

高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用

刘萝威

(北京动力机械研究所 北京 100074)

曹运红

(北京海鹰科技情报研究所 北京 100074)

文 摘 描述了超声速导弹弹体的热环境,高温树脂基复合材料基体候选树脂,重点介绍了双马来酰亚胺、聚酰亚胺树脂和氰酸酯的性能及最新进展,最后描述了高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用研究。

关键词 弹体,树脂基复合材料,超声速导弹,双马来酰亚胺,聚酰亚胺树脂,氰酸酯

High-temperature Resistant Resin Matrix Composite Applications to Supersonic Missile Airframes

Liu Luowei

(Research Institute of Beijing Power Machine Beijing 100074)

Cao Yunhong

(Beijing Sea Eagle Scientific & Technological Information Institute Beijing 100074)

Abstract Some high-temperature resistant composites with resin matrixes of bismaleimide (BMI), polyimide (PI) resins and cyanate ester (CE) for supersonic air intercept missile (AIM) airframes are introduced. Applications of the composites to supersonic missile airframes are reviewed, and their properties and latest development are presented with emphases.

Key words Missile airframe, Resin matrix composite, Supersonic missile, Bismaleimide (BMI), Polyimide (PI) resin, Cyanate ester (CE)

1 前言

在导弹发射和飞往目标时,由于气动热而经常使导弹处于极热冲击环境,传统金属材料难以满足这种环境的设计要求。自 20 世纪 80 年代以来,许多研究机构为超声速战术导弹弹体构件开发了多种高温有机复合材料^[1,2]。这些复合材料主要是双马来酰亚胺 (BMI)、氰酸酯 (CE) 和聚酰亚胺 (PI) 树

脂基复合材料,其主要的优点是质量轻、加工灵活和成本低,有希望用于超声速空中截击导弹 (AIM) 弹体的零部件。美国海军空战中心 (NAWC) 研究了高温复合材料在 $Ma=4$ 超声速 AIM 舵面上的应用,得出先进复合材料不仅能使导弹的质量和费用达到最佳值,而且也提高了整个导弹系统的性能,这对用传统金属材料弹体而言是达不到的的结论。本文将评

收稿日期:2001-07-10;修回日期:2002-01-25

刘萝威,1971 年出生,硕士,主要从事航天科技情报的研究工作

述树脂基复合材料技术在导弹工业中应用的进展情况。

2 超声速导弹弹体的热环境

为了提高导弹的生存能力和攻击能力,战术导弹应满足高速的要求,最大速度可能达 $Ma = 1.5 \sim 5$,甚至 $Ma > 5$ 。这样未来战术导弹将在更加恶劣的气动加热环境下飞行,因此复合材料应用于战术导弹上必须满足热性能要求。图 1 给出了空面导弹(ASM)、面导(SSM)和空空导弹(AAM)典型的自由气流驻点温度分布示意图。实际部件温度随马赫数、飞行高度、在导弹上的位置及飞行时间而变化。

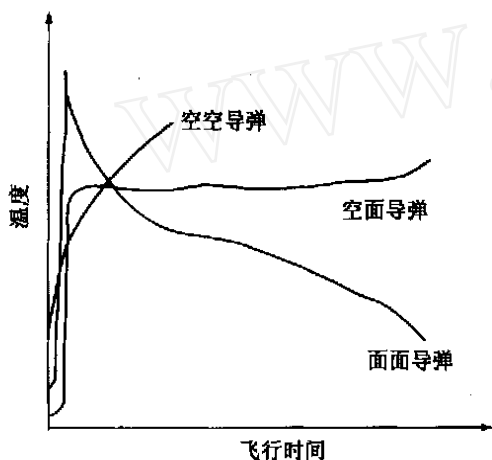


图 1 战术导弹的典型热分布曲线

Fig. 1 Typical thermal profiles for tactical missiles

当战术导弹以 $Ma = 1.5$ 速度飞行时,由于气动加热,其表面温度可达到 175。当战术导弹以 $Ma = 2 \sim 3$ 速度飞行时,弹体表面温度可能达到 200 ~ 300。假设空面导弹在 10.668 km 高度,以 $Ma = 3$ 飞行 180 s 时,自由气流驻点温度达 426,弹体表面温度达到 260 ~ 420。

当飞行速度达到高超声速时 ($Ma > 5$),弹体表面和控制面(弹翼和尾翼)将要求在 1 min ~ 2 min 内承受高达 650 的温度。图 2 示出了在 23.484 km 高空,导弹以 $Ma = 5 \sim 8$ 巡航飞行时,部件所承受的最高温度。

表 1 为在海平面高度,导弹以 $Ma = 4$ 飞行时,各部件承受的最高温度。

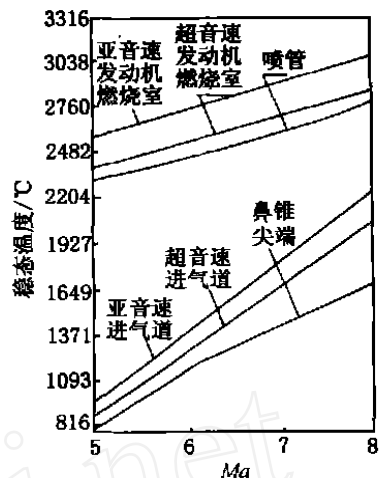


图 2 部件的最高温度随马赫数变化

Fig. 2 Variation of highest part temperatures with Mach

表 1 部件承受的最高温度

Tab. 1 Highest temperature of parts

雷达天 线罩	头锥端部和非 后掠弹翼前缘	后掠弹 翼前缘	前锥体外壳 和控制面	后弹体 壳体
816	843	799 ~ 827	793 ~ 804	407 ~ 680

3 高温有机复合材料基体候选树脂

理想的基体树脂应具有以下的特性:易制成预浸料、贮存期长、操作方便、易于控制质量、加工时无挥发物、孔隙率小,在高温下和给定的使用环境下具有良好的力学性能,特别希望能在 200 ~ 300 温度下长期使用,能在数秒钟内承受 600 高温,并且价格可以接受。基体树脂的发展方向是降低制造成本,提高加工工艺的通用性,改善高温下的机械性能和加工性能。

图 3 示出环氧树脂 (EP)、BMI、PI 和聚苯并咪唑 (PBI) 树脂的短期和长期使用温度。表 2 列出高温有机复合材料基体候选树脂特性^[3]。

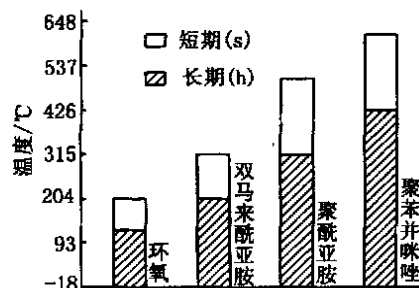


图 3 树脂基复合材料的短期和长期使用温度

Fig. 3 Short and long term service temperatures for resin matrix composites

表 2 高温有机复合材料基体候选树脂特性

Tab. 2 Characteristics of matrix candidates for high temperature resistant composites

基体树脂	可加工性	机械性能	持续耐热温度 /	固化温度 /	最大使用温度 /	韧性	孔隙率	成本	附注
环氧	良好	极好	176.6 (干态) 121 (湿态)	176.6	260	中等	小		最好的结构特性、高温压缩强度;损伤容限低,脆性大;吸湿,性能降低;耐化学制品/环境,容易加工;最广泛使用的树脂
韧化的环氧	良好	极好	162.7 (干态) 121 (湿态)	176.6	232.2	良好	小	中等	韧性改进;热/湿力学性能低;吸湿性比环氧树脂低
BMI (Hexcel F655)	良好	良好	232.2 (干态) 176.6 (湿态)	176.6 (固化) 232.2 (后固化)	371	中等	小	中等	良好的机械性能;成熟的树脂;耐中等温度,取代环氧树脂;像环氧树脂一样容易加工;在热循环时,一些树脂可能产生微裂纹,脆性大,吸湿,性能降低
韧化的 BMI (Hexcel F655)	良好	良好	204.4 (干态) 176.6 (湿态)	176.6 (固化) 232.2 (后固化)	345.5 ~ 371.1	良好	小	中等	韧性改进;较低的热/湿力学性能;较低的吸湿性;与 BMI 相比改进了损伤韧性/耐用性;在热循环期间没有微裂纹;未确定高温特性
聚氰酸酯 (YLA-3)	良好	极好	176.6	176.6 (固化) 232.2 (后固化)	315.5	极好	小	低	像 BMI 一样,具有良好的机械性能;很低的吸湿性;比 BMI 的费用低;像环氧树脂一样,容易加工;不成熟的树脂;未确定高温特性;在卫星工业中迅速发展
酚醛	中等	中等	232.2	160.0 (固化) 176.6 (后固化)	482.2	差	小	低	主要用于次结构;传统上用作导弹弹体的烧蚀层和火箭喷管;廉价的最成熟树脂,良好的耐湿性和耐化学制品
聚酰亚胺 (PMR-15)	困难	良好	315.5 (干态) 248.8 (湿态)	248.8 (固化) 343.3 (后固化)	482.2	中等	中等	中等	高温应用,成熟树脂;难以加工,高压固化;EPA 致癌物与溶剂有关;极好的热氧化稳定性,脆性大 NASA LARC-160 树脂的可加工性良好
聚酰亚胺 (AFR-700M)	困难	良好	371.1 (干态) 315.5 (湿态)	371.1 (固化)	551.7	中等	中等	高	良好的机械性能;美国空军和 TRW 公司正在研究的系统;EPA 致癌物与溶剂有关;较高的最大使用温度;比 PMR-15 有较好的损伤容限

3.1 双马来酰亚胺(BMI)

沃特和麦道公司过去用于战术导弹的高温复合材料树脂分别为 PI 和 PBI,但这两种树脂难以加工,并且在加工和固化期间放出致癌的挥发物。雷锡恩导弹系统公司在近 10 年期间把高温树脂基复合材料基体的研究集中于 BMI^[4],BMI 的可加工性比 PI 好得多,而且成本低,并且拥有详细说明其高温特性的大容量数据库;BMI 基复合材料制备工艺简单,能够用树脂传递模塑(RTM)^[5]和纤维缠绕法加工。

雷锡恩导弹系统公司试图在超声速巡航导弹研制中确定 BMI 作为选用的树脂。由于其高温性能好和成本低,选择玻璃纤维(G)增强 BMI 来制造整流罩和舵面,该公司也验证了将 AIM 的背鳍由石墨(Gr)/BMI 取代目前的 G/PI,能降低制造成本。Hexcel F650 是成熟的第二代 BMI 树脂,在非常潮湿的情况下,最高连续使用温度为 204.4℃ 以上。将弹体采用 Hexcel F650 基复合材料的导弹经喷气式战斗机超声速冲刺后,承受住了比 AIM 所预料的更为严酷的热环境。韧化的 BMI Hexcel F655 取代 AIM 弹体用的环氧树脂,可以提高损伤容限和疲劳寿命。因此,弹体承载零部件采用 BMI 基复合材料在超声速 AIM 飞行热环境下具有足够的设计余量。

3.2 聚酰亚胺(PI)

研究热固性 PI 作为复合材料的基体,以满足 NASA 和美国空军航天事业的发展需要。TRW 公司

首先研制了 P₁₃N 热固性树脂,在此基础上,对分子结构和工艺性进行改进,使反应单体在室温下为液体,流动性好,可以不用溶剂,从而解决了加工中产生挥发物的问题,这种树脂称为 PMR-15^[6]。在 PMR-15 的基础上,开发了第二代 PI,称为 PMR-II,在 315℃ 下的机械性能和加工性能均优于 PMR-15 和 P₁₃N。汉斯航空公司在美国空军的支持下,研制了一种 Thermid-6000 PI,长期使用温度达 371℃,短期使用温度达 430℃^[7]。

NASA 正设法将 PMR PI 用于热压加工或纤维缠绕的复杂弹体和发动机结构中。TRW 公司为克服 PI 热压加工和纤维缠绕复合材料结构中的脆性问题,对 PI 的热加工性和热机械性能进行了改进。TRW 公司和 GE 公司研究出局部氟化处理的 PI,用它能够制造出 371℃ 仍然保持极好机械性能的火箭发动机零件^[8]。此外杜邦公司也研制了适合于复合材料用的 PI 树脂,如 NR-150 和 K-聚合物等。GE 公司开发了一种可用于注射成形的 Ultem PI,可改善芳胺族 PI 的可加工性。

日本大津公司采取三条途径来降低 PI 的成本,改善其加工性,同时还保持其耐热性。这三条途径是:合成具有可控端基的热塑性聚酰亚胺(TPI),合成具有新型主链结构的聚酰亚胺(MPI)及合成具有新的齐聚物聚酰亚胺(OPI),表 3 示出其性能数据。

表 3 碳纤维(T400)增强几种 PI 复合材料的性能比较

Tab. 3 Property comparisons of several carbon fiber(T400) reinforced polyimide composites

材料	拉伸强度/GPa			拉伸模量/GPa	断裂延伸率/%	弯曲强度/GPa				层间剪切强度/MPa	纤维含量/% (体积分数)
	室温	250, 10min	-60, 10min			室温	室温	250, 10min	-60, 10min		
TPI	2.19	1.94	1.84	164	1.34	2.47	1.82	2.43	113	69.4	
MPI	1.98	1.82	2.18	134	1.38	2.40	1.70	1.69	67	64.4	
OPI	2.33	2.18	2.18	153	1.59	2.38	1.65	1.34	162	65.0	

3.3 氰酸酯(CE)

有一种 CE 树脂称为酚醛-三嗪(PT CE),具有非常高的玻璃转变温度 T_g (约为 339℃),而 PI 和 BMI 的 T_g 分别为 316℃ 和 266℃。玻璃化转变温度决定复合材料的树脂连续使用温度,在接近此温度以上,复合材料的机械性能显著降低。PT CE 是可加工的,吸水率比 PI 和 BMI 的低一个数量级,PT CE 在热结构性能方面优于 PI,可以作为超声速 AIM 复合材料舵面和弹体通常选用的树脂。

3.4 其他有希望的候选树脂

PBI 原来是热塑性树脂,但在高温条件下能发生 N-N 键交联成热固性树脂,其主链为苯咪唑环,耐热性好,能用多种纤维作增强物。麦道公司研究了 PBI 树脂基复合材料,由高压罐固化改用费用低的非热压罐加工工艺,能生产出质量高、孔隙率低(2%以下)的构件,在 650℃ 下短期使用具有满意的性能,并证明这种复合材料能在 650℃ ~ 760℃ 下使用^[9]。

聚苯硫醚(PPS)树脂在升温过程中热稳定性好,而机械性能保持不变。玻璃纤维增强 PPS 复合材料在 200 ~ 240 °C 下能够连续使用。预计 PPS 基复合材料有望用于导弹的热结构中。

雷锡恩导弹系统公司采用气动加热模拟技术,对 PTCE、PI 和 BMI 的性能进行了试验,试验包括热冲击复合材料试样,用石英灯对试样加热直至破坏。所取得的数据,将了解超声速 AIM 用高温复合材料的发展提供数据支持^[8]。

4 高温树脂基复合材料的应用研究

雷锡恩导弹系统公司对高温复合材料的应用研究,早期主要集中在超声速 AIM 次结构件,如电缆罩、弹头整流罩、通讯和遥测天线整流罩及弹体绝热层。近年,采用 RTM 和纤维缠绕技术,制成 G/BMI 复合材料弹体;将由压缩模塑 G/BMI 蒙皮和整体模塑短切纤维 BMI 芯组成的夹层结构制成形状简单的舵面;将蜂窝状夹层结构的石英(Qz)/BMI 树脂传递模塑或压缩模塑层压板制成雷达天线罩;实现了采用 PI 和 PBI 基先进复合材料制造舵面和弹体的梦想。

麦道公司采用低成本的非高压罐固化工艺制造 G/PBI 复合材料的导弹尾翼,经阿诺德工程发展中心(AEDC)两次风洞试验表明,在 1.254 km 高度,以 $Ma = 4$ 飞行,经受 4 次 100 s 试验,前缘温度达 399 °C;在 2.133 km 高度,以 $Ma = 4.4$ 飞行,能连续经受 350 s 试验,并在同样的情况下,又以 15° 攻角进行了 100 s 试验,前缘温度达到 704 °C,仅在树脂富集的前缘产生了一些衰变,尾翼的其余部分仍完整无损。

美国空军材料试验室采用 S-玻璃纤维/PMR-15、G/PMR-15 复合材料制造了近程空空导弹(SRAAM)的弹体和弹翼,并进行了飞行模拟试验^[10]。结果表明,这些材料满足气动加热等性能。

美国沃特公司计划通过 G/PMR-15 复合材料制造空面导弹整流罩来鉴定其高温性能^[11]。首先将 G/PMR-15 制成面板进行飞行环境试验。风洞的试验条件为:高度 15.240 km, $Ma = 4$, 攻角为 16°。试验在 593 °C 的空气温度和大攻角下进行,比实际的飞行环境要恶劣得多。试验板在超过 371 °C 的设计温度和 100 s 的暴露下,材料的性能降低很少,然

后进行整个整流罩的真实环境风洞试验,最后在 4 个验收合格的整流罩基础上进行飞行试验。法国“飞鱼”导弹头部采用了 C/PI 复合材料。

5 结束语

本文所叙述的几种基体材料,尤其是 PI、BMI,由于其热稳定性好,易于加工,无挥发物,有更成熟的树脂物系数据库,因此可能成为未来战术导弹弹体结构的复合材料基体树脂。在研究高温聚合物复合材料的同时要不断地改进加工工艺,这样才能保证更快的实用化。为了使复合材料用作未来战术导弹弹体结构材料,研究耐高温聚合物及其加工工艺是当前的主要方向。

参考文献

- 1 Standared C M et al. The application of polyimide matrix composite to supersonic tactical missile. In: 28th national SAMPE symposium, 1983:1 095 ~ 1 106
- 2 Wilsion D. Advanced polymer composites for high-temperature applications. In: 15th congress of the international council at the aeronautical sciences, ICAS proceedings, 1986:202 ~ 213
- 3 Anddrew Facciano. High temperature organic composite applications for supersonic missile airframes. SAMPE Journal, 2000;36(1): 9 ~ 23
- 4 Chaudari M A. A new bismaleimide resin system for high performance composite. SME Technical Paper. 1985:34 ~ 45
- 5 Lawcence A et al. Fabrication challenge and accomplishments for RTM engine compoments. In: 28th international SAMPE technical conference, 1983:872 ~ 891
- 6 Yang S, Gao S, Li J. Short carbon fiber-reinforced PMR-15 polyimide composite. In: 43rd international SAMPE symposium, 1998:435 ~ 442
- 7 Digiovanni P R, Paterscon D. High temperatures, short-term tensile strength of C6000/PMR-15 graphite polyimide, AIAA82-0711, 1982
- 8 Jones R J et al. Polyimide applications in advanced missiles. In: 26th national SAMPE symposium, 1981:470 ~ 481
- 9 Joe F et al. High temperature resistant polybenzimidazole composites for missile applications. In: 29th national SAMPE symposium, 1984:777 ~ 782
- 10 Robert C N et al. The application of polyimide matrix composites to supersonic tactical missiles. In: 28th national SAMPE symposium, 1983:927 ~ 934
- 11 Jones R J et al. Polyimide applications in advanced missiles. In: 26th national SAMPE symposium, 1981:613 ~ 622

(编辑 马晓艳)