

高性能碳纤维复合材料耐压容器研究进展

王晓洁^{1,2} 张 炜² 刘炳禹² 韩建平²

(1 西北工业大学,西安 710072)

(2 陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 结合陕西非金属材料工艺研究所在碳纤维复合材料的基础研究、封头补强及压力容器成型技术等方面所作的大量工作,简要介绍了近年来国内外碳纤维及碳纤维复合材料在耐压容器方面的研究进展。

关键词 碳纤维,复合材料,压力容器

A Review for Composite Pressure Vessels with High Performance Carbon Fibers

Wang Xiaojie^{1,2} Zhang Wei² Liu Bingyu² Han Jianping²

(1 Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract This paper combines basic research, strengthening technique for vessel domes and processing technology on carbon fiber composite pressure vessels in Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology. A brief introduction is given to development of carbon fibers and its composites for pressure vessels in the past few years.

Key words Carbon fiber, Composite, Pressure vessel

1 前言

碳纤维因具有高强度、高模量、耐高温、抗化学腐蚀、导电、传热等特性,而被广泛用于制作导弹、火箭、飞机和人造卫星结构件,以及密封、电磁屏蔽、土木建筑等军民领域。

随着近些年来碳纤维性价比的提高,以及复合材料成型制造技术的发展,碳纤维复合材料耐压容器在导弹发动机、卫星贮箱、交通运输(天然气瓶)、自救呼吸装置等方面的发展前景十分乐观。碳纤维的发展情况见表 1。

表 1 碳纤维发展^[1,2]

Tab. 1 Development of carbon fibers

年代	规格	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	厂家
1971	T300	2 500	220	日本东丽
1984	T800H	5 590	294	日本东丽
1987	T1000	7 060	294	日本东丽
1987	M46	2 350	451	日本东丽
1989	M60J	3 920	588	日本东丽

2 固体火箭发动机用高性能碳纤维复合材料研究

收稿日期:2002-07-31;修回日期:2003-01-20

王晓洁,1970 年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料的研究工作

为了提高发动机的质量比需要采用高强、轻质的结构复合材料,发动机燃烧室材料曾经历了金属、玻璃纤维、有机纤维等阶段。随着发动机性能要求的提高及碳纤维性能、产量大幅度提高,碳纤维越来越多地用于固体发动机燃烧室材料,如美国的“三叉戟—2”导弹、侏儒导弹、“大力神—4”助推器、日本“M—5”、法国“阿里安—5”,特别是反导拦截导弹,为了满足高强度、高刚度要求,几乎都采用了碳纤维,如 ERINT 低空拦截弹、THAAD 空空拦截弹、SM—3 拦截弹等。

2.1 压力容器缠绕用树脂基体

工艺方法不同要求不同的树脂基体与之匹配,陕西非金属材料研究所大量试验研究表明,不同的树脂体系缠绕制造的容器性能相差达 35% 以上,主要是树脂基体的断裂韧性、延伸率、弹性模量和拉伸强度等性能指标对容器性能有影响,通过大量试验,认为适合于压力容器缠绕的树脂应具有以下特点:(1)适当的拉伸强度、模量、延伸率;(2)与纤维有良好的结合力;(3)工艺性好,具有恰当的粘度、适用期,适于缠绕成型。表 2 是用于碳纤维缠绕成型的环氧树脂基体性能。

表 2 不同工艺方法用环氧树脂基体性能

基体组分	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	延伸率 / %	工艺方法
环氧/胺	95.0	3.6	4.8	干法
环氧/胺	100.0	4.2	4.0	湿法
环氧/酸酐	90.3	2.98	4.8	湿法

2.2 封头补强技术研究

按网格理论设计的发动机试验壳体虽然是一个平衡结构,但由于开口附近的纤维堆积、架空等缺陷及极孔金属件区域的应力集中,形成了该区域的结构薄弱区。碳纤维/环氧复合材料的模量比玻璃纤维、芳纶纤维复合材料大,而且对极孔金属件边缘的不连续性更敏感。实践证明,当碳纤维/环氧复合材料 480 mm 试验壳体未进行封头补强时,水压爆破后的破坏部位绝大部分发生在金属件边缘,且封头破坏的壳体性能一般比筒身段破坏的低,所以对封头进行补强是解决上述问题的有效途径之一^[3]。

宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

在 480 mm 壳体上,采用无纬带在金属件边缘进行铺层。即在壳体完成一个纵、环向循环后,在尺寸较大的后封头金属件边缘一定长度范围内铺一层 0 或 30 或 45 的无纬带,粘贴完后在完成剩余的缠绕层。这样既保证了金属件边缘的加强层在缠绕层的中间,又可以使加强层和缠绕层粘结较好,整体性强。补强后壳体质量增加极少,却大大地改变了金属件边缘的应力状态,提高了壳体的性能(表 3)。

表 3 480 mm 壳体补强对爆破性能的影响

Tab. 3 Comparison of 480 mm shell before and after compensation

处理方式	爆破压强 / MPa	$\frac{PV}{W}$ ¹⁾ / km	K ²⁾ / %	破坏位置
未补强	9.1	33.8	69.0	金属件边缘
补强	11.0	40.9	83.4	筒身

注:1) PV/W 为压力容器特性系数;

2) K 为环向纤维强度转化率。

由表 3 可以看出,封头区域特别是接近金属件边缘附近容易产生结构薄弱区。如果在金属件边缘不进行补强或补强效果不好,则会造成低应力破坏,破坏位置多发生在金属件边缘。反之,若在封头区合理补强,爆破试验时破坏位置发生在筒段,爆破压强较高。

2.3 碳纤维压力容器性能

80 年代末期至今,在碳纤维缠绕复合材料及工艺研究中,曾选用吉林炭素厂的 3K 碳纤维、日本 HTA—P30 碳纤维及 T700、T800、T1000 纤维,进行了 NOL 环、150 mm、480 mm 压力容器等性能研究,结果见表 4~表 6^[4]。

表 4 不同纤维 NOL 环性能

Tab. 4 Properties of NOL rings with different fibers

纤维	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	剪切强度 / MPa
吉炭	1 954	110	33.0
P30	1 965	-	74.6
T800(6K)	2 226	183	75.0
T800(12K)	2 082	170	79.1
T1000(12K)	2 166	-	81.9

表5 150 mm 压力容器性能

Tab.5 Properties of 150 mm pressure vessels

纤维	纤维强度 ¹⁾ /MPa	$\frac{PV}{W}$ /km	纤维强度转化率/ %
吉炭(3K)	3 300	29.9	80.0
P30(3K)	4 000	30.5	71.0
T700(12K)	4 900	40.4	83.0
T800(12K)	5 000	39.0	80.0
T1000(12K)	6 300	50.2	83.8

注:1) 为出厂值。

表6 480 mm 压力容器性能

Tab.6 Properties of 480 mm pressure vessels

纤维	$\frac{PV}{W}$ /km	纤维强度转化率/ %
吉炭(3K)	24.7	77.4
P30(3K)	30.5	71.0
T800(12K)	40.9	80.0

由表4可见,T800(12K)、T1000(12K)纤维NOL环拉伸强度较低,由于NOL环采用GB1458—88制作试验件,大丝束纤维股纱粗,很难均匀排布在模具

表7 SCI生产的部分压力容器性能

Tab.7 Properties of pressure vessels produced by SCI

规格	容积/L	长度/cm	直径/cm	工作压强/MPa	质量/kg	应用
AC—5045	0.229	31.75	3.3	69.0	0.0908	卫星
ALT—516	671.9	22.9	8.1	69.0	0.227	SDI
ALT—378	34.1	197.9	51.6	6.9	65.8	航天试验
ALT—480	65.6	64.0	41.9	10.3	11.6	军用飞机
AC—5178	177.5	116.3	51.3	31.0	49.9	运载火箭
ALT—464C	43.4	63.5	33.5	29.7	6.7	卫星
AC—5097	16.4	65.5	20.6	6.9	2.5	汽车

金属内衬碳纤维缠绕压力容器,分别对内衬进行检测,结构设计,缠绕成型,对压力容器进行各种试验^[6],如X射线探伤、尺寸检测、水压检测、常温、

内,故而数据偏低。从表5、表6的数据看,吉炭的纤维强度转化率较P30纤维高,但国产纤维表面状态、工艺性、质量稳定性都较差;日产碳纤维普遍表面光滑,收卷整齐,特别是T700(12K)纤维,性能比较突出, PV/W 大于40 km,纤维强度转化率达83%,这可能是T700纤维表面沟槽被浆料所覆盖,有利于T700纤维与树脂基体的粘结,纤维应力能够有效传递,使得压力容器性能得到提高。

3 碳纤维复合材料在高压容器中的应用

3.1 碳纤维复合材料在承受内压容器中的应用

各种航天器和导弹系统需要轻质高性能压力容器,一般是在内衬材料,如Al、Ti、不锈钢外缠绕复合材料,目前这种金属内衬复合材料广泛用于航天器、汽车、军用飞机等方面。

美国SCI(Structural Composites Industries)^[5]具有23年生产复合材料压力容器的经验,并且是薄壁铝合金/碳纤维缠绕压力容器的先驱。表7是SCI目前生产的部分碳纤维缠绕铝合金内衬压力容器的产品性能。

极限温度疲劳试验等,最终交付产品。表8是几种金属内衬碳纤维缠绕压力容器性能比较。

表8 金属内衬/碳纤维压力容器性能比较

Tab.8 Comparison of pressure vessels with metal liners and carbon fibers

压力容器	复合材料质量/kg	容积/L	材料			压强/MPa				$\frac{PV}{W}$ /km
			内衬	碳纤维	基体	工作	安全	设计	爆破	
1 [#] [7]	5.89	43.4	6061—T6(无缝)	T1000	环氧/酸酐	28.9	36.2	44.3	52.3	32.3
2 [#] [8]	0.281	0.574	6061—T6(无缝)	T—40	环氧/胺	69.0	86.0	103.5	128.0	28.2
3 [#] [1]	6.5	50	金属	T1000	环氧/胺	-	-	-	60.0	-

注:1) 陕西非金属材料工艺研究所研制。

3.2 碳纤维复合材料在潜水外压力容器中的应用

海洋的勘测开发、科学研究及水下武器装备都离不开潜水外压力容器,尤其是大深度的潜水装备,对外压力容器材料提出了更高的要求^[9]。

由于碳纤维复合材料强度高、模量大、密度小、尺寸稳定性好、线膨胀系数低,另外,还具有优异的耐海水、耐酸、耐碱、耐溶剂腐蚀特性,适用于做大深度的潜水外压力容器,如法国的海螭鱼雷壳体采用碳纤维复合材料,该鱼雷的最大潜水深度超过 100 m。目前最常用的潜水外压力容器壳体材料是铝合金。据报道,采用碳纤维复合铝合金后壳体耐压强度提高 9%~29%,这对于提高壳体的耐静水外压能力,增加潜水深度有明显效果^[10]。

美国海军研究机构赞助研制了直径为 77.2 cm,长约 400 cm 的复合材料贮舱,用于潜水仪器舱,该仪器舱采用 48K 大丝束碳纤维增强环氧/酸酐缠绕成型。

陕西非金属材料工艺研究所研制的水下试验仪器舱部件,采用 CF/GF 混杂缠绕成型,壳体缠绕后在 -40 / 1 h + 60 / 1 h 冷热循环,进行 8 MPa 外压保压试验,壳体完好无损^[11]。

4 结论

随着碳纤维材料的加速发展,碳纤维复合材料在耐压容器上的应用领域越来越广,在拓展碳纤维复合材料耐压容器在航空、航天领域应用范围的同时,应加强碳纤维压力容器方面的基础研究,特别是对带内衬或无内衬压力容器的受力状态进行精确分

析。在此基础上,针对性地改进复合材料成型工艺,使碳纤维复合材料与其连接的金属材料成为整体,达到最佳的性能指标。

致谢 本文在撰写中得到阮崇智研究员帮助,在此表示感谢。

参考文献

- 1 赵稼祥. 先进复合材料的发展与展望. 材料工程, 2000;(10):40~48
- 2 贺福. 我国碳纤维工业的现状及其展望. 高科技纤维与应用, 1998;23(6):1~7
- 3 刘炳禹. 封头补强技术研究. 固体火箭技术, 1996;19(4):57~61
- 4 刘炳禹. 碳纤维锥形壳体成型技术初探. 宇航材料工艺, 2000;30(4):26~29
- 5 Braun C A. Manufacturing process controls for high reliability carbon filament-wound seamless aluminum lined composite pressure vessels. AIAA 92-3609
- 6 张天平. 空间应用复合材料压力容器研制技术. 上海航天, 2002;(1):55~62
- 7 Haddock R C. Safety of filament wrapped graphite/epoxy composite pressure vessels for aerospace applications. AIAA 91-2409
- 8 Tiller D B. Design and development of a carbon over wrapped, aluminum lined spherical pressurant tank. AIAA 90-2225
- 9 郑宗光. 碳纤维缠绕复合材料在潜水外压力容器上的应用. 材料开发与应用, 1996;11(10):35~38
- 10 Corona-Bittick K A. Filament winding of the navy composite storage module. SAMPE Journal, 2001;37(1):52~56
- 11 刘炳禹. 流线型壳体缠绕成型技术研究. 见:第十一届复合材料学会论文集, 2000:911~915

(编辑 任涛)

(上接第 15 页)

38 王相田,胡黎明. 超微粒子分散过程分析. 化学通报, 1995;58(3):13~17

39 Kang Hung, Chen Sze, Ming Yang. Synthesis of epoxy and block oligomer modifier clay nanocomposite. In: 2001 MRS fall meeting: symposium v nanophase and nanocomposite materials, Boston, Massachusetts, USA, 2001:547~552

40 Körnmann X, Berglund L A, Lindberg H. Stiffness improvements and molecular mobility in epoxy-clay nanocomposites.

In: 2000 MRS spring meeting: symposium cc-organic/inorganic hybrid materials, San Francisco, California, USA, 2000:CC11.8.1~CC11.8.7

41 Cheng Gang, Chen David Curliss. Processing, dynamic studies and properties of exfoliated aerospace epoxy-organoclay nanocomposites. In: 2001 MRS fall meeting: symposium v nanophase and nanocomposite materials, Boston, Massachusetts, USA, 2001:3~8

(编辑 马晓艳)