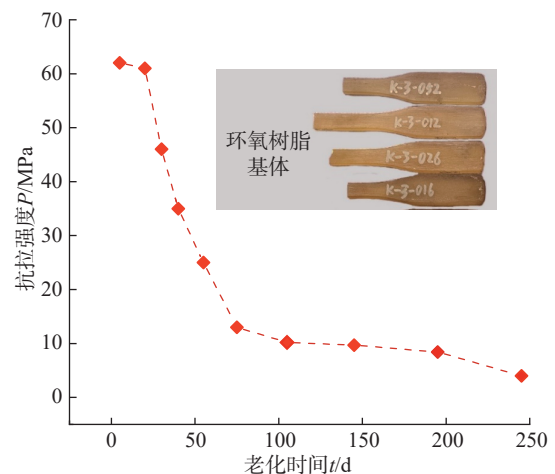


图3 老化时间对环氧树脂基试样抗拉强度的影响
Fig.3 Effect of aging time on tensile strength of epoxy resin specimen

随着老化时间的延长(>75 d),下降程度逐渐减缓。推测在初始老化期间,抗拉强度快速下降可能是由相对湿度 95% RH 环境下材料的吸湿膨胀导致界面脱粘和分层引起的;而在后期老化过程中,抗拉强度的缓慢降低可能归因于环氧树脂基体材料的聚合物松弛效应^[17]。

2 老化下壳体环氧树脂基体损伤机理分析

为了探究加速湿热老化下环氧树脂基体内部产生的失效损伤,针对试验件特点,确定了微观与细观表征参数的检测方法:在细观级,采用扫描激光共聚焦显微镜(LSCM)观测环氧树脂样品表面形貌的损伤,通过沟壑、裂纹等失效形态的变化进行参数化表征;在微观级,采用 FTIR 及 X 射线光电子能谱(XPS),从分子、元素基团相互之间的化学反应、振动变换等方面,对环氧树脂基体的老化损伤进行参数化表征。

2.1 细观级表面损伤形貌分析

LSCM 利用计算机、激光和图像处理技术获得细胞或组织内部微细结构的荧光图像,可在亚细胞水平上观察生理信号及细胞形态的变化,因此可用于环氧树脂基体显微损伤形貌的观测及三维表面粗糙度的鉴定。通过 OLS4100 型 LSCM(日本 OLYMPUS)分析未老化及加速老化后的环氧树脂样品,测试条件为:10% 的激光强度,激光器第二通道采集图,全波长扫描,放大倍数为 50 μm 。

分析未老化与加速老化(不同老化时间)后的环氧树脂样品显微结构,如图 4 所示,可以看出,未老化试样

中未观察到明显的表面缺陷,随着湿热老化时间的增加,环氧树脂表面逐渐变得粗糙,表面形貌变得更加复杂,主要表现为凹槽、裂纹与沟壑结构的增加。

将环氧树脂样品划分为上、中、下 3 部分,并于每部分取 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 区域进行三维表面粗糙度 S_q 的测定,取平均值作为最终结果,得到环氧树脂在不同老化时间下的三维表面粗糙度变化曲线,如图 5 所示。三维表面粗糙度 S_q 也称均方根高度,该参数将轮廓(线粗糙度)参数 R_q 扩展至三维,表示一个定义区域内 $Z(x, y)$ 的均方根值。从图 5 可以看出,三维表面粗糙度从未老化的 0.561 μm (0 d) 增加到老化 245 d 后的 1.599 μm ,说明在湿热加速老化条件下,环氧树脂基体所受老化损伤程度随老化时间的增加而不断加深。结合图 4 可以推测,随着湿热循环的进行,环氧树脂表面首先出现小的冲沟、裂纹等表面缺陷;同时湿热循环产生的化学反应导致材料表面脆化、韧性降低,表面产生空洞并膨胀致破碎,该现象直接反映在沟壑数量增加及深度加深方面^[18];此外,这些缺陷加速了拉伸时的断裂,降低了材料强度,是导致环氧树脂宏观力学性能衰退的重要因素之一。

2.2 微观级分子结构损伤分析

2.2.1 FTIR 红外特性分析

FTIR 是基于对干涉后的红外光进行傅里叶变换原理而开发的红外光谱仪,使用 Nicolet iS20 型 FTIR 光谱仪(美国 ThermoFisher Scientific)进行环氧树脂样品的红外光谱测试,进而确定其分子的化学结构。测试分析

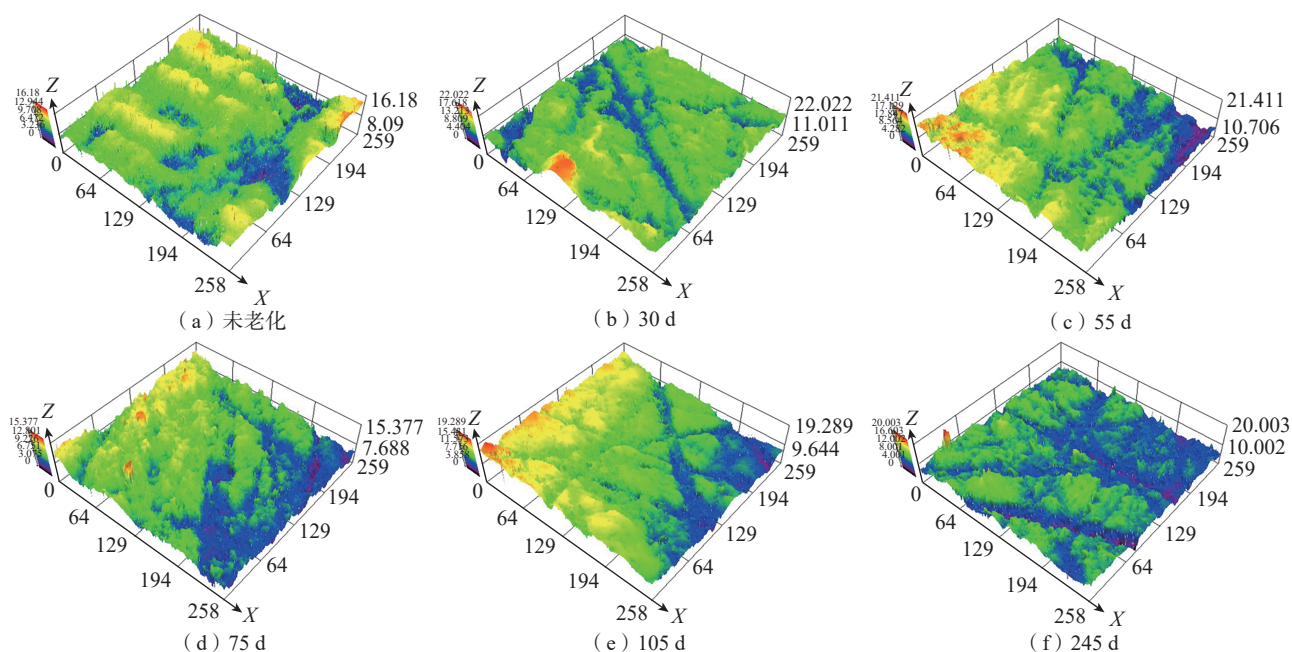


图 4 不同老化时间下环氧树脂样品的 LSCM 三维显微结构

Fig.4 Three-dimensional LSCM microstructure of epoxy resin specimen at different aging time

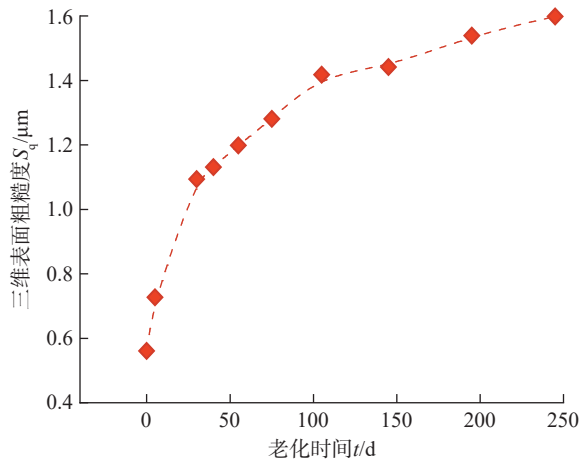


图5 老化时间对环氧树脂试样三维表面粗糙度的影响

Fig.5 Effect of aging time on three-dimensional surface roughness of epoxy resin specimen

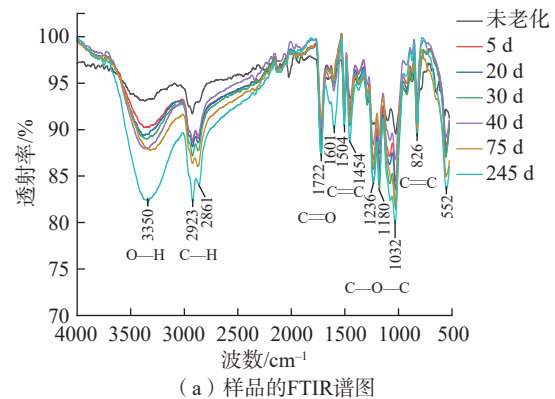
条件为32次扫描,扫描范围为700~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。分析前,将样品置于干燥器中进行水分平衡和调节。随后,在衰减全反射(ATR)模式下分析不同老化时间的试样。

未老化及老化后环氧树脂样品的FTIR谱图如图6所示。可以看出,各元素基团的振动强度存在显著差异,表明材料在老化环境中发生了化学变化。3350 cm⁻¹处的宽峰归属于羟基O—H的伸缩振动,该振动衍射峰来自于氢键,老化时间增加,振动峰强度增强,表明湿热老化后的环氧树脂受到环境中水分的影响。2923 cm⁻¹和2861 cm⁻¹处的峰值与C—H的伸缩振动有关。从各组环氧树脂样品的FTIR光谱扩展区域(图6(b))可以看出,1722 cm⁻¹处的吸收峰属于C=O的伸缩振动,可能为饱和醛类、酮类或酸类;1601~1454 cm⁻¹处的特征吸收峰对应于苯环中C=C的伸缩振动;1236~1032 cm⁻¹处的吸收峰归属于醚键C—O—C的伸缩振动,可能为醛类或酮类;826 cm⁻¹处的峰归因于苯环上C=C的弯曲变形振动。

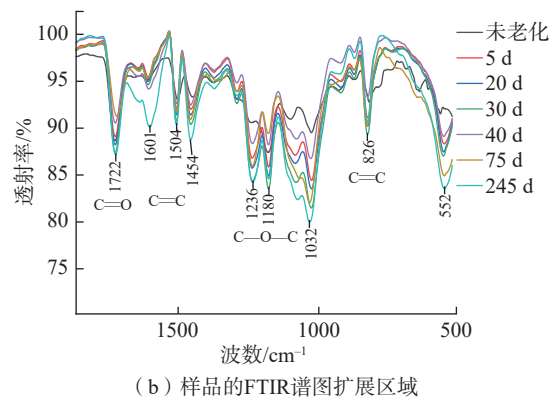
将不同老化时间下环氧树脂样品的羟基O—H振动吸收峰值对老化时间作图,得到相对透过率R_t曲线,如图7所示。可以看出,在湿热加速老化条件下,随老化时间的延长,环氧树脂样品O—H的相对透过率逐渐变小(即吸光度逐渐变大),振动吸收峰值强度逐渐变大,说明在湿热老化过程中,元素基团相互发生化学反应生成了更多的水分子或环氧树脂基,这些基团的吸水导致老化现象显著^[19]。

2.2.2 XPS 光谱特性分析

XPS技术可用于环氧树脂基体的分子结构变化分析。使用配备有消色差Al Kα X射线源的PHI Quantera II光电子光谱仪(日本ULVAC-PHI)对环氧树脂样品进



(a) 样品的FTIR谱图



(b) 样品的FTIR谱图扩展区域

图6 不同环氧树脂样品的FTIR谱图

Fig.6 FTIR spectra of different epoxy resin specimen

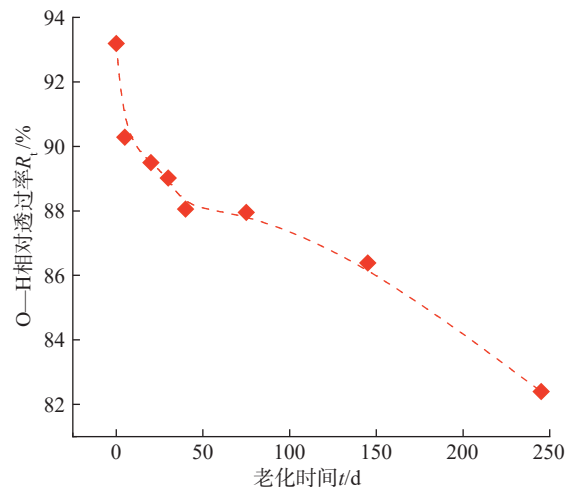


图7 不同老化时间下环氧树脂O—H相对透过率

Fig.7 O—H relative transmittance of epoxy resin at different aging time

行XPS分析。具体参数为压力 6.7×10^{-8} Pa、起飞角度45°、测量扫描范围0~1000 eV、步长1 eV。高分辨率扫描步长为0.1 eV的C 1s和O 1s被记录,通过参考284.8 eV处的烃组分校正结合能。

将湿热老化过程划分为老化初期(0~25 d)、老化中期(26~75 d)、老化末期(76~245 d)3个加速老化阶段,

并分别取与之对应的3组环氧树脂样品(老化时间分别为20 d、75 d、245 d)进行XPS分析。图8(a)为3组环氧树脂样品加速老化后的XPS总谱图,图8(b)~(d)为3组环氧树脂样品的C 1s精细光谱图。可以看出,环氧树脂中的C元素可能有3种存在形式:C—C/C—H、C—O和C=O,对应的结合能分别为284.8 eV、286.3 eV和288.8 eV,因N元素为环氧树脂基体固化剂中的少量杂质,因此不对C—N进行分析。

从图8还可以看出,在湿热加速老化过程中没有出现新的特征峰。将C—O与C=O的谱图振动特征峰面积对加速老化时间作图(图9),可以观察到C—O的特征峰面积由2318.63005减小到1922.63980,呈下降趋势;C=O的特征峰面积由187.57525增大到240.96955,呈上升趋势。此现象在表1所示的元素及官能团含量变化中也得到了印证,因此可以判定环氧树脂在湿热老化过程中发生了氧化反应,C—O经化学反应被氧化成了C=O^[16]。结合试验数据与表1可以得到,环氧树脂中C和O元素的结合能在老化20 d、75 d、245 d后保持不变,分别为284.1 eV和531.1 eV;同时,随着湿热加速老化时间的增加,C元素的原子百分比减小,而O元素的原子百分比略有增加,说明在加速老化过程中可能发生

了氧化交联或氧化分解反应。进一步分析不同老化阶段对应样品的O/C相对含量(图10),可以观察到O/C值从老化初期的0.2531增加到老化末期的0.3038,推测环氧树脂表面形成了新的含氧物质,说明其化学键受到了老化影响。上述变化及分析与FTIR所得结论一致。

3 结果与讨论

3.1 跨尺度关联性分析

在一定范围内,材料力学性能的变化与老化时间呈对数函数关系,即

$$P = -A \ln t + B \quad (1)$$

式中, P 为初始时刻或某一老化时刻的抗拉强度; A 、 B 为性能变化常数; t 为老化时间。

选取抗拉强度作为评价和预估纤维壳体环氧树脂基体贮存寿命的力学性能指标。对湿热老化条件下环氧树脂基体的抗拉强度 P 随老化时间 t 的变化曲线进行线性拟合(图11),得到式(1)中的变化常数 $A=16.227$ 、 $B=91.187$,因此求得抗拉强度与老化时间之间的函数关系,即

$$P = -16.227 \ln t + 91.187 \quad (2)$$

根据以上分析,基于线性函数、指数函数、幂函数、对

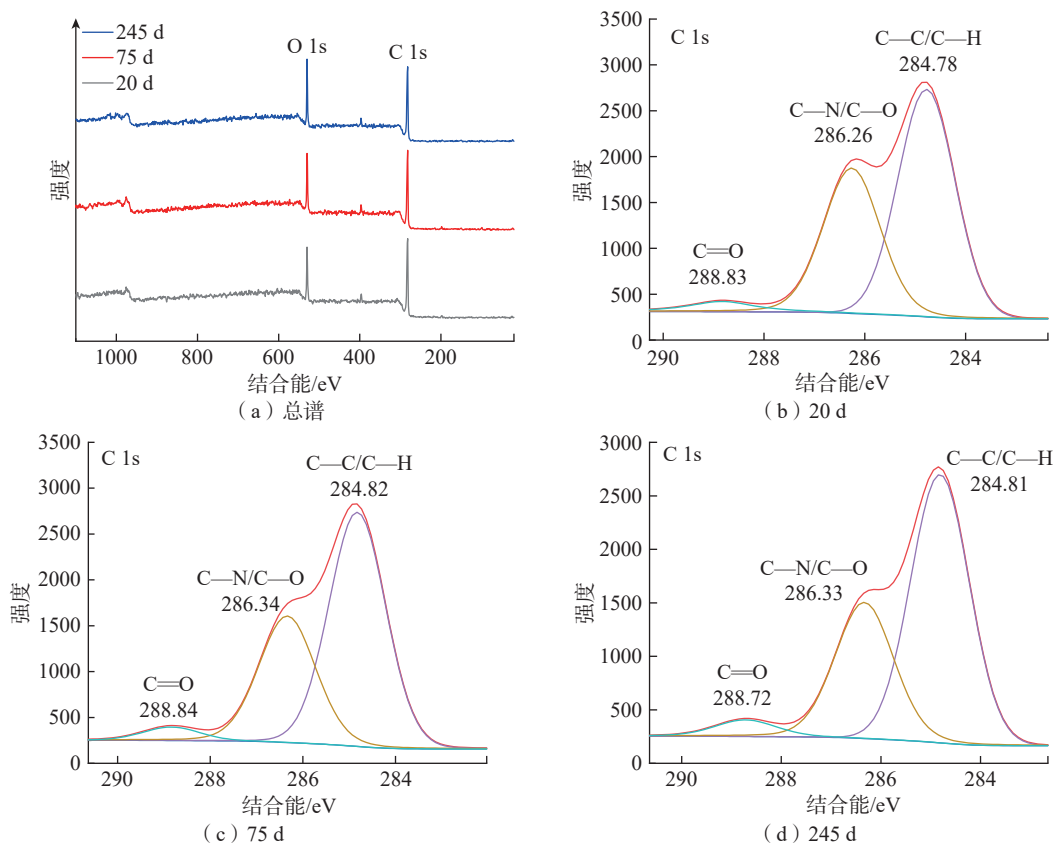


图8 不同老化时间下环氧树脂样品的XPS谱图

Fig.8 XPS spectra of epoxy resin specimen at different aging time

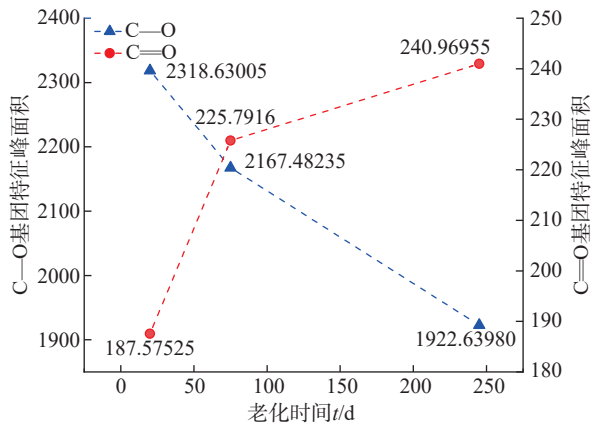


图9 加速老化后环氧树脂样品的化学键特征峰面积变化
Fig.9 Variation in characteristic peak area of epoxy resin specimen after accelerated aging

表1 不同老化时间下环氧树脂样品中元素原子百分比和结合能的变化

Table 1 Variation in element atomic percentage and group binding energy of epoxy resin specimen at different aging time

元素 / 基团	结合能 /eV	原子百分比 /%		
		20 d	75 d	245 d
C	284.1	79.8	77.2	76.7
O	531.1	20.2	22.8	23.3
C—C/C—H	284.8	61.63	62.16	57.21
C—O	286.3	38.81	34.69	33.46
C=O	288.8	3.67	3.98	4.38

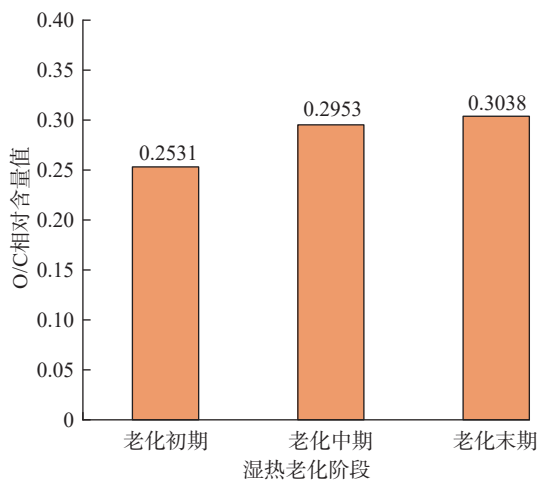


图10 不同老化时间下环氧树脂样品的 O/C 相对含量
Fig.10 O/C relative content of epoxy resin specimen at different aging time

数函数 4 种常用函数模型,对环氧树脂微观表征参数三维表面粗糙度-老化时间曲线进行拟合,探究适用于环氧树脂基体微观老化性能的代表函数,拟合结果如图 12

所示。对比 4 种函数模型的拟合结果发现,拟合函数为指数函数时, $R^2=0.974$,可靠性最高,对应的拟合函数关系式为

$$S_q = -0.973 \exp(-0.0179t) + 1.567 \quad (3)$$

采用相同方法,使用 4 种函数模型对环氧树脂基体微观表征参数 O—H 相对透率-老化时间曲线进行拟合,探究适用于环氧树脂基体微观老化性能的代表函数,拟合结果如图 13 所示。对比 4 种函数模型拟合结果发现,拟合函数为对数函数时, $R^2=0.905$,可靠性最高,对应的拟合函数关系式为

$$R_t = 101.988 - 3.3 \ln(t + 19.497) \quad (4)$$

基于老化时间,对宏观力学性能参数和细观、微观损伤表征参数的拟合曲线作归一化处理,采用时间序列分析技术探究宏观力学性能参数和细观、微观损伤表征

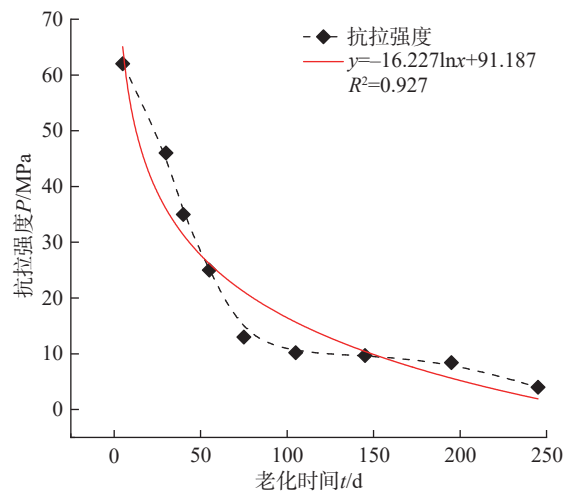


图11 环氧树脂基体抗拉强度的拟合曲线
Fig.11 Fitted curve of tensile strength of epoxy resin matrix

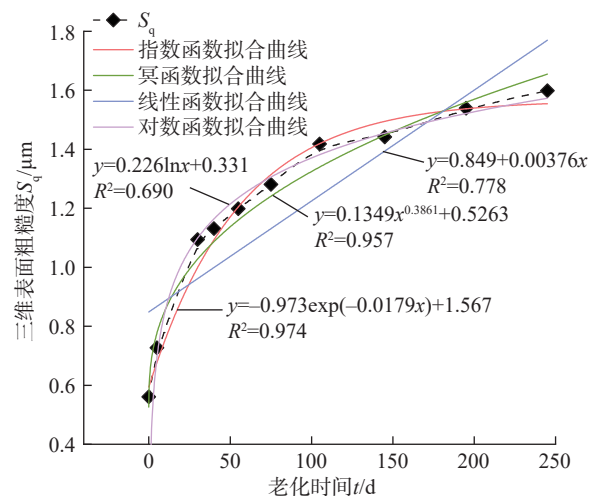


图12 环氧树脂基体三维表面粗糙度-老化时间拟合曲线
Fig.12 Fitted curves of three-dimensional surface roughness-aging time of epoxy resin matrix

参数之间的关联性,并建立关键损伤表征参数和力学性能参数之间的相关性函数关系,如下所示。

(1) 细观-宏观关联性函数:

$$P = -16.227 \ln[-55.866 \ln(1.610 - 1.028 S_q)] + 91.187 \quad (5)$$

(2) 微观-宏观关联性函数:

$$P = -16.227 \ln[\exp(30.905 - 0.303 R_t) - 19.497] + 91.187 \quad (6)$$

因此可知,在加速湿热老化过程中,纤维缠绕壳体裙部粘接区域的环氧树脂基体宏观力学性能的下降与三维表面粗糙度(细观)呈负相关,与羟基分子相对透过率(微观)呈正相关。上述所得变化规律可用于评价环氧树脂材料宏观-细观-微观的跨尺度老化损伤过程。

3.2 损伤失效机理分析

在高温环境中,水分子进入环氧树脂,引起一系列

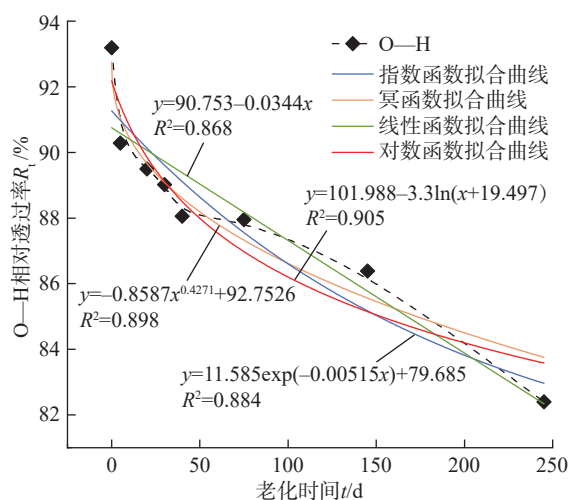


图 13 环氧树脂基体 O—H 相对透过率-老化时间拟合曲线
Fig.13 Fitted curves of O—H relative transmittance-aging time of epoxy resin matrix

化学和物理老化反应^[20-22]。化学老化主要是环氧树脂化学结构的变化,包括水解导致材料断键、解交联等化学过程,会对材料产生不可恢复的永久性破坏。物理老化主要包括溶胀作用、刚度下降、裂纹或其他形态变化、环氧基体的破坏等,其中溶胀作用使系统自由体积增大,加速吸湿,且增大了材料分子间距,使得环氧树脂基体塑化,材料刚度下降;水分子扩散过程中,会引发裂纹或其他形态变化,加速吸湿;裂纹的产生使得水分子与环氧树脂基体充分接触,致使基体破坏。

研究表明,在湿热环境中发生的水解反应最有可能引发环氧树脂链的断裂^[23]。对湿热老化后的材料进行分子级化学结构检测,发现 C=O 和 -OH 的特征峰变化明显;吸水后,环氧树脂内部生成 C—O 和 N—CO—N 键且主链发生断裂。在湿热老化样品中,1722 cm⁻¹ 处的吸收峰显著增强,可能归因于羰基 C=O 的形成,表明老化引发氧化反应,导致形成“深陷阱”。Soles 等^[24]发现极性羟基与氢键的形成有关,在不含氨基的环氧基团中,氢键形成有两种可能的途径:(1)羟基与最临近醚基中的氧形成氢键(O···HO);(2)两个羟基形成氢键(OH···OH)。

因此,如图 14 所示,环氧树脂在湿热环境中的跨尺度失效机理可概述为:水分首先通过渗透作用进入材料内部,与材料发生化学反应,破坏了环氧树脂中的聚合物链,发生主链的断裂和重组,导致环氧树脂材料逐渐产生微裂纹;之后,水分在内外压差的作用下大量进入材料内部(并且远多于渗透作用吸收的水分),而且内部裂纹的存在会给水分提供存储空间;随着含水量的增大,水分子优先与环氧亲水基团结合形成氢键,水分子与环氧树脂链之间的相互作用增加,致使基体抵抗变形的能力不断下降,裂纹在原有基础上继续发展,不断增

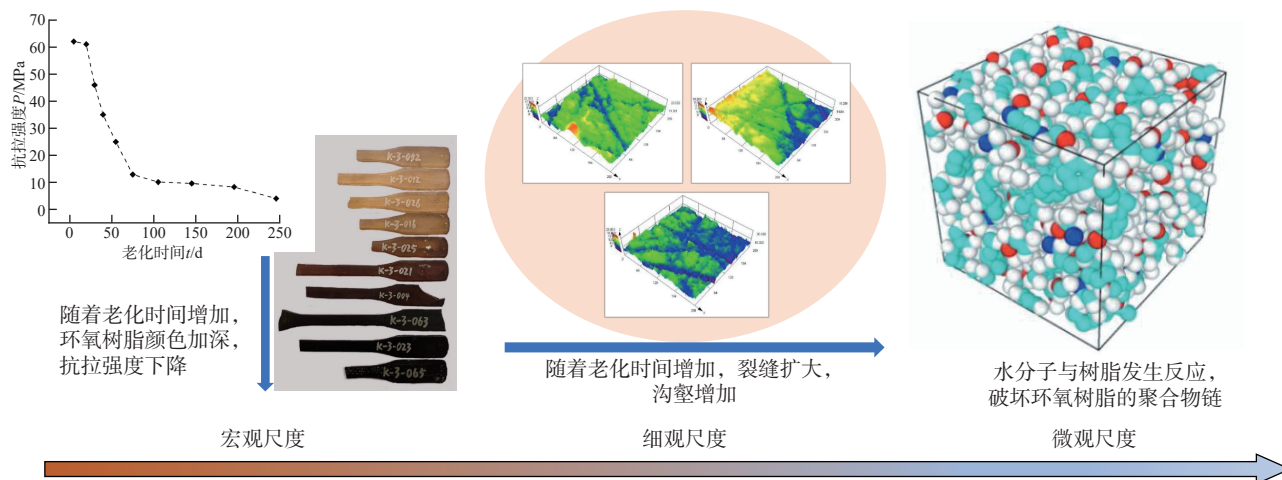


图 14 环氧树脂基体加速老化过程中的跨尺度损伤机理
Fig.14 Cross-scale damage mechanism of epoxy resin matrix during accelerated aging process

多、变宽、加深^[25]；最终环氧树脂基体材料出现大量裂纹，宏观力学性能不断退化，进而导致材料失效。

4 结论

(1) 加速老化后的环氧树脂基体材料宏观抗拉强度与老化时间呈递减关系。在初始老化期间，抗拉强度快速下降，随着老化时间的延长，下降程度逐渐减缓。

(2) 细观损伤形貌试验结果表明，随着老化时间的增加，环氧树脂基体材料表面首先出现小的冲沟，湿热循环产生的化学老化导致材料发生脆化，韧性降低，表面产生空洞并膨胀致破碎，使得基体材料中的沟壑数量明显增加。微观表征测试分析表明，环氧树脂基体元素基团的相互化学反应生成了更多的水分子，具体表现为羟基 O—H 相对透过率随老化时间的增加而减小；由 O/C 相对含量的增加推测出，环氧树脂表面形成了新的含氧物质，可能发生了氧化交联或氧化分解反应。

(3) 通过对环氧树脂基体微细观表征参数曲线进行拟合，并与宏观力学性能变化曲线进行对比，得到环氧树脂基体材料湿热加速老化后宏观—细观—微观的跨尺度关联性曲线与方程；揭示了环氧树脂宏观力学性能与细观三维表面粗糙度呈负相关，与微观羟基 O—H 相对透过率呈正相关。

参考文献

[1] 侯晓, 张旭, 刘向阳, 等. 固体火箭发动机药柱结构完整性研究进展[J]. 宇航学报, 2023, 44(4): 566–579.
 HOU Xiao, ZHANG Xu, LIU Xiangyang, et al. Research progress on structural integrity of solid rocket motor grain[J]. Journal of Astronautics, 2023, 44(4): 566–579.

[2] 崔昭霞. 纤维缠绕壳体应力变形及损伤研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2003.
 CUI Zhaoxia. A study on the stress and damage of fiber winding composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2003.

[3] 侯晓, 秦谊, 丁文辉. 固体火箭发动机复合材料壳体承载力分析[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1343–1349.
 HOU Xiao, QIN Yi, DING Wenhui. Load-bearing capacity analysis of composite case structure of solid rocket motor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1343–1349.

[4] LIU L L, XU K L, XU Y B, et al. Experimental study of quasi-static and dynamic tensile behavior of epoxy resin under cyclic hydrothermal aging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 200: 109940.

[5] 孙书, 李秀杰, 回天力, 等. 航天器用 4211 环氧树脂体系湿热老化试验与贮存寿命评估[J]. 载人航天, 2022, 28(6): 766–770.
 SUN Shu, LI Xiujie, HUI Tianli, et al. Hydrothermal aging test and storage life evaluation of 4211 epoxy resin system for spacecraft[J]. Manned Spaceflight, 2022, 28(6): 766–770.

[6] BAHROLOLOUMI A, MOROVATI V, SHAAFAEY M, et al. A multi-physics approach on modeling of hygrothermal aging and its effects on constitutive behavior of cross-linked polymers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2021, 156: 104614.

[7] 李波. 湿热老化对环氧树脂复合材料电学性能影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
 LI Bo. Study on the effect of hydrothermal on electrical properties of epoxy resin composite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.

[8] 刘新, 武湛君, 蔡永超, 等. 超低温处理对 T700 碳纤维/环氧复合材料拉-压疲劳性能的影响[J]. 宇航学报, 2014, 35(7): 850–856.
 LIU Xin, WU Zhanjun, CAI Yongchao, et al. Effect of cryogenic treatment on tension-compression fatigue properties of T700/epoxy composite[J]. Journal of Astronautics, 2014, 35(7): 850–856.

[9] ROGGENDORF C, SCHNETTLER A. Accelerated hydrothermal aging of epoxy resin based syntactic foams with polymeric microspheres[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(3): 973–980.

[10] DOGAN A, ATAS C. Variation of the mechanical properties of E-glass/epoxy composites subjected to hygrothermal aging[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(5): 637–646.

[11] 李玥, 叶林, 赵晓文. 碳纤维增强环氧树脂复合材料盐雾腐蚀行为及其老化分子机制[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5): 91–97.
 LI Yue, YE Lin, ZHAO Xiaowen. Salt-spray corrosion behavior and aging molecular mechanism of carbon fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(5): 91–97.

[12] 郭亚林, 崔红, 田建团, 等. 蒙脱土对炭/酚醛树脂复合材料性能的影响[J]. 宇航学报, 2009, 30(6): 2398–2402.
 GUO Yalin, CUI Hong, TIAN Jiantuan, et al. Effects of MMT on the properties of carbon/phenolic resin composites[J]. Journal of Astronautics, 2009, 30(6): 2398–2402.

[13] CYSNE BARBOSA A P, FULCO A P P, GUERRA E S S, et al. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 110: 298–306.

[14] BEURA S, CHAKRAVERTY A P, PATI S N, et al. Effect of salinity and strain rate on sea water aged GFRP composite for marine applications[J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105056.

[15] 沈镇, 席近远, 杨东, 等. 分层缺陷对复合材料壳体裙连接区轴向承载性能影响分析[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(6): 930–937.
 SHEN Zhen, XI Jinyuan, YANG Dong, et al. Study of delamination defects impact on axial load-bearing capacity of lap structure between skirt and composite case[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2023, 46(6): 930–937.

[16] LIU J, LI X B, XU L K, et al. Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 59–66.

(下转第 129 页)