

低温贮箱用复合材料的研究进展

郭方亮¹ 刘德博² 邬桃¹ 吴会强² 付绍云¹

(1 重庆大学航空航天学院, 重庆 400044)

(2 北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

文 摘 系统地概括了低温贮箱用复合材料的研究背景、进展动态及研究现状,重点介绍了复合材料低温贮箱成型工艺、复合材料与低温推进剂之间的安全性及复合材料自身的低温力学性能。研究表明:自动铺丝成型工艺推动了无内衬的复合材料低温贮箱的发展;在冷热循环作用下界面等薄弱区域萌生大量微裂纹,机械载荷促进下形成低温推进剂泄漏路径;开发满足液氧相容性要求、工艺要求和力学性能优异的环氧树脂,是发展液氧贮箱用复合材料体系的关键;研究冷热循环作用和改性方法对于复合材料力学性能的影响,对可重复使用航天器复合材料低温贮箱应用的意义重大。

关键词 低温贮箱,复合材料,自动铺丝,泄漏,液氧相容性,力学性能

中图分类号:V1,TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.04.007

Research Progress of Composites for Cryotank

GUO Fangliang¹ LIU Debo² WU Tao¹ WU Huiqiang² FU Shaoyun¹

(1 College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

(2 Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076)

Abstract Research background, progress and current research status of composites for cryotanks are reviewed systematically. The molding process of composite cryotanks, the safety between composites and cryogenic propellants and the low-temperature mechanical properties of composites are highlighted. Studies have shown that the automatic fiber placement promotes the development of non-lined composite cryotanks. A large number of microcracks are formed in weak areas such as interfaces under cryo-thermal cycling, and the leakage path of low-temperature propellant can be formed under mechanical load. Epoxy resin system with excellent liquid oxygen compatibility, mechanical properties and suitable processing performance is the key to develop composites for liquid oxygen storage tanks. Revealing the effects of cryo-thermal cycling and modification methods on mechanical properties of composites is of great significance to the application of reusable spacecraft composite cryotanks.

Key words Cryotank, Composites, Automatic fiber placement, Permeability, Liquid oxygen compatibility, Mechanical properties

0 引言

针对未来航天运输需求的增加,研制可重复使用运载器是航天领域的重要前沿技术之一。结构质量是运载系统的重点关注指标,用于储存液氧、液氢等低温推进剂(液氢:-253℃、液氧:-183℃)的贮箱结构,在运载器系统中占据较大质量比例。故低温贮箱是航天运载器动力系统和结构系统的关键部件,其轻质化水平决定着运载器的主要性能指标^[1]。可重复使用运载器要求贮箱净重与发射总质量比值低于10%,而传统金属材料贮箱基本无法实现该要求^[2]。低温贮箱用材料

的发展经历了铝镁系合金、铝铜系合金、铝锂系合金等金属材料阶段,再到复合材料壳体-金属内衬贮箱阶段,目前研究方向是发展无内衬复合材料贮箱。

1987年,美国MDA公司针对氢分子易渗漏和复合材料低温力学性能差两大难题,研发出了首个复合材料液氢贮箱成品^[3]。随后,MDA公司与NASA进一步开启了液氧环境用复合材料贮箱的研究工作^[4]。2001年,洛克-希德马丁公司和NASA联合宣布成功研制出了 Φ 1.1 m的复合材料液氧贮箱[图1(a)]^[5]。2013年与2014年,NASA与波音公司合作,分别完成了 Φ 2.4 m与 Φ 5.5

收稿日期:2021-04-28

基金项目:国家自然科学基金资助(编号:U1837204);重庆市自然科学基金资助(编号: cstc2020jcyj-bshX0057)

第一作者简介:郭方亮,1992年出生,博士,助理研究员,主要从事复合材料力学研究工作。E-mail: guofangliang@cqu.edu.cn

m的复合材料低温贮箱测试试验[图1(b)和(c)],研究表明其贮箱质量比目前先进的金属贮箱轻30%以上,制造成本低25%,被评为2014年十大国防材料技术突破之一^[6]。2016年Space X公布了其“星际运输系统”的两个最关键的技术之一—— $\Phi 12$ m的碳纤维复合材料液氧贮箱[图1(d)]^[7]。在明显的减重效率及经济优势的驱动下,世界上的其他国家也加大了对低温贮箱的开发力度,日本HOPE-X和SSTO计划,欧空局FESTIP和FLPP计划均将其作为重点研究目标^[1]。我国关于复

合材料低温贮箱的研究起步较晚,2000年以来多家高校和科研院所如中国科学院、哈尔滨工业大学、大连理工大学及重庆大学等逐步开展了液氧贮箱的论证工作^[8-11]。2021年1月,结合多家高校和科研院所的联合攻关,我国首个 $\Phi 3.35$ m直径复合材料贮箱原理样机在中国运载火箭技术研究院诞生[图1(e)],相比金属贮箱可减重30%,强度更高,标志着我国成为全球少数几个具备复合材料贮箱设计制造能力的国家^[12]。

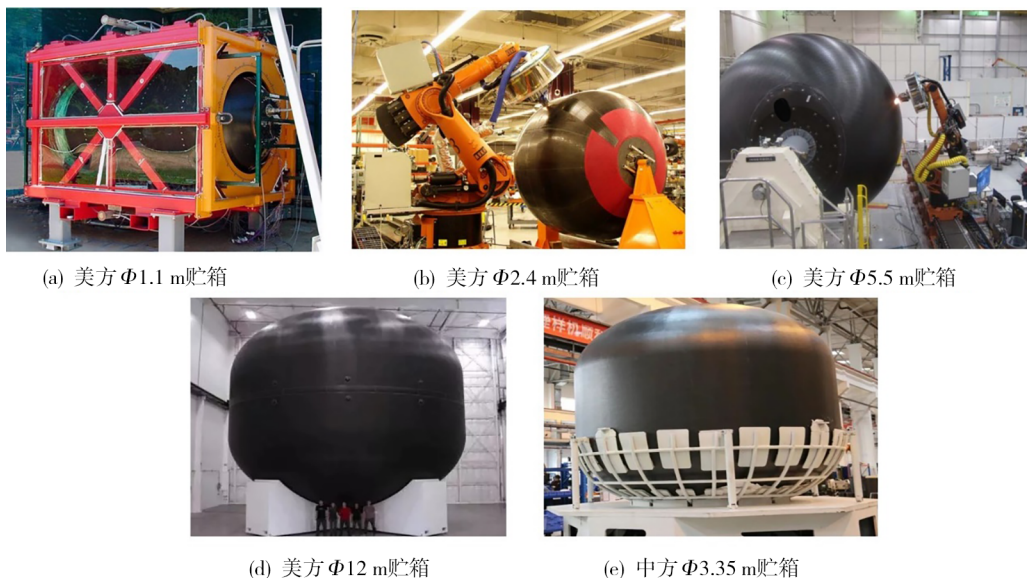


图1 复合材料低温贮箱样机发展

Fig. 1 Development of composite cryotank prototypes

低温贮箱在服役期间受载复杂,是航天运载中事故频发的高危部件^[13-14]。2003年,哥伦比亚号航天飞机事故便是由贮箱热防护层的结构失效导致;2016年,SpaceX公司开发的猎鹰9号火箭爆炸,其主要原因之一是液氧箱内压力过大;2019~2020年,SpaceX公司研发的星舰原型机更是屡次由于贮箱低温测试故障受挫。相比于金属贮箱,复合材料液氧贮箱以其独有的高分子材料特性、树脂基体/碳纤维微观结构以及宏观层合板铺设结构,减重优势明显但在低温下的损伤失效机理也更为复杂。本文结合国内外研究现状,就复合材料低温贮箱成型工艺、复合材料与低温推进剂之间的安全性,以及复合材料自身的低温力学性能三个方面,介绍其相关研究进展。

1 复合材料低温贮箱成型工艺

复合材料低温贮箱的成型工艺主要有缠绕和自动铺丝两种。前者生产效率高、制件可设计性强,一般用于有内衬的贮箱结构^[15]。而缠绕工艺难以精确控制局部的纤维分布,孔隙率相对较高,周期性的缠绕轨迹带来的交叉节点会影响渗漏性能,封头区域的纤维堆积不利于减重,故而对于无内衬的复合材料贮箱而言则多采用自动铺丝成型工艺。自动铺丝

技术结合了机电装备技术、计算机辅助设计技术和材料工艺技术,可实现高效、可靠、低成本的复合材料预浸料铺叠自动化,能够减少拼装、降低废品率,适用于大尺寸复杂构件^[16]。无内衬的复合材料贮箱的两个端面与侧面是一体的,可以减少结构质量及潜在的泄漏路径,并最大限度地提高贮箱可靠性。

为改进自动铺带必须沿着“自然路径”的限制和缠绕技术在“周期性、稳定性和非架空”方面的缺陷,自动铺丝技术在20世纪70年代被提出^[17]。自动铺丝技术利用铺丝头将预浸料纤维束放卷、传输、分割并通过铺放系统的算法将多根纤维束组装成一定宽度的纤维带,然后将纤维带加热、软化并用压实辊压在模具表面^[18]。这种复合材料自动化技术具有以下优势:能够根据构件形状增减预浸纱根数来控制预浸带宽度,材料利用率高;曲面适应性强,适合复杂形状以及大曲率复杂构件;可实现复合材料设计成型一体化、数字化和制造自动化。

20世纪80年代,为了解决纤维束压实、切断和重送的问题,Boeing公司提出了Automated Variable Strained Dispensing Head概念,Cincinnati Milacron公司设计的第一台纤维铺放系统于1990年投入使用,

随着控制系统和CAD/CAM软件的发展,自动铺丝技术的功能也不断完善。国内自动铺丝技术起步较晚,南京航空航天大学于2000年开始自动铺丝样机的研究及试制工作,目前南京航空航天大学、武汉理工大学、哈尔滨工业大学、哈尔滨飞机工业集团有限公司、北京航空材料研究院等单位针对自动铺丝轨迹规划问题^[19-20]进行了大量研究。

波音公司研制的 $\Phi 5.5\text{ m}$ 贮箱^[21]由共粘合圆顶盖,一体式槽型核心裙边和机械紧固盖组成。制造时先对子组件(前盖、贮箱盖等)和贮箱体分别铺丝成型和固化,固化程序温度为93、121和177 $^{\circ}\text{C}$,其次对裙边表面进行铺丝并与箱体热粘合,最后组装端部适配器和泄漏检测装置等。该贮箱成型工艺有着以下特点:具有整体裙边的一体式共固化/共粘合的

球形几何形状,碳纤维环氧树脂预浸料采用非热压罐固化的方式进行固化,自动铺丝结构占比达80%。

波音公司在研制 $\Phi 2.4\text{ m}$ 低温贮箱时,包含了四个具有挑战性的设计特征,即整体构件共固化、非热压罐固化、抗渗漏设计与斜碳纤维无捻纱带,其具体制造流程如图2所示^[21]。上述过程成型工艺对自动铺丝触头的灵活度与几何尺寸有较高要求,波音公司专门定制了实验室级别的自动铺丝系统。该贮箱采用了多连接的方式,可减少紧固件数量、最小化制造成本、最大化强度,并减少潜在的泄漏路径。每次固化和连接后,通过超声波等无损检测方式检查贮箱。为实现整体质量控制,在初始壳体固化后安装了声发射系统,以检测在制造、运输和测试过程中的冲击,并在贮箱内部与外部装有应变计,以供最终测试时使用。

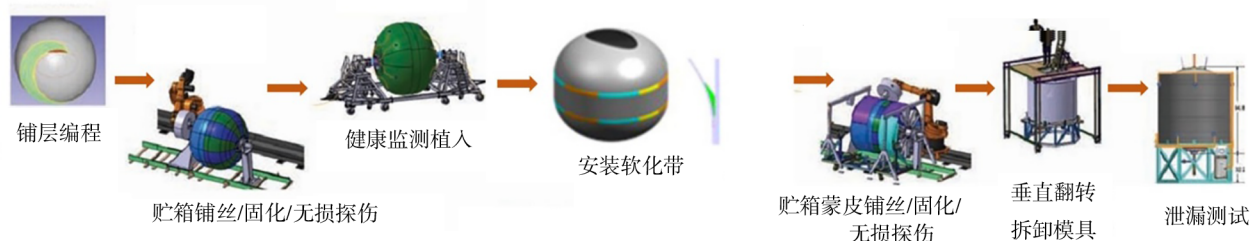


图2 波音公司 $\Phi 2.4\text{ m}$ 复合材料贮箱的制造流程

Fig. 2 Manufacturing process of Boeing 2.4 m diameter composite tank

2 复合材料与低温推进剂之间的安全性

2.1 渗漏性

在低温介质作用下,复合材料低温贮箱的渗漏失效会先于结构承载失效发生,故而复合材料的防渗漏性能研究是其实现贮箱应用的前提^[22]。复合材料贮箱的渗漏行为可以概括为两种情况:第一种是扩散渗漏,即低温推进剂分子在环氧树脂中产生的扩散行为;第二种是微裂纹泄漏,即在热耦合作用下复合材料界面等薄弱区域萌生大量微裂纹,进一步载荷循环后形成低温推进剂泄漏路径^[23]。对于低温贮箱,要求其渗漏率应该接近于零,以保证在贮箱经历低温循环后不会发生燃料泄漏。材料气体渗漏性测试的依据一般采用ASTM D1434-82,测试系统如图3所示。

BECHTEL等^[24]人设定了液氮温度-室温、液氮温度-120 $^{\circ}\text{C}$ 、液氮温度-177 $^{\circ}\text{C}$ 三种冷热循环,在室温

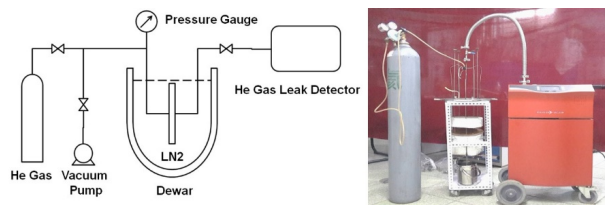


图3 渗漏性测试系统

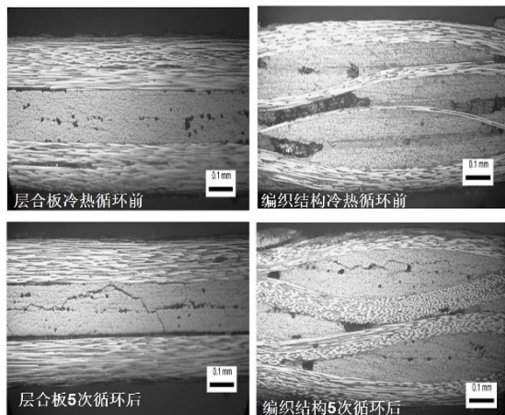
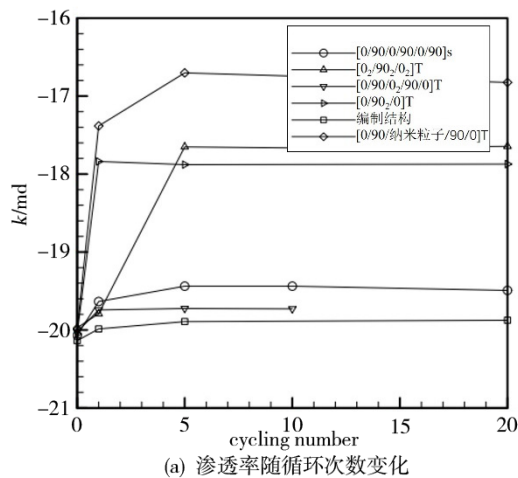
Fig. 3 Leakage test system

和液氮温度下测试了低压氦气在复合材料切片厚度方向的流量随循环次数的变化规律,并讨论了不同铺层顺序的影响。第一种循环下基本不发生气体泄漏,后两种循环在325次循环后发生气体泄漏,表明冷热循环中温度升高部分对于横向裂纹的萌生、扩展以及最终形成的贯穿路径有较大的影响。循环次数越多伴随的微裂纹密度越大,复合材料渗漏率就越高,铺层顺序对于微裂纹密度的影响如表1所示。基于低温贮箱用复合材料,CHOI等^[25]人制备了四种具有不同铺层厚度、不同铺层角度的碳纤维/环氧复合材料层合板,及一种编织复合材料和铺层中间添加有纳米颗粒的碳纤维/环氧复合材料层合板,并对其冷热循环后的气体渗漏性进行了测量。冷热循环的温度为液氮温度-室温,如图4所示,结果发现复合材料渗漏率前期快速增加,然后逐渐稳定不再变化。编织复合材料样品的气体渗漏率低于复合材料层合板,而均匀交叉铺层层合板在冷热循环后气体渗漏率较低。微观观察显示,编织复合材料在冷热循环后尽管有微裂纹形成,但这些裂纹之间未贯通,因此对复合材料的气体渗漏率未有显著影响。此外,在两层之间分散的纳米粒子有助于改善气体渗漏率,这一观点在矫维成等^[26]人的研究中也得到了进一步验证。基于上述研究分析可得冷热循环中微裂纹演化趋势与循环条件以及材料属性密切相关。

表1 在液氮温度-177℃循环后IM7/5250-4复合材料的裂纹密度

Tab.1 Crack densities in IM7/5250-4 cycled -196 to 177℃ vs. lay-up

cycle times	IM7/5250-4, LN2 to -177℃ (cracks/cm)			
	[0/45/-45/90] _s	[0/90] _{2s}	[0/90/45-45] _s	
750 cycles	Plies 1, 8	12.08	19.68	18.51
	Plies 2, 7	6.92	2.14	2.56
	Plies 3, 6	0.63	0.11	0.00
	Plies 4, 5	1.13	0.12	0.00
1000 cycles	Plies 1, 8	12.21	20.44	19.64
	Plies 2, 7	10.45	3.4	8.49
	Plies 3, 6	4.08	0.57	0.00
	Plies 4, 5	6.66	0.27	0.00
1250 cycles	Plies 1, 8	13.41	20.71	19.78
	Plies 2, 7	13.76	4.7	14.81
	Plies 3, 6	6.89	0.97	0.00
	Plies 4, 5	6.52	0.44	0.00



(b) 不同结构复合材料冷热循环前后SEM图

图4 渗透率随循环次数变化和不同结构复合材料冷热循环前后SEM图

Fig. 4 Logarithm of the permeability for composite specimens with increase of cycles and SEM images of composite materials with different structures before and after cycling

2.2 液氧相容性

大部分高分子材料在液氧环境下受到冲击、碰撞、摩擦等外力作用时,会发生急剧的化学反应,引起烧蚀、燃烧甚至爆炸,表现出与液氧的不相容性,故而当推进剂为液氧时,复合材料的液氧不相容现象有可能引发灾难性事故。复合材料的液氧相容性与树脂基体的液氧相容性密切相关,树脂的液氧相容性改性是实现液氧贮箱用复合材料制备的基础。目前液氧冲击敏感性试验是国际公认最为简洁可靠的测试方式,如图5所示。根据美国测试标准ASTM2512-17,液氧冲击敏感性试验中的冲击能量设定为98 J时,如果所测试材料试样在20次冲击试验中不发生任何反应,或者在60次测试中只发生1次上述液氧不相容现象,即可认定该材料与液氧相容。

目前,液氧冲击敏感性测试是评价材料液氧相容性的标准方法,但该方法指标主要基于工程经验性,并没有直接阐释材料液氧相容性-结构-性能的关系,高分子材料液氧相容性机理仍有待探索。目前学界多利用热点理论解释材料的液氧不相容现象。该理论认为,在液氧冲击敏感性测试中,冲击能量在试件表面无法实现均匀分布,局部区域的能量集中会导致温度突升形成热点,进而引发类似燃烧的放热反应,即材料液氧不相容的实质与燃烧近似。由此得出一个假设:如果材料阻燃性高,则其在液氧冲击过程中发生液氧不相容现象的概率则会大幅下降。通过提高树脂材料的阻燃性能来提高抗氧化性,即减缓或阻止燃烧所必需的元素来实现,主要有:提高材料热稳定性、形成非可燃性保护膜、形成重质气体隔离层、吸收热量、捕捉游离基、稀释氧气和可燃性气体^[27]。如溴系阻燃剂受热分解时,可吸收部分能量的同时释放出HBr不燃气体,HBr气体比重大于空气,可形成气相屏障减缓燃烧速度。此外,HBr还可以捕获维持燃烧链式反应的活性自由基,进一步阻止树脂的热降解^[28]。如含磷阻燃剂中的含磷官能团,在气相阻燃方面能在受热分解时生成能阻止热分解的PO·自由基,在凝聚相中能生成具有强脱水性的聚偏磷酸,它能使聚合物迅速碳化,形成的三维致密阻燃的碳化层可以抑制燃烧^[29]。

学者们通过树脂的玻璃化转变温度、化学组成、热稳定性和抗氧化性等与液氧相容性的关联性研究,设计了众多卓有成效的改性方案。王戈等^[8]认为可以通过提高树脂的抗氧化性能来改善其液氧相容性,对三种环氧树脂与氰酸酯共固化的体系进行了液氧冲击实验、热重分析和吸氧增重测试,并通过以下公式估算液氧相容性:

$$IRS = \frac{\sum(i \times C_i)}{N} \times 100\%$$

式中,燃烧时 $C_i = 1$ 、爆炸时 $C_i = 0.9$ 、闪光时 $C_i = 0.6$ 、焦痕时 $C_i = 0.4$, i 为每种反应出现的次数, N 为试验次数。结果表明,液氧相容性最好的一组有着最高的氧化分解温度和最少的吸氧质量增加,随后对液氧相容性最好的一组进行抗氧化改性(加入抗氧化剂)和氧化处理(150 °C 条件下以 160 ml/min 的流速暴露于氧气中 4 h)并再次进行液氧冲击实验,与未氧化处理的改性试样相比,氧化处理后的改性试样的冲击反应敏感性(IRS)从 2.5 增加到 23.5。

Li 等^[30]报道了通过引入磷和硅元素协同提高了材料的液氧相容性,与未改性的树脂在 20 次液氧冲击中出现 3 次闪光和 1 次爆炸相比,改性后的树脂没

有出现液氧不相容现象。武湛君等^[10,31-32]将硅烷和 DOPO 改性的勃姆石引入树脂体系中,获得了良好的液氧相容性,通过液氧冲击实验前后表面元素分析表明环氧树脂中功能化的勃姆石分解为磷酸和氧化铝,与未改性相比,IRS 由 16.4% 降为 0,并发现降低固化度可减少热点效应的热能输入。郭方亮等^[11,33]人对不同环氧树脂体系的热稳定性、力学性能和液氧相容性进行了系统研究,讨论了有机磷系、溴系阻燃剂与无机硼系阻燃剂对液氧相容性的提升作用,加入质量分数为 0.5% 的磷元素后最剧烈的爆炸现象消失,随着磷、溴元素质量的增加,不相容现象明显减少。目前,发展满足液氧相容性要求、工艺要求且具有优异力学性能的环氧树脂体系,是液氧贮箱用复合材料的重要研究方向。

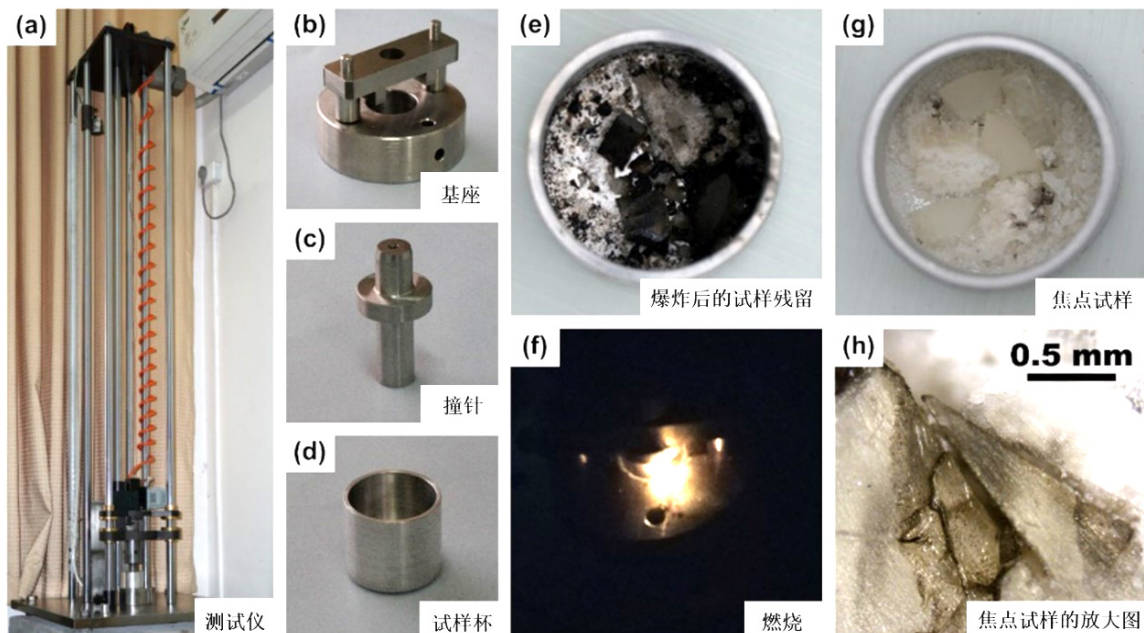


图5 液氧冲击敏感性测试装置和试验过程中的液氧不相容现象

Fig. 5 The LOX impact tester and phenomena of LOX incompatible reactions.

上述有关液氧贮箱用树脂体系的改性研究大多都涉及改善阻燃性能,其有效性也得到了论证。液氧冲击敏感性测试中,试样所吸收的能量将会转化为动能、变形能及热能等,不同能量之间的转化率与材料冲击韧性密切相关。部分材料尽管具有较好的阻燃性能,但如果在冲击试验中的热能转化率较高,温度依旧会超过安全值,引发不良冲击现象;反之,如果材料阻燃性能较差,但其热能转化率保持在较低水平,那么其表现出的液氧相容性依然有望满足标准要求。WANG 等^[32]人对于冲击过程中的能量耗散进行了有限元模拟,如图 6 所示。

此外,利用分子动力学模拟,可从微观尺度揭示树脂体系的液氧相容作用机制。任明法等^[34]人根据

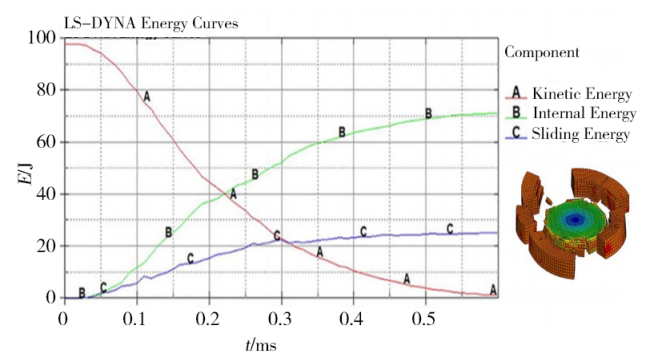


图6 液氧冲击敏感性测试有限元模拟

Fig. 6 The FEM numerical simulation of the epoxy resin during liquid oxygen impact^[32]

环氧树脂与固化剂的反应原理,在 Materials Studio 中分别建立环氧树脂与固化剂分子,并对两者的固化

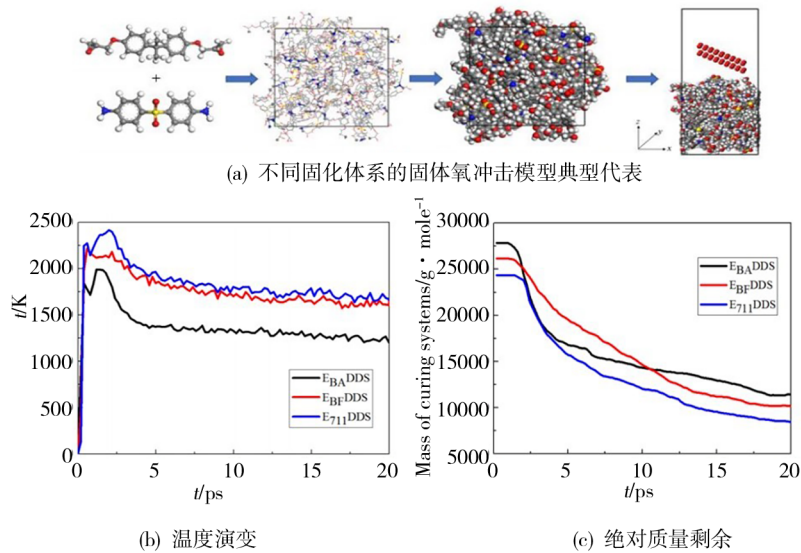


图7 固化体系与氧气作用情况模型与冲击时温度演变和质量剩余情况

Fig. 7 Solid oxygen impact model of the curing system, temperature evolution and mass remaining during impact

反应位点进行标记,获得了一系列不同交联度的环氧树脂模型,然后记录固化体系受到一定速度的氧气冲击后的温度变化和质量变化情况。如图7所示,结果显示:当高能氧气分子冲击到聚合物表面时,可引起聚合物温度快速升高,化学键不断断裂并伴随有新物质的生成。

3 复合材料低温力学性能

复合材料研究从细观角度主要面向纤维增强复合材料的微观结构,探究纤维、界面以及基体三种成分之间的应力传递,合理评估材料力学性能,进而研究微观结构破坏规律,通常从微观结构中选取一个重复单元作为代表性体积单元进行研究。宏观力学研究理论中较成熟的理论方法是经典层合板理论,主要的宏观力学研究方法便是开展复合材料试验,根据试验件尺寸分为试样级和结构级。复合材料在承载过程中遭遇损伤并不会立马失去承载能力,而是通过不同成分之间协调重新分配承载比例,渐进损伤研究方法一般都会包含本构方程(线弹性或者非线性)、应力计算(经典层板理论或者均匀化假定)、失效准则、刚度衰减四个方面。同时,低温条件让复合材料性能演化分析更加复杂。

3.1 纤维低温力学性能

纤维长度可以看作是描述不同程度缺陷的统计量,纤维长度对该段纤维强度的影响主要通过Weibull分布来阐明,相关破坏累计概率为^[35]:

$$F(\sigma) = 1 - e^{-(L/L_0)(\sigma/\sigma_0)^m}$$

式中, m_f 是Weibull分布的形状参数, σ_0 是特征长度 L_0 下的纤维强度,形状参数主要反映强度分布的不均匀性,其值越大,分散性越小,即材料可靠性高。王贤锋等^[36]人通过测试发现,低温下碳纤维与玻璃

表2 不同温度下碳纤维和玻璃纤维试验测试结果

Tab. 2 Test results of carbon fibers and glass fibers at different temperatures

Fiber	温度 /K	测量长度/mm	被测纤维数量	比例参数/GPa	形状参数	平均强度/GPa	拉伸模量/GPa
Carbon	296	20	67	1.50	6.13	2.67	235
	296	40	100	1.52	5.93	2.48	235
	77	20	124	1.69	6.17	2.98	237
Glass	296	20	131	0.85	8.35	1.29	72
	296	40	74	0.80	7.54	1.17	71
	77	20	126	1.13	8.13	1.72	74

纤维强度分布依然遵循Weibull分布。如表2所示,低温下形状参数基本保持不变,但碳纤维的平均强度增加了约11.6%,而玻璃纤维的平均强度则增加了约34%。有机纤维方面,李锰等^[37]人测试了6种典型有机高性能纤维在23、-50、-100和-150℃下的拉伸性能。如表3所示,对于高强、高模、低断裂伸长率的Kevlar和PBO纤维,其断裂伸长率随温度下降而下降的程度较低,而对于室温断裂伸长率较大的其他四种纤维,其断裂伸长率随温度下降程度大幅提高。美国罗契斯特大学激光能量实验室的BRIAN等^[38]人,研究了碳化硅纤维、PBO纤维、聚苯撑吡啶并二咪唑纤维和聚酰亚胺纤维四种纤维从20~295K的弹性模量变化情况,结果表明随着温度降低,纤维模量均会升高,而碳化硅纤维模量的提升程度最低。

低温环境的影响还会体现在纤维结构上,邱夷平等^[39]人研究了淬冷和慢冷两种低温处理方式,对聚丙烯腈基碳纤维拉伸性能及表面结构的影响。结果表明慢冷处理后,表面粗糙度增加41%。相反,淬冷处理后的碳纤维未有上述现象出现。以此为基础,该研究团

队进一步研究了低温处理对 Kevlar 纤维力学性能及其表面结构的影响^[40]。结果显示, Kevlar 纤维经慢冷和淬冷处理后, 其室温拉伸强度分别提高了 8. 1% 和 24. 9%, 其表面粗糙度分别增加了 32% 和 73%。

表 3 有机纤维的常温及低温拉伸性能
Tab. 3 Tensile properties of organic fibers at room temperature and low temperature

材料	温度/℃	测试项目	
		断裂强度/N	断裂伸长率/%
Nomex	23	8.5	24.7
	-50	13.4	19.9
	-100	17.5	16.8
	-150	14.5	11.3
Kevlar	23	35.3	2.6
	-50	37.5	2.6
	-100	39.3	2.0
	-150	37.8	1.8
PBO	23	66.2	3.2
	-50	77.5	3.4
	-100	84.1	3.5
	-150	80.3	3.2
Rastex	23	13.8	8.7
	-50	30.4	5.4
	-100	28.9	4.2
	-150	25.3	3.2
Profilen	23	11.9	7.3
	-50	27.8	3.8
	-100	23.6	3.2
	-150	27.7	2.6
Phenilon	23	11.6	23.7
	-50	19.7	22.5
	-100	19.5	14.2
	-150	14.8	6.5

3.2 环氧树脂基体低温力学性能

目前, 环氧树脂是低温贮箱用复合材料中使用最为广泛的树脂基体, 相关研究也最为充分。在超低温环境下, 环氧树脂基体高分子链收缩, 其强度和弹性模量可能提高, 但由于高分子链被冻结, 分子运动能力变差, 其断裂伸长率随温度显著降低。从图 8 的断面照片中可以看出, 在室温下, 环氧树脂的断口较为粗糙且存在裂纹偏转, 在 90 K 时, 断面光滑且带有细小脊线, 属于典型的脆性断裂模式^[33]。现有树脂体系, 通常难以满足低温贮箱的使用要求, 且经过液氧相容性改性后, 其力学性能可能进一步削弱, 需对其进行增强、增韧等改性研究。

杨果等^[41]人通过两种柔性胺类固化剂 D230 和 D400

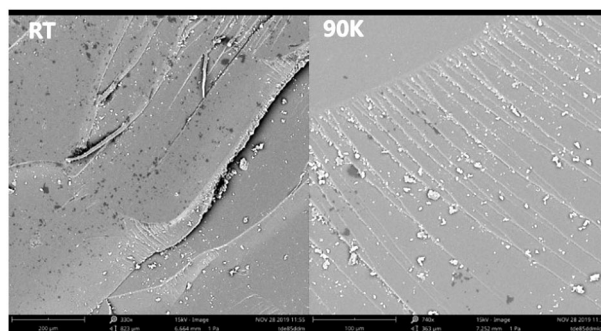


图 8 常、低温下 TDE85/DDM 环氧树脂的断面 SEM 图像
Fig. 8 SEM images of TDE85/DDM epoxy fracture surfaces at RT and 90 K

对环氧树脂进行了力学性能改性研究, 结果表明低温 77 K 下环氧树脂拉伸强度随柔性胺类固化剂的增加而增加。杨娇平等^[42]人研究发现, 添加羟基功能化的超支化聚合物 H30, 可同时改善双酚 A 型环氧树脂低温下的拉伸和冲击性能, 形成的交联结构如图 9 所示, 当添加 10% 的 H30 时, 环氧树脂在 77 K 下的拉伸强度和冲击强度比纯环氧树脂分别提高 17. 7% 和 26. 3%。肖红梅等^[43]则认为羟基封端的聚氨酯与环氧树脂混合后, 可以形成互穿网络结构和相分离颗粒增强结构, 前者能在断裂过程中形成韧窝以吸收更多的断裂能量, 后者则能够在低温下实现较高的冲击强度。

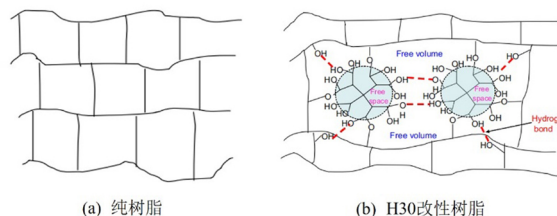


图 9 纯树脂和 H30 改性树脂交联结构示意图
Fig. 9 Schematic illustration of pure epoxy networks and H30-modified epoxy networks

陈振坤等^[44]考察了多壁碳纳米管 (MWCNT) 对环氧树脂室温与低温力学性能的影响, 如图 10 所示。结果表明, 在室温和 77 K 时, 环氧树脂的破坏应变随着碳纳米管含量先增大后减小, 当碳纳米管的质量分数为 0. 5% 时, 对于低温下的拉伸强度的改善效果最佳, 室温下环氧树脂的拉伸强度基本与碳纳米管含量无关。沈小军等^[45]研究了石墨烯改性环氧树脂的低温力学性能, 与纯环氧树脂相比, 当石墨烯质量分数为 0. 1% 时, 环氧树脂在低温 77 K 下的拉伸强度和冲击强度分别提高了 17. 1% 和 23. 7%。上述研究中均认为, 常温、低温下纳米填料增强效果的差异, 源于碳纳米管 (石墨烯) / 环氧树脂在不同温度下的界面结合性能不同, 而过量的填充会导致纳米填料团聚 (图 11)。

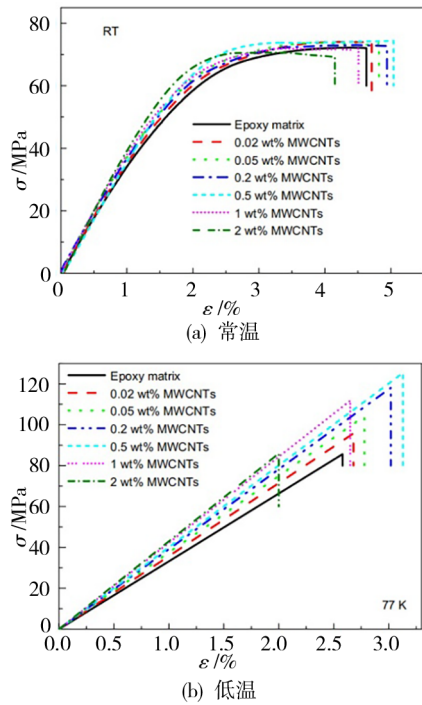


图10 环氧树脂与多壁碳纳米管/环氧树脂在常温和低温下的典型应力-应变曲线

Fig. 10 Typical stress - strain curves of epoxy and MWCNT/epoxy nanocomposites at RT and 77 K

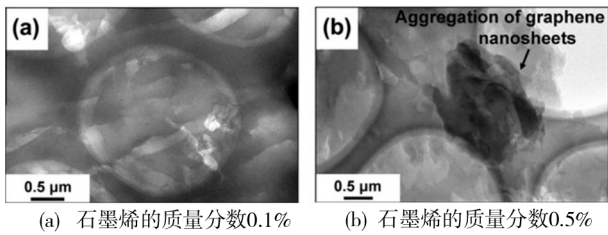


图11 石墨烯质量分数为0.1%和0.5%的石墨烯/环氧树脂复合材料的TEM图像

Fig. 11 TEM images of the graphene/epoxy composites with 0.1% (w)t graphene and 0.5% (w)t graphene

3.3 复合材料低温力学性能

由于受到低温测试成本高、操作复杂的限制,目前多数复合材料低温力学性能研究仅涵盖室温至液氮温区,所总结的规律在更低温区是否适用有待进一步验证^[46]。低温贮箱的复合材料应用,需要充分考察其低温性能与室温性能的差异,其沿纤维方向的力学性能主要由纤维本身决定,横向性能则主要取决于树脂基体,冷热循环后的性能演变需要考虑界面的影响。

KUBIT等^[47]发现-40~+60℃的热冲击循环会使复合材料部件的刚度降阶,其层间剪切强度也将随着循环次数增加而下降。方岱宁院士团队^[48]研究了低温与热循环对层合板力学性能的影响,如图12所示,由于层合板90°方向性能主要取决于树脂基体,而低温下树脂硬化,故而层合板模量大幅提高。郭方亮等^[49]提出了基于循环变量表征界面微裂纹的方法,建立了从纤维随机分布单胞到层合板铺层结构

的多尺度模型研究湿热循环的影响。

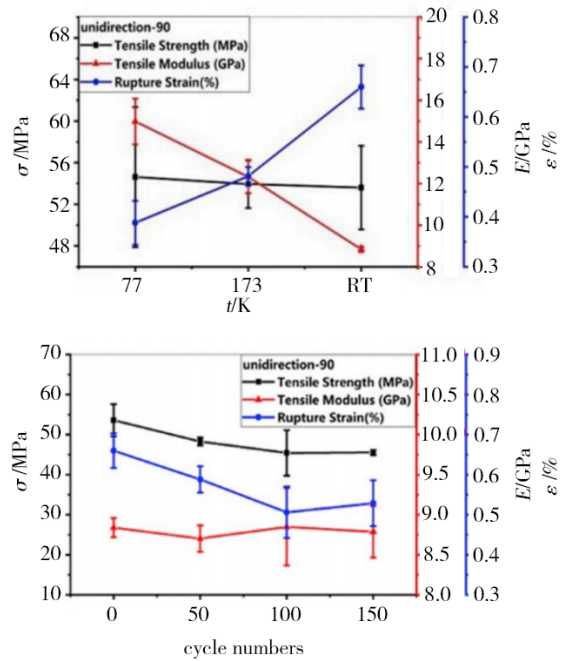


图12 温度与循环作用对拉伸性能的影响

Fig. 12 Effect of temperature and cryogenic cycles on tensile properties

改善纤维增强环氧复合材料的低温力学性能,对其成功应用于低温贮箱具有重要意义。付绍云等^[50]研究发现,氧化石墨烯在环氧树脂中的分散性较好,可增强碳纤维与环氧基体的界面附着力,当氧化石墨烯质量分数为0.2%时,可有效提高复合材料室温与低温下的弯曲和层间剪切强度。肖红梅等^[43]对HTPU1和HTPU2两种端羟基聚氨酯增韧环氧/碳纤维复合材料的力学性能和裂纹密度进行了详细研究,结果发现增韧后的环氧树脂增强了其与纤维之间的界面粘结,能有效提高复合材料在室温和77 K下的力学性能,CF/EP/HTPU2表现出最优的纵向拉伸强度,其增强原理是树脂固化后的颗粒状析出物具有通过空化以平衡失效的作用,并且该团队还认为聚氨酯可以阻碍冷热循环中微裂纹生成^[51]。

4 结语

(1)自动铺丝成型工艺推动了无内衬的复合材料低温贮箱的发展,目前结合该技术已实现了不同直径型号的复合材料贮箱原理样机研制,为未来的大直径复合材料贮箱设计制造奠定了基础。

(2)发展满足液氧相容性要求、工艺要求和力学性能优异的环氧树脂体系是液氧贮箱用复合材料的关键,多尺度模拟是揭示液氧相容性机理的重要研究手段,深入探究液氧冲击过程中的能量转化与化学反应能够进一步指导环氧树脂液氧相容性改性设计。

(3)复合材料的渗漏以微裂纹泄漏为主,在冷热

循环作用下界面等薄弱区域萌生大量微裂纹,机械载荷促进下形成低温推进剂泄漏路径。探究复合材料各组分的低温性能规律,揭示冷热循环作用对于复合材料损伤演变的影响,对可重复使用航天器复合材料低温贮箱应用的意义重大。

参考文献

[1] 黄诚,刘德博,吴会强,等. 我国航天运载器复合材料贮箱应用展望[J]. 沈阳航空航天大学学报,2016,33(2):27-35.

HUANG C, LIU D B, WU H Q, et al. Application prospects of composite propellant tanks in domestic launch vehicles [J]. Journal of Shenyang Aerospace University, 2016, 33(2): 27-35.

[2] 张辰威,张博明. 复合材料贮箱在航天飞行器低温推进系统上的应用与关键技术[J]. 航空学报,2014,35(10):2747-2755.

ZHANG C W, ZHANG B M. Application and key technology of composite tank in space cryogenic propulsion system [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2747-2755.

[3] ROBINSON M J. Composite structures on the DC-XA Reusable Launch Vehicle [J]. Journal of Advanced Materials, 1997, 28: 9-18.

[4] ROBINSON M, STOLZFUS J, OWENS T. Composite material compatibility with liquid and gaseous oxygen [C]// Aiaa Applied Aerodynamics Conference, 2001.

[5] NASA. Potential of Organic Matrix Composites for Liquid Oxygen Tank. [EB/OL]. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20050206349>, 2005-01-01.

[6] NASA. Composite Cryotank Technologies & Demonstration [EB/OL]. https://www.nasa.gov/directorates/spacetech/game_changing_development/projects/archived/CCTD, 2020-12-23.

[7] 航天爱好者网. 让人类成为一个多星球物种—SPACEX 的火星殖民方案 [EB/OL]. <http://www.Spaceflightfans.cn/3348.html>, 2016-10-01.

Making humans a multi-planetary species—SpaceX's Mars colonization program. Spacefans network [EB/OL]. [2016-11-01]. <http://www.spaceflightfans.cn/3348.html>.

[8] WANG G, LI X, YAN R, et al. The study on compatibility of polymer matrix resins with liquid oxygen [J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 132(1-2): 70-73.

[9] 张建峰. 碳纤维增强树脂基复合材料低温液氧相容性研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2010.

ZHANG J F. Study on the compatibility of carbon fiber reinforced resin matrix composite with cryogenic liquid oxygen [D]. Harbin Institute of Technology, 2010.

[10] PENG C, LI J, WU Z, et al. Investigating into the liquid oxygen compatibility of a modified epoxy resin containing silicon/phosphorus and its mechanical behavior at cryogenic temperature [J]. RSC Advances, 2016, 6(44): 38300-38309.

[11] ZHOU Z, QIAN J, ZHANG J, et al. Phosphorus and bromine modified epoxy resin with enhanced cryogenic mechanical properties and liquid oxygen compatibility simultaneously [J]. Polymer Testing, 2021, 94(3): 107051.

[12] 航天科技一院. 重大突破! 国内首个3.35米直径复合材料液氧贮箱火箭院造 [EB/OL]. https://mp.weixin.qq.com/s/0Q4Ktap_Wh_A9eAMdMhD5Q, 2021-01-24.

A major breakthrough! The first domestic 3.35m diameter composite liquid oxygen storage tank is built by the rocket institute, China Academy of Launch Vehicle Technology [EB/OL]. https://mp.weixin.qq.com/s/0Q4Ktap_Wh_A9eAMdMhD5Q, 2021-01-24.

composite liquid oxygen storage tank is built by the rocket institute, China Academy of Launch Vehicle Technology [EB/OL]. https://mp.weixin.qq.com/s/0Q4Ktap_Wh_A9eAMdMhD5Q, 2021-01-24.

[13] 周睿,关志东,刘德博,等. 重复使用贮箱结构选材及评价标准研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(1): 14-19.

ZHOU R, GUAN Z D, LIU D B, et al. Research progress on material choice and evaluation criterion of reusable cryogenic tank [J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(1): 14-19.

[14] 马云龙,王朔,贺丹. 重复使用运载器低温贮箱结构疲劳寿命与可靠性分析 [J]. 沈阳航空航天大学学报, 2019, 36(4): 10-17.

MA Y L, WANG S, HE D. Fatigue life and reliability analysis of cryogenic tank structure for reusable launch vehicle [J]. Journal of Shenyang Aerospace University, 2019, 36(4): 10-17.

[15] 郑伟峰,谭昌柏,袁铁军,等. 复合材料缠绕成型技术的多样化发展 [J]. 机械制造与自动化, 2013, 42(3): 26-28.

ZHENG W F, TAN C B, YUAN T J, et al. Diversifying development of filament winding process [J]. Machine Building & Automation, 2013, 42(3): 26-28.

[16] 肖军. 航空复合材料自动铺丝技术发展概况 [J]. 国际航空, 2011(12): 70-72.

XIAO J. Development of Automatic Composite Fiber Placement [J]. International Aviation, 2011(12): 70-72.

[17] 郭金树. 复合材料件可制造性技术 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2009.

GUO J S. Manufacturability technology of composite parts [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2009.

[18] Zhang L, Wang X, Pei J, et al. Review of automated fibre placement and its prospects for advanced composites [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(2): 7121-7155.

[19] 党旭丹,肖军,还大军. 自动铺丝平行等距轨迹规划算法实现 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2007, 53(5): 613-616.

DANG X D, XIAO J, HUAN D J. Implementation on fiber placement parallel equidistant path generation algorithm [J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2007, 53(5): 613-616.

[20] 李善缘,王小平,朱丽君. 复合材料铺丝成型中的路径规划 [J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(2): 25-29, 41.

LI S Y, WANG X P, ZHU L J. Path planning for composite fiber placement [J]. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(2): 25-29, 41.

[21] MCCARVILLE D A, GUZMAN J C, DILLON A K, et al. Design, manufacture and test of cryotank components [M]. Comprehensive Composite Materials II, 2018: 153-79.

[22] 史汉桥,高坤,刘德博,等. 国外低温复合材料贮箱渗漏性能研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(5): 8-13.

SHI H Q, GAO K, LIU D B, et al. Progress on leakage performance of cryogenic composite tank abroad [J]. Aerospace Materials & Technology, 2020, 50(5): 8-13.

[23] EWARD H, GLAESSGEN, et al. Debonding failure of sandwich-composite cryogenic fuel tank with internal core pressure [J]. Journal of Spacecraft & Rockets, 2005, 42(4): 613-627.

[24] BECHEL V T, NEGILSKI M, JAMES J. Limiting the permeability of composites for cryogenic applications [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(13): 2284-95.

[25] CHOI S, SANKAR B V. Gas permeability of various

graphite/epoxy composite laminates for cryogenic storage systems [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2008, 39(5):782-91.

[26] 矫维成, 牛越, 丁国民, 等. 高气体阻隔石墨/环氧树脂纳米复合材料的可控制备[J]. *中国科技论文*, 2015, 10(10): 1149-1153, 1157.

JIAO W C, NIU Y, DING G M, et al. Controllable preparation of graphite nanoplatelet reinforced epoxy resin nanocomposite with high gas barrier properties [J]. *China Sciencepaper*, 2015, 10(10): 1149-1153, 1157.

[27] 徐烽, 曹堃. 高分子材料的阻燃技术探讨[J]. *消防技术与产品信息*, 2011, (01):48-50.

XU Y, CAO K. Discussion on flame retardant technology of polymer materials[J]. *Fire Technique and Products Information*, 2011, (01):48-50.

[28] 李春英. 阻燃剂四溴双酚A的合成研究[D]. 河北工业大学, 2008.

LI C Y. Study on the synthesis of flame retardant tetrabromobisphenol-A[D]. Hebei University of Technology, 2008.

[29] SCHARTEL B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development? [J]. *Materials*, 2010, 3(10):4710-4745.

[30] LI J L, WANG C, LU K Y. Enhanced cryogenic mechanical properties and liquid oxygen compatibility of DOPO-containing epoxy resin reinforced by epoxy-grafted polysiloxane [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(7):3429-42.

[31] WANG H, PENG C, LI S, et al. Improvement of the liquid oxygen compatibility of epoxy via the addition of surface-modified boehmite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(44), 46918-930.

[32] WANG H, LI S, YUAN Y, et al. Study of the epoxy/amine equivalent ratio on thermal properties, cryogenic mechanical properties, and liquid oxygen compatibility of the bisphenol:A epoxy resin containing phosphorus[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 32(4):429-43.

[33] GUO F L, TAN D, WU T, et al. Experimental characterization and molecular dynamics simulation of thermal stability, mechanical properties and liquid oxygen compatibility of multiple epoxy systems for cryotank applications[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2021, 44:101227.

[34] REN M, WANG L, LI T, et al. Molecular investigation on the compatibility of epoxy resin with liquid oxygen [J]. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, 2020, 10(1):38-45.

[35] GUO F, YAN Y, HONG Y, et al. A three-phase model of the single-fiber composite fragmentation test to evaluate viscoelasticity, stress distribution and interface fracture toughness[J]. *Composite Interfaces*, 2019, 27(2):191-213.

[36] 王贤锋, 赵建华, 姜洪源, 等. 玻纤和碳纤在低温下的强度统计特性[J]. *无机材料学报*, 2003(1):45-49.

WANG X F, ZHAO J H, JIANG H Y, et al. Statistics characteristics of strength at low temperature for glass and carbon fibers[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003(1):45-49.

[37] 李猛, 杨冬晖, 尚坤. 低温环境对有机高性能纤维力学性能的影响研究(英文)[J]. *航天医学与医学工程*, 2017, 30(2):79-83.

LI M, YANG D H, SHANG K. Effects of cryogenic environment on mechanical properties of high-performance

organic fibers (English) [J]. *Space Medicine & Medical Engineering*, 2017, 30(2):79-83.

[38] RICE B, QUINZI J, LUND L, et al. Measurement of Young's modulus and damping of fibers at cryogenic temperatures[J]. *Cryogenics*, 2014, 63:43-48.

[39] ZHANG Y, XU F, ZHANG C, et al. Tensile and interfacial properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber after different cryogenic treated condition [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 99:358-65.

[40] XU F, FAN W, ZHANG Y, et al. Modification of tensile, wear and interfacial properties of Kevlar fibers under cryogenic treatment [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 116:398-405.

[41] YANG G, FU S Y, YANG J P. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines[J]. *Polymer*, 2007, 48(1):302-10.

[42] YANG J P, CHEN Z K, YANG G, et al. Simultaneous improvements in the cryogenic tensile strength, ductility and impact strength of epoxy resins by a hyperbranched polymer [J]. *Polymer*, 2008, 49(13/14):3168-75.

[43] WU T, LIU Y, LI N, et al. Cryogenic mechanical properties of epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane [J]. *Polymer Testing*, 2019, 74:45-56.

[44] CHEN Z K, YANG J P, NI Q Q, et al. Reinforcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties [J]. *Polymer*, 2009, 50(19):4753-4759.

[45] SHEN X J, LIU Y, XIAO H M, et al. The reinforcing effect of graphene nanosheets on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(13):1581-1587.

[46] Schutz J B. Properties of composite materials for cryogenic applications [J]. *Cryogenics*, 1998, 38(1):3-12.

[47] KUBIT A, TRZEPIECINSKI T, KLONICA M, et al. The influence of temperature gradient thermal shock cycles on the interlaminar shear strength of fibre metal laminate composite determined by the short beam test [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176:107217.

[48] MENG J, WANG Y, YANG H, et al. Mechanical properties and internal microdefects evolution of carbon fiber reinforced polymer composites: Cryogenic temperature and thermocycling effects [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 191:108083.

[49] GUO F L, HUANG P, LI Y Q, et al. Multiscale modeling of mechanical behaviors of carbon fiber reinforced epoxy composites subjected to hygrothermal aging [J]. *Composite Structures*, 2021, 256:113098.

[50] QU C B, HUANG Y, LI F, et al. Enhanced cryogenic mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites by introducing graphene oxide [J]. *Composites Communications*, 2020, 22:100480.

[51] QU C B, WU T, HUANG G W, et al. Improving cryogenic mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 210:108569.