

超低温用碳纤维增强树脂基复合材料的性能研究

王晓蕾^{1,2} 王芳³ 刘千立^{1,2} 王钧⁴ 田杰^{1,2}

(1 上海复合材料科技有限公司,上海 201112)

(2 上海航天树脂基复合材料工程技术研究中心,上海 201112)

(3 上海航天技术研究院,上海 201111)

(4 武汉理工大学,武汉 430070)

文 摘 根据低温液氧贮箱的缠绕工艺与特殊使用环境要求,分别针对3种自制的环氧树脂体系进行系统的工艺特性与低温抗裂纹性能研究。在此基础上以T700纤维复合材料为研究对象,详细考察其在超低温和高低温循环条件下的力学性能稳定性,并对其液氧相容性进行测试。最终以小型碳纤维复合材料筒体进行综合性能验证。研究结果表明,SFC-3环氧树脂具有较好的缠绕工艺特性,且在超低温和高低温交变条件下具有优异的抗裂纹特性。T700/SFC-3环氧复合材料分别经过高低温交变和超低温处理后,拉伸性能保留率在92%以上,且该复合材料具有良好的液氧相容性。T700/SFC-3环氧树脂复合材料筒体具有极好的耐高低温稳定性和气密性。

关键词 碳纤维,复合材料,液氧贮箱,超低温

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.05.007

Performance of Ultra-Low Temperature Carbon Fiber Reinforced Resin Based Composites

WANG Xiaolei^{1,2} WANG Fang³ LIU Qianli^{1,2} WANG Jun⁴ TIAN Jie^{1,2}

(1 Shanghai Composite Materials Technology Co. Ltd, Shanghai 201112)

(2 Shanghai Engineering Research Center of Aerospace resin based composite, Shanghai 201112)

(3 Shanghai Institute of Aerospace Technology, Shanghai 201111)

(4 Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract According to the requirements of winding technology and special use environment of low temperature liquid oxygen tank, the technological characteristics of three kinds of self-made epoxy resin and the property of low temperature crack resistance were studied. Then, the mechanical properties of T700 carbon fiber reinforced composites were investigated under ultra-low temperature and high-low temperature cycling treatments. Finally, a small carbon fiber reinforced composite cylinder was used for the comprehensive performance test. The results showed that SFC-3 epoxy resin had better winding technology and excellent crack resistance property under ultra-low temperature and high-low temperature cycling treatments. After the aforementioned treatments, the tensile performance retention rates of T700/SFC-3 epoxy composites were above 92% respectively, and the composite material had good liquid oxygen compatibility. T700/SFC-3 epoxy resin composite cylinder had excellent high and low temperature stabilities and gas tightness.

Key words Carbon fiber, Composite materials, Liquid oxygen tank, Ultra-low temperature

0 引言

燃料贮箱作为未来进行低地球轨道载人深空探

索任务的航天器的关键部件,成为减重的重点。现有的低温燃料贮箱都是由金属材料制造,最初是由牌号

为 2219 的铝合金制备,后来改用牌号为 2195 的锂铝合金。贮箱通常占据航天器总结构质量的 60% 左右,具有高比强度、比模量的复合材料成为各国航天企业关注的未来航天器贮箱的重要材料,金属贮箱被复合材料完全替代技术也被国际公认为是“改变游戏规则”的技术^[1-3]。相对于 2219 合金、锂铝合金低温贮箱,复合材料低温贮箱可分别减重 40%、30% 左右,因此开展液氧贮箱复合材料的研究具有巨大的诱惑力和应用前景^[4-6]。

洛·马公司、波音公司、NASA、美国空军研究实验室等国外企业根据航天器发展趋势,先后开发出大尺寸全复合材料低温液氧贮箱^[7-8]。国内相关研究多为理论性和建议性的论文成果,尚未发现复合材料贮箱的实际应用成果。例如,国防科技大学的王戈等人在论证了复合材料作为贮箱材料应用的必要性和可行性的基础上,围绕着聚合物与液氧相容性机理开展了相关的研究工作,并初步确定了树脂体系配方^[9]。目前,针对温液氧贮箱的关键问题国内缺乏系统的研究。

本文在考虑低温液氧贮箱工艺性能、低温抗裂纹特性的基础上,开展自制耐低温环氧树脂体系的筛选。并结合低温液氧贮箱的实际工况,对 T700/环氧树脂复合材料在超低温和高低温循环条件下的力学性能稳定性以及复合材料与液氧的相容性进行考察。在此基础上制备小型复合材料筒体,对其经过液氧超低温、超低温处理后的气密性进行详细研究。研究结果可为新一代运载火箭用全复合材料低温燃料贮箱的制造奠定技术基础。

1 试验

1.1 原材料

树脂体系为自制的 SFC-1、SFC-2 和 SFC-3 3 种耐超低温环氧树脂体系,碳纤维为东丽公司的 T700-12K 碳纤维。

1.2 试样制备

1.2.1 复合材料制备

采用无溶剂缠绕工艺制备 T700/环氧单向复合材料预制品,然后再利用热压罐工艺制备复合材料,具体固化制度如下:(1)25~80℃升温速率 1℃/min;(2)80℃保温 2 h;(3)80~120℃升温速率 1℃/min;(4)120℃保温 6 h。

1.2.2 复合材料筒体试验件制备

采用 $[\pm 45/90]_n$ 的缠绕工艺制备 T700/环氧树脂复合材料筒体,内径为 98 mm,厚度为 4 mm,长度为 320 mm。通过液氧进行浸泡处理,再将其与铝合金法兰进行胶接,得到复合材料筒体试验件。

1.3 性能测试

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 5 期

1.3.1 树脂浇注体低温抗裂纹性能

将树脂浇注体与开槽的树脂浇注体分别 7 d 液氮浸泡和-196~60℃10 次交变的处理,每组试样 3 个。选择液氮是因为其相比于液氧具有更低的沸点,前者沸点为-196℃,后者沸点为-183℃。开槽处理是为了更好的分析树脂存在微裂纹时在低温过程中裂纹的扩展情况。

1.3.2 复合材料耐低温性能

分别对复合材料高低温循环、长期低温耐受性能进行测试。针对上述两种条件分别对单向复合材料进行如表 1 所示条件进行处理,处理后待试样恢复至室温状态,采用英国 Camscan 公司的 Apollo-300 场发射扫描电镜考察复合材料低温抗裂纹性能。并依据 GB/T3354—99 采用美国 Instron 公司的 CMT5150 万能力学试验机对初始及低温处理后的复合材料 0°拉伸性能进行测试。

表 1 低温处理条件设置

Tab. 1 Low temperature treatment conditions

序号	低温因素	具体处理条件
1	高低温循环	复合材料试样放入液氮中(-196℃),随后放入 60℃保温,每个过程保持 5 min,等待温度稳定后再改变环境,高低温循环操作 20 次。
2	长期低温处理	复合材料在液氮中浸泡 50 h

1.3.3 复合材料液氧相容性

依据美国 ASTM 2512—95 标准进行复合材料液氧相容性测试,将一定质量的重锤从特定高度自由落下,击中完全浸渍在液氧中的复合材料试样,观察试样在液氧冲击下发生反应的敏感性。

1.3.4 复合材料筒体性能

将固化后的复合材料筒体放置于液氧中,随后放入 60℃保温,每个过程保持 5 min,等待温度稳定后再改变环境,高低温循环操作 20 次。然后,将复合材料筒体与铝合金法兰进行胶接固化,再将其置于室温,充入 0.47 MPa 空气保持 10 h,观察压力变化。

2 结果与讨论

2.1 超低温复合材料树脂体系的选择

全复合材料低温液氧贮箱通常采用缠绕工艺,由于贮箱对密封性与防渗漏性能要求较高,需要采用无溶剂缠绕中温固化的成型工艺,因此对树脂的黏度与固化特性提出较高要求。此外,超低温下树脂链段运动受到抑制韧性降低,在内应力作用下树脂易产生微裂纹或裂纹的扩展,从而引发贮箱发生泄露甚至破坏。总之,需要对树脂体系进行筛选,最佳的树脂配

表 2 耐低温树脂体系工艺性能评价

Tab. 2 Processing property evaluations of low temperature resistant resin

环氧树脂	固化温度 / $^{\circ}\text{C}$	室温黏度 / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	凝胶时间 /h
SFC-1	120	74	18
SFC-2	120	83	15
SFC-3	120	60	>20

方应具备两个条件：一是满足无溶剂缠绕中温固化的工艺要求,保证纤维与树脂浸润性好,纤维分布状态好,进而保证最终制品的性能好;另一个是树脂具有优异的抗裂纹特性。根据上述要求筛选出的树脂体系应达到以下技术指标:

(1)树脂液体在常温的黏度应控制在 $400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下;

(2)树脂液体的在缠绕工艺温度下的凝胶时间大于 8 h ,即在 8 h 内不发生明显的化学反应,黏度几乎不变化;

(3)树脂在 -196°C 浸泡,以及 $-196 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 循环处理后不出现裂纹。

根据上述要求,分别对 SFC-1、SFC-2 与 SFC-3 3 种环氧树脂的工艺特性进行研究,结果见表 2。3 种树脂均具有较低的固化温度 (120°C),同时其具有黏度低、凝胶时间长的突出优势,满足无溶剂贮箱缠绕的工艺要求。

进一步对树脂的低温抗裂纹性能进行评价,SFC-1 树脂的低温测试结果见图 1,对比图 1(a)(c)可知未开槽树脂浇注体经过低温浸泡和高低温循环后未出现宏、微观裂纹。但开槽的树脂浇注体在低温浸泡和高低温循环后,在开槽尖端处产生明显的裂纹。同样的测试结果也发生在 SFC-2 树脂中(图 2),说明 SFC-1 与 SFC-2 树脂经过低温处理自身不易产生裂纹,但其抗裂纹扩展的能力较差。

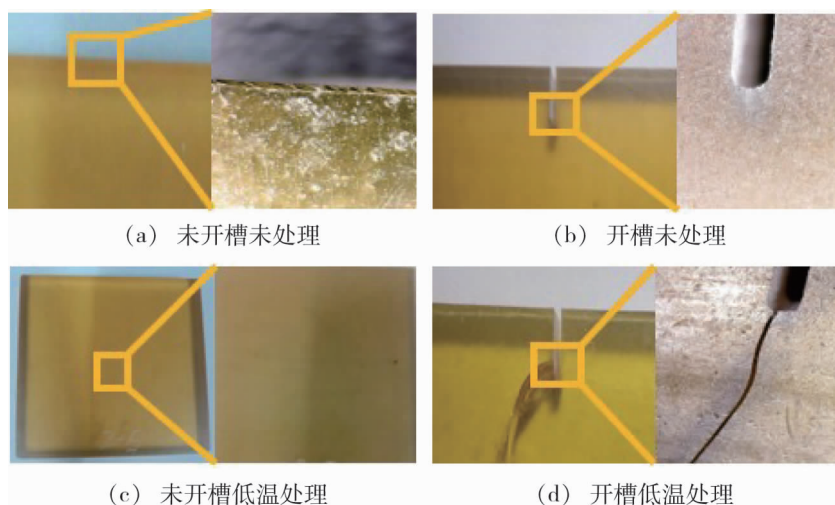


图 1 SFC-1 环氧树脂浇注体低温的处理测试结果

Fig. 1 Results of low temperature treatment of SFC-1 epoxy resin casting body

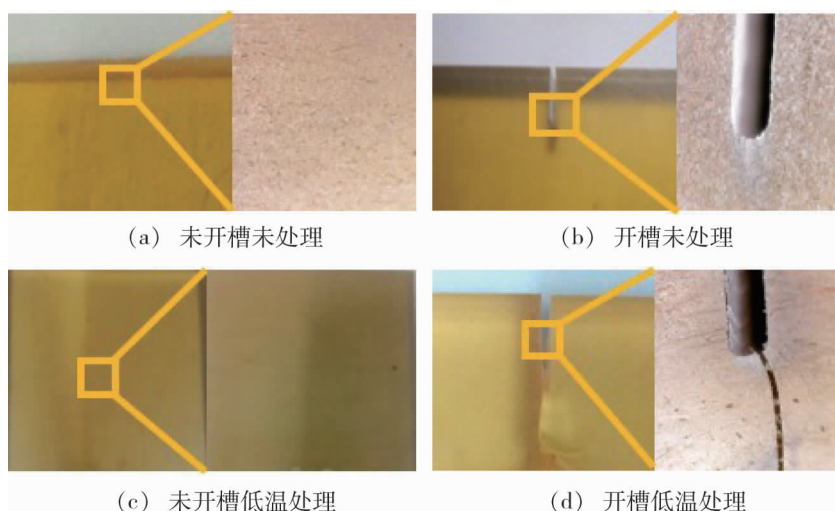


图 2 SFC-2 环氧树脂浇注体低温处理测试结果

Fig. 2 Results of low temperature treatment of SFC-2 epoxy resin casting body

SFC-3 环氧树脂浇注体的低温处理测试结果 SFC-3 环氧树脂浇注体的低温处理测试结果见图 3, 对比可发现, 无论开槽与否, 该配方树脂在低温浸泡与热冲击处理后, 在宏观与微观尺度上均不存在裂纹。该

结果表明, SFC-3 环氧树脂浇注体在低温处理后不会产生裂纹, 而且其中的预制裂纹在经历低温处理后亦未扩展, 表现出极优异的抗裂纹性能。

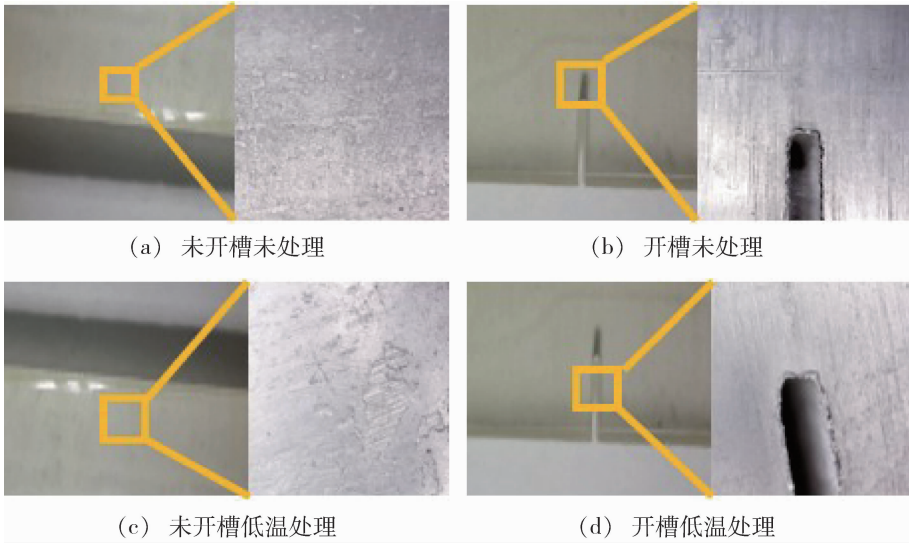


图 3 SFC-3 环氧树脂浇注体低温处理测试结果

Fig. 3 Results of low temperature treatment of SFC-3 epoxy resin casting body

2.2 复合材料耐低温性能

图 4(a) 中初始 T700/SFC-3 环氧复合材料的表面不存在裂纹, 当分别经过高低温循环和液氮低温处理后, 复合材料表面在宏观和相对微观的层面上均无

裂纹出现 [(图 4(b)(c))]。上述现象说明, 由筛选出的 SFC-3 环氧树脂制备的碳纤维复合材料具有优异的低温抗裂纹特性。

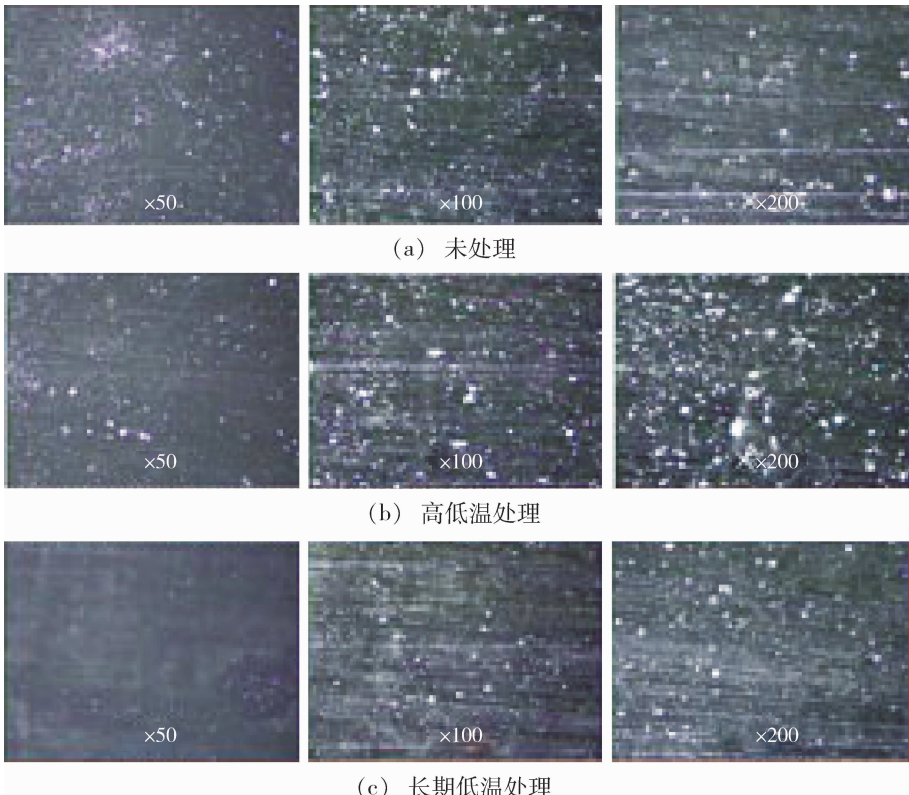


图 4 复合材料表面 SEM 图

Fig. 4 SEM images of composite surfaces

从表3中可知,经过-196~60℃循环处理20次后,T700/SFC-3环氧复合材料的拉伸强度从1592.1 MPa大幅提高到1990.4 MPa,而拉伸模量基本未发生明显变化。经过长达50 h的液氮浸泡后,复合材料的拉伸强度提高到2044.7 MPa,提高幅度达28.4%。而拉伸模量从132.1 GPa降低到122.1 GPa,性能保留率为92.4%。这可能与高低温循环复合材料残余应力消除有关。初始复合材料由120℃固化得到,室温力学性能测试条件下残余热应力使其拉伸强度处于偏低的水

平。经过-196~60℃循环处理以及长期低温处理~室温过程处理后,其中的残余热应力可得到释放,因而拉伸强度得到提高。同时,超低温处理过程中树脂链段运动受到影响,自由体积降低从而发生明显的收缩,故在残余热应力的释放过程中通常伴随着树脂-纤维间界面性能的部分破坏。由于低温浸泡的时间长达50 h,这个过程对界面的破坏程度也相对偏高,拉伸过程中应力从树脂到纤维的传递效率出现降低,从而表现为拉伸模量的小幅度下降。

表3 高低温处理后复合材料力学性能

Tab.3 Mechanical properties of composite after high/low temperature treatments

室温拉伸性能		高温拉伸性能		低温拉伸性能	
强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa
1592.1±71.9	132.1±8.4	1990.4±74.1	136.6±7.8	2044.7±96.5	122.1±3.3

2.3 复合材料液氧相容性研究

在T700/SFC-3环氧复合材料的20次液氧冲击试验中,发生4次烧痕反应,未发生其他剧烈反应。根据复合材料液氧冲击过程中的现象,对不同反应强度分别给予一定的加权系数,计算冲击反应敏感性(IRS),从而综合反应次数和反应强度两个因素,反映出材料的液氧冲击敏感性。加权系数规定为:爆炸燃烧为1;爆炸为0.9;火花为0.7;火星为0.6;烧痕为0.4。通过加权计算,得到复合材料的IRS为8.0%,此值满足国际认定的复合材料液氧贮箱IRS≤10.0%的要求。

2.4 复合材料筒体性能研究

将复合材料的筒体进行液氧环境中反复高低温处理后,其表面的形貌未反生明显变化,且无肉眼可见的裂纹产生。向复合材料密封筒体试验件充入0.47 MPa的空气保持10 h后,压力没有反生变化,说明其具有良好的气密性。上述结果表明,T700/SFC-3环氧树脂复合材料筒体具有极好的耐高低温稳定性,并且其与液氧具有较好的液氧相容性,该材料在超低温液氧贮箱中具有较大的应用可能。

3 结论

(1)分别对自制的3种耐低温环氧树脂进行的较全面的性能测试,结果表明SFC-3环氧树脂工艺特性,符合超低温贮箱缠绕的工艺要求。同时SFC-3环氧树脂浇注体在超低温和高低温交变条件下具有优异的抗裂纹特性。

(2)T700/SFC-3环氧复合材料经过20次的-196~60℃的高低温交变处理后,拉伸性能未发生降低;复合材料经过-196℃长达7 d的处理后,拉伸强度提高了28.4%,拉伸模量出现小幅度的降低但其性能保留率仍可达到92.4%。

(3)T700/SFC-3环氧复合材料在20次的液氧冲击试验中仅4次产生烧痕现象,其IRS为8.0%,

满足液氧贮箱的液氧相容性的要求。

(4)T700/SFC-3环氧树脂复合材料筒体具有极好的耐高低温稳定性和气密性,并且其与液氧具有较好的液氧相容性。

参考文献

- [1] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英. 先进树脂基复合材料的发展和应[J]. 航空材料学报,2003,23(10):198-220.
- [2] 陈绍杰,申屠年. 先进复合材料的近期发展趋势[J]. 材料工程,2004,29(9):1-7.
- [3] 陈建良,童水光. 复合材料在压力容器中的应用[J]. 压力容器,2001,118(6):47-50.
- [4] JOHN S, STEVE C. Refinements in the design of the Ares V cargo launch vehicle for NASA's exploration strategy [C]. 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Ares Program II,2008:21-23.
- [5] DAVID J C. Cryogenic technology development for exploration mission [C]. 45th AIAA Aerospace Science Meeting and Exhibit, Fluid and Thermal Management,2007:953-962.
- [6] HARRIS C E, STARNES J H, SHUART M J. Design and manufacturing of aerospace composite structures, state-of-the-art assessment [J]. Journal of Aircraft, 2002, 39(4):545-560.
- [7] KAUSHIK M, JOHN C, KEVIN R, et al. An integrated systematic approach to linerless composite tank development [C]. 46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Material Conference, Materials in Cryogenic Environments I,2005:2089-2105.
- [8] DAN D, JEFF G. Thermoplastic fluoropolymer composite material for lightweight, long-life, nonflammable tanks and structures [C]. 48th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structural Dynamics & Material Conference, Materials in Cryogenic Environments,2012:2025-2032.
- [9] WANG G, LI X D, YAN R. The study on compatibility of polymer matrix resins with liquid oxygen [J]. Materials Science & Engineering, B,2006,132(10):70-73.