

聚丙烯腈基碳纤维在航天领域应用及发展

程卫平

(海军驻北京地区特种导弹专业军事代表室,北京 100076)

文 摘 综述了国内外聚丙烯腈基碳纤维的研究发展历程和现状,重点介绍了聚丙烯腈基碳纤维及其复合材料在导弹武器、运载火箭、卫星和航天飞机等航天领域的应用发展情况,并对国产聚丙烯腈基碳纤维的发展提出了一些建议。

关键词 聚丙烯腈,碳纤维,航天,发展

中图分类号:TQ342.74

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.003

Development of PAN-Based Carbon Fibers in Aerospace

CHENG Weiping

(Navy Stationed in Beijing Area of Special Professional Military Representative of the Missile Room, Beijing 100076)

Abstract The paper reviewed the present development process and current status of polyacrylonitrile carbon fibers. The application progress of carbon fiber in the aerospace is introduced. In the end, some suggestions on developing domestic PAN-based carbon fibers are discussed.

Key words Polyacrylonitrile, Carbon fiber, Aerospace, Development

0 引言

碳纤维具有高比强度、高比模量、耐高温、导电传热和低密度等优异性能^[1-3],于20世纪60年代开始工业化,如今的碳纤维主要包括黏胶基、沥青基和聚丙烯腈基三大体系,其中前两种碳纤维主要用于隔热导热和耐烧蚀等领域,产量较少。而聚丙烯腈基(PAN)碳纤维由于同时具有良好的结构和功能特性成为碳纤维应用的主要品种,其产量达到世界总产量的90%以上^[4-7]。目前,聚丙烯腈基碳纤维已成为航天航空和国防工业不可或缺的关键原材料,同时在能源交通、海洋工程、建筑工业和体育等民用领域得到广泛应用^[8-10]。

本文综述了国内外聚丙烯腈基碳纤维的研究发展历程和现状,重点介绍了聚丙烯腈基碳纤维及其复合材料在导弹武器、运载火箭、卫星和航天飞机等航天领域的应用发展情况。

1 国内外聚丙烯腈基碳纤维研究进展

1.1 国外聚丙烯腈基碳纤维发展状况

20世纪60年代,国外突破了PAN碳纤维的连

续制备技术路线,为碳纤维从实验室走向工业化奠定技术基础。经十多年持续研发实现了T300级碳纤维工程批量化生产,推动了国产高性能碳纤维在国防和工业领域的实用化。20世纪80年代,日本和美国相继开发出高强中模型和高强高模型碳纤维,并逐渐实现了工业化。从20世纪90年代至今,国外主要发展产业化低成本碳纤维^[2]。

全球碳纤维主流生产技术掌握在日美等少数国家,主要代表有日本东丽、东邦及三菱,美国Hexcel、Amoco、Zoltek(已被日本东丽并购)和德国SGL等公司。日本东丽、东邦及三菱三家公司是PAN碳纤维(小丝束)的著名生产厂家,三家产量占据世界碳纤维主要市场(表1)^[11]。

日本东丽公司依靠长期对聚丙烯腈纺丝工艺理论的精通和纺丝新技术的基础研究、应用研究和开发方面的丰硕成果,生产出多种高性能PAN碳纤维,技术水平和产量处于世界领先地位。图1和表2列出了日本东丽公司系列碳纤维和主要品种性能。

收稿日期:2015-09-15

作者简介:程卫平,1968年出生,高级工程师,主要从事功能复合材料的研究工作。E-mail:nanocf@sina.com
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第6期

表 1 世界小丝束(≤24 K)聚丙烯腈基碳纤维生产厂家产能

Tab.1 Capacity of small-tow(≤24 K) PAN based carbon fiber in the world

企业	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年
日本东丽	17600	17900	18900	18900	18900	18900	18900
日本东邦	10500	12200	12900	12900	12900	12900	12900
日本三菱	7900	10850	10850	10850	10850	10850	10850
美国 Hexcel	3550	4850	4850	7300	7300	7300	7300
美国 Cytec	1800	2400	4000	4000	4000	4000	4000
台塑集团	2850	2850	3000	3850	4000	5000	6000
其他	0	2150	2150	2650	4650	5400	7400
总计	44200	53200	56650	60450	62600	64350	67350

东丽公司 PAN 碳纤维包括了高强、高强中模、高模和高强高模等多种类别,形成了标准化、系列化、通用化碳纤维产品,满足不同使用环境对材料性能的要求^[2]。2014 年 3 月,日本东丽新推出超高强中模型 T1100G 碳纤维,其拉伸强度可以达到 6.6 GPa,拉伸模量可以达到 324 GPa。

目前,世界碳纤维年用量约 5×10^4 t,生产线年产能约 11 万吨,市场价值约 20 亿美元;碳纤维复合材料年用量约 7×10^4 t,市场总价值约 150 亿美元,至 2020 年将保持 10% 以上的年增长^[12-14]。

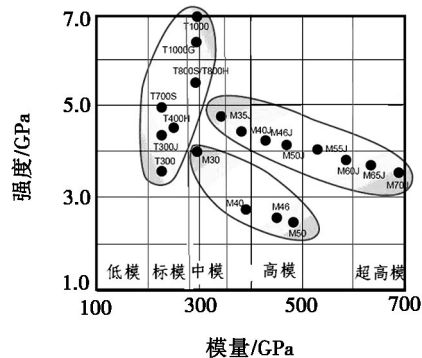


图 1 日本东丽公司聚丙烯腈碳纤维产品系列

Fig.1 Products Series of PAN based carbon fiber in Toray

表 2 日本东丽公司聚丙烯腈碳纤维主要牌号性能

Tab.2 Basic properties of PAN based carbon fiber in Toray

牌号	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	直径/ μm	碳含量/%
T300	3530	230	1.5	1.76	7	93
T700S	4900	230	2.1	1.80	7	93
T700G	4900	240	2.0	1.80	7	94
T800S	5880	294	2.0	1.80	5	96
T800H	5490	294	1.9	1.81	5	96
T1000G	6370	294	2.2	1.80	5	95
T1100G	6600	324	2.0	1.79	-	-
M40B	2740	394	0.7	1.75	7	>99
M40J	4400	377	1.2	1.75	5	>99
M46J	4210	436	1.0	1.84	5	>99
M55J	4020	540	0.8	1.91	5	>99
M60J	3820	588	0.7	1.93	5	>99

1.2 国内聚丙烯腈基碳纤维发展状况

我国碳纤维研发几乎与国外同步,但碳纤维性能和质量一直无法满足军用和民用要求,国内应用部门被迫立足于进口碳纤维发展军用复合材料,关键原材料陷于受制于人的被动局面。2005 年以后,国家加

大了投入力度,强化了应用牵引,国产碳纤维取得了快速发展,T300 级碳纤维基本满足了国防领域急需。

十二五期间,由于国家发展战略性新兴产业的政策牵引,碳纤维产业急速扩军到 30~40 多家,行业进入高速发展阶段。全国碳纤维名义产能达到数万吨,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

但实际产量不足 5 000 t。国内碳纤维生产企业众多,主要为 T300 级,产品质量参差不齐,实际产能难以消化,处于产业化萌芽期。同时多家单位正在开展 T700 级和 T800 级碳纤维工程化研制和生产^[15-17]。

国产碳纤维近年取得了巨大的进展,已经逐步应用于国防和民用领域,但是仍然存在一些问题急需解决。如配套材料、装备技术和全流程专业技术不匹配、稳定低成本技术尚未突破、难以消化的产能、工业应用技术和市场培育迟缓等。

国内碳纤维行业低水平重复和产品定位重叠以及应用研究的滞后,导致行业总体陷于亏损状态,产业发展质量低于国外同行业。

2 聚丙烯腈基碳纤维在航天领域的发展

图 2 列出了 2014 年世界碳纤维应用需求统计。可知,航天航空应用需求量达到 1.53×10^4 t,占到总用量的 29%。说明航天航空领域仍然是高性能聚丙烯腈基碳纤维主要应用领域^[18-20]。

碳纤维是现代宇航工业的物质基础,具有不可替

代性。根据碳纤维强度和模量特点可应用于不同领域,目前碳纤维复合材料已经广泛应用于导弹武器、运载火箭、卫星和航天飞机等航天领域(图 3)。一般来说,标准模量通用型 T300 级碳纤维主要应用导弹主次承力结构件和防隔热部件。高强中模 T800 级和高模碳纤维主要用于飞行器和导弹等主承力结构件,而高强高模碳纤维主要应用于卫星承力结构件。

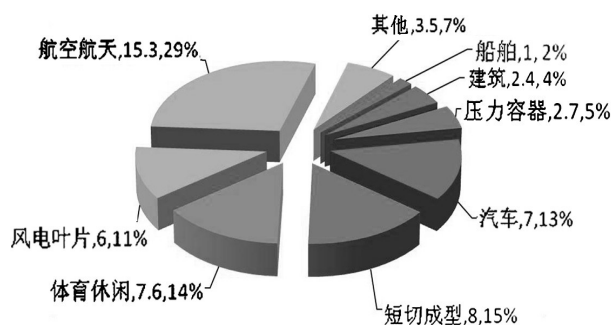


图 2 2014 年世界碳纤维应用需求 (单位:千吨)

Fig. 2 Application demand of carbon fiber in the world in 2014 (Unit: kiloton)



图 3 碳纤维在航天飞行器中的应用

Fig. 3 Application of carbon fiber in aircrafts and vehicles

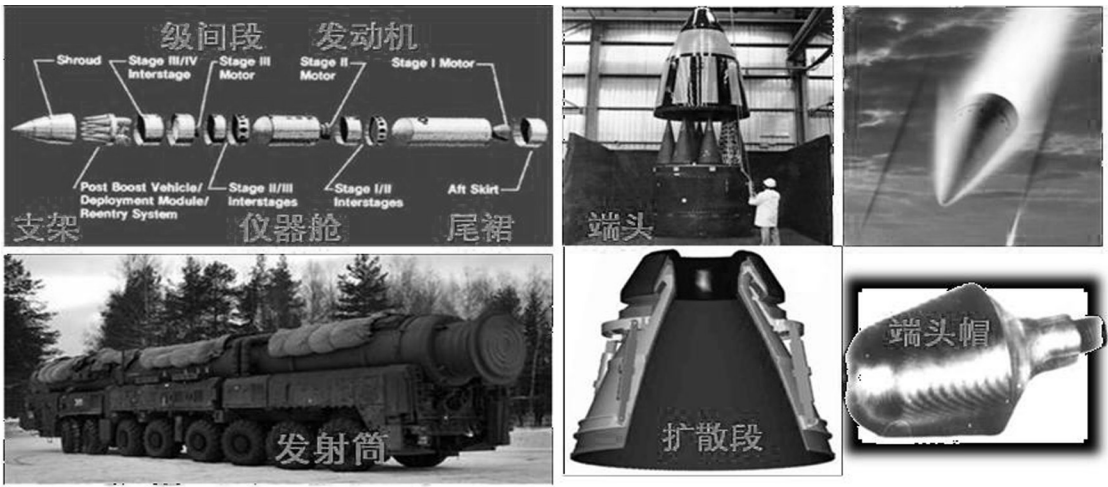
2.1 碳纤维在导弹武器中的应用发展

碳纤维及其复合材料作为结构或功能材料在导弹武器上得到广泛应用,是实现导弹武器轻量化、小型化和高性能化不可或缺的关键材料。碳纤维在导弹武器上的应用分为结构复合材料和功能复合材料两大类。

碳纤维/环氧复合材料是最典型的结构复合材料,已经广泛应用于国外先进导弹武器的主次承力结构,如弹体整流罩、复合支架、仪器舱、诱饵舱和发射筒等(图 4)。随着导弹武器的革新换代,以 T800 和 IM7 为代表的高强中模型碳纤维复合材料迅速成为结构复合材料的主流,已经成为先进导弹型号的主承力结构部件首选材料,其典型应用如侏儒导弹发动机碳/环氧壳体、级间段、PAC-30 爱国者导弹发动机

等。

而常用的功能复合材料包括具有良好耐腐蚀性能和高温力学性能的碳/酚醛、碳/碳复合材料,主要应用于导弹武器的热防护部件。通用型 T300 级碳纤维兼具优异的耐腐蚀性能和一定的承载能力,在防热部件上仍发挥着重要作用。T300 级碳纤维碳/酚醛防热复合材料主要应用于导弹发动机燃烧室绝热套喷管座部件、扩散段,而碳/碳复合防热复合材料主要应用于固体导弹发动机的喷管、喉衬等防热部件和高超声速飞行器的头部和翼前缘等部件(图 4)。由此可见,聚丙烯腈基碳纤维在这些导弹武器功能复合材料部件中起着不可或缺的关键作用。目前国外先进导弹武器结构已经实现全面复合材料化^[21-23],而我



结构复合材料

功能复合材料

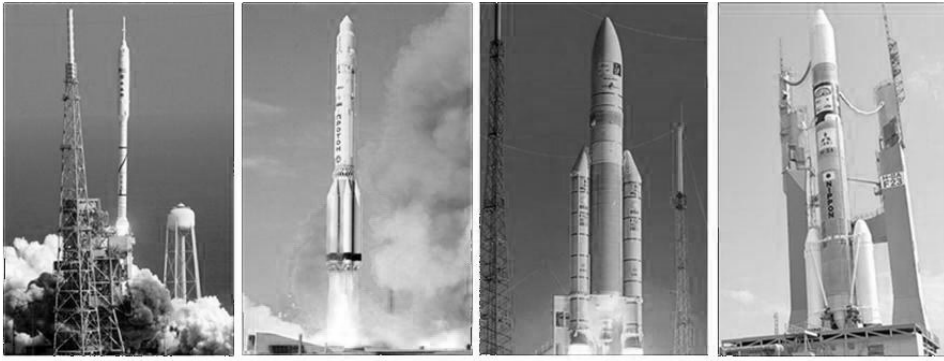
图4 碳纤维在导弹武器中的应用

Fig. 4 Application of carbon fiber in missile

2.2 碳纤维在运载火箭中的应用发展

为了满足大型运载火箭结构轻质化要求,聚丙烯基碳纤维如 T300 级、T700 级、T800 级碳纤维已经大量应用于国外先进运载火箭,包括火箭整流罩、仪器舱、壳体、级间段、发动机喉衬和喷管等。相比铝合金部件,碳纤维树脂基复合材料可减重达 20% 以

上^[23]。据测算,使用碳纤维复合材料可增加有效载荷(约 20 公里/kg)和降低发射成本(约 10 000 美元/kg)。而 T1000 级碳纤维复合材料主要用于压力容器。近期,新西兰奥克兰研制了世界上第一艘碳纤维复合材料运载火箭“Electron”,据称此举将大幅消减运送卫星成本约 500 万美元。



美国战神火箭

俄罗斯质子M火箭

法国阿里安火箭

日本H2火箭

图5 碳纤维在运载火箭中的应用

Fig. 5 Application of carbon fiber in vehicles

2.3 碳纤维在卫星中的应用发展

卫星和飞船等空间飞行器结构件需要具有变形小和一定承载能力的材料,同时对结构材料的抗辐射和抗老化等空间环境性能也有较高要求。而高模量碳纤维及其复合材料能满足这类飞行器对结构轻质化和尺寸稳定性的较高需求。目前国外应用较多的聚丙烯基碳纤维包括 M40、M40J、M55J 和 M60J 级碳纤维,由这些高模碳纤维制备的碳/环氧和碳/氰酸酯复合材料主要应用于卫星和飞船的承力筒、蜂窝面板、基板、相机镜筒、抛物面天线等结构^[24-26]。例如日本 JERS 地球资源卫星的推力筒和仪器支架等结构件均采用日本东丽公司的 M40J 碳纤维。由于碳纤维复合材料的广泛使用,目前国外先进卫星结构质量约占总重的 5%。

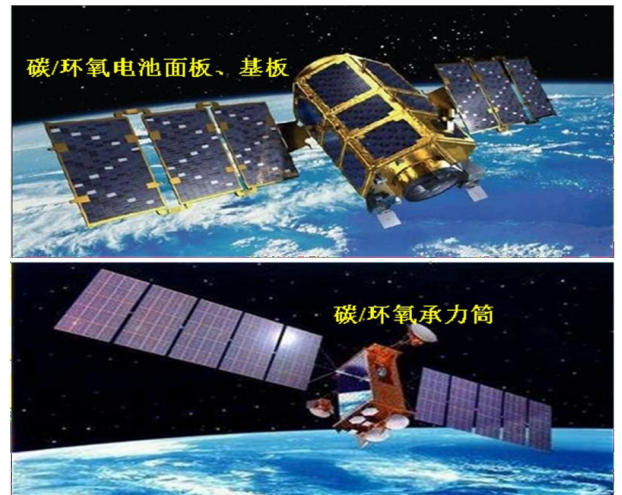


图6 碳纤维在卫星中的应用

Fig. 6 Application of carbon fiber in satellites
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

2.4 碳纤维在航天飞机中的应用发展

航天飞机是可重复使用的、往返于太空和地面之间的航天器。它既能代替火箭把卫星送入太空,也能像载人飞船那样在轨道上运行,还能像飞机那样在大气层中滑翔着陆。由于航天飞机设计为可重复利用,将明显降低发射的费用。但由于系统过于复杂,技术系统维护需要大量的人力物力,每次发射均远远超出预算。2011年7月21日美国“亚特兰蒂斯”号航天飞机在佛罗里达州肯尼迪航天中心安全着陆,结束其“谢幕之旅”,这寓意着美国30年航天飞机时代宣告终结。但美国又研制了无人且可重复使用的太空飞机X-37B,由火箭发射进入太空,是第一架既能在地

球卫星轨道上飞行、又能进入大气层的航天器,同时结束任务后还能自动返回地面,被认为是未来太空战斗机的雏形。

无论是航天飞机还是在轨飞行器,它们均在近地轨道环境飞行、且需再入大气层返回地面。在再入大气层时需要经受气动加热的高温和有氧环境,这种特殊的极端环境对材料提出了较高要求。目前其机身结构均大量采用了高性能碳纤维复合材料,包括机翼机身等冷结构部件均采用T800级(IM7)碳/环氧复合材料,而翼前缘和锥头帽等热结构部件均选用T300或T800级碳纤维碳/碳、碳/碳化硅复合材料。

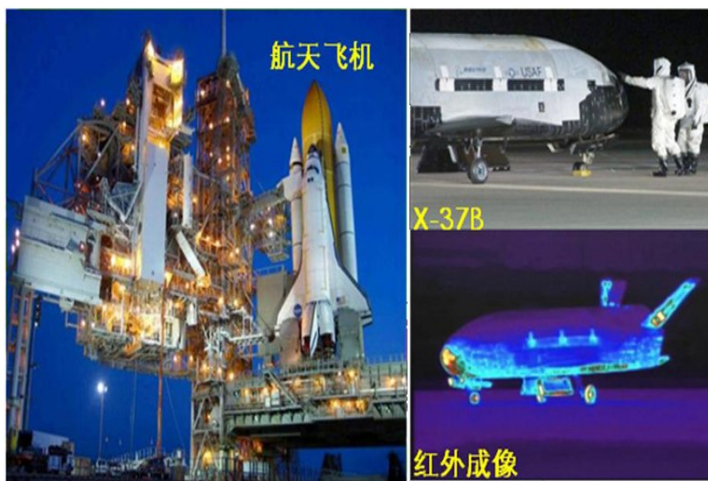


图7 碳纤维在航天飞机中的应用

Fig. 7 Application of carbon fiber in space shuttle

3 结语

聚丙烯腈基碳纤维是军民两用的重要战略材料,在国防军工和工业民用等领域发挥重要作用。国外发达国家在航天领域大量使用高性能聚丙烯腈基碳纤维及其复合材料,取得明显的军事和经济效益。近十年来,我国聚丙烯腈基碳纤维也取得了长足的进步,在部分导弹武器和卫星上实现典型应用。但目前国产碳纤维及复合材料在航天领域的应用发展水平与国外相比还存在很大差距,急需改善国产聚丙烯腈基碳纤维质量稳定性、降低成本和提高应用比例。可以从三个方面着手。

(1) 必须坚持优先发展军用碳纤维,突破系列化军用碳纤维关键技术,满足国家重大安全需求;带动产业技术发展,形成完整碳纤维技术链。

(2) 坚持协同创新,纤维研制生产与应用迭代,工艺研究与装备研制建设同步;符合纤维研制规律,实现研制与应用技术的整体突破,解决航天型号用关键原材料国产化。

(3) 贯彻军民融合方针,丰富融合形式,拓展融合范围,提升融合层次,提升碳纤维产业整体效益,最
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第6期

终实现寓军于民,解决军用碳纤维可持续自主保障。

参考文献

- [1] Fitzer E. PAN-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters[J]. Carbon. 1989,27(5):621-645
- [2] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京:化学工业出版社,2010
- [3] Devig R, Rao K R. Carbon carbon composites: an overview defence science journal [J]. 2013,43(4):369-383
- [4] 张新元,何碧霞,李建利,等. 高性能碳纤维的性能及其应用[J]. 棉纺织技术,2011,39(4):65-68
- [5] 王茂章,贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京:科学出版社,1984
- [6] 罗益锋,罗晰旻. 碳纤维及复合材料的最新市场发展及前景[J]. 纺织导报,2013(11):42-44
- [7] 永兴,张振生,等. 国内碳纤维发展态势分析[J]. 高科技纤维与应用,2007,32(2):22-25
- [8] 张子鹏. 国内外聚丙烯腈基碳纤维市场分析[J]. 化工技术经济,2005(2):24-27
- [9] 李威,郭权锋. 碳纤维复合材料在航天领域的应用[J]. 中国光学 2011,4(3):201-212

[10] 赵稼祥. 国外碳纤维及其复合材料开发应用动向[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(1): 46-48

[11] 肖岚. 全球碳纤维产业的 SCP 分析[J]. 科技管理, 2015(1): 24-29

[12] 吴良义. 先进复合材料的应用扩展: 航空、航天和民用航空先进复合材料应用技术和市场预测[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1): 4-9

[13] 张定金, 陈虹, 张婧. 国内外碳纤维及其复合材料产业现状及发展趋势[J]. 新材料产业, 2015(5): 31-35

[14] 余黎明. 我国碳纤维行业现状及发展趋势分析[J]. 新材料产业, 2011(6): 13-21

[15] 冯丽, 闻艳萍. 我国碳纤维的发展现状及建议[J]. 纺织科技进展, 2012(1): 5-8

[16] 陈绍杰. 我国先进复合材料产事业发展[J]. 玻璃钢, 2014(1): 13-26

[17] 任婷, 李超, 刘义, 等. PAN 基碳纤维产业的现状及发展趋势[J]. 炭素技术, 2015, 34(1): 37-39

[18] 罗益锋, 罗晰. 改变中的全球碳纤维产业格局[J]. 新材料产业, 2012(2): 2-5

[19] 罗益锋. 世界聚丙烯腈基碳纤维的新形势[J]. 新材料产业, 2014(3): 21-25

[20] 罗益锋, 罗晰. 高性能纤维及其复合材料技术与应用新进展[J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(4): 18-23

[21] 宋健朗. 先进聚合物基结构复合材料在导弹和航天中的应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(7): 50-54

[22] 张学斌, 何利华, 张漠杰. 碳纤维复合材料在导弹天线罩连接环上的应用[J]. 制导与引信, 2012, 33(1): 33-36

[23] 郭玉明. 高性能 PAN 基碳纤维及其复合材料在航天领域的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2007, 32(05): 1-7

[24] 唐见茂. 碳纤维树脂基复合材料发展现状及前景展望[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(3): 269-280

[25] Ebert F J. An overview of performance characteristics, experiences and trends of aerospace engine bearings technologies [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2007, 20(4): 78-384

[26] 王兴刚, 于洋, 李树茂, 等. 先进热塑性树脂基复合材料在航天航空上的应用[J]. 纤维复合材料, 2011(2): 44-47

(编辑 任涛)

(上接第 10 页)

参考文献

[1] 陶宇, 陶志萍. 雷达隐身技术的研究现状及其展望[J]. 材料导报, 2011, 25(6): 40-45

[2] 张洋. 飞机红外隐身技术的应用研究[J]. 国外电子测量技术, 2015(01): 83-85

[3] 许学春. 隐身导弹与隐身技术的应用[J]. 飞航导弹, 2013(5): 91-94

[4] 张文毓. 新型隐身材料的研究进展[J]. 国防制造技术, 2013(1): 41-43

[5] 郭春艳. 结构隐身复合材料技术[J]. 新工艺·新技术·新装备, 1998(3): 28-30

[6] 张建民, 孙健. 国外隐身技术的应用与发展分析[J]. 舰船电子工程, 2012(4): 8-11

[7] 邢丽英, 刘俊能. 隐身复合材料的研究与发展[J]. 航空制造工程, 1995(12): 3-5, 8

[8] 邢丽英, 张佐光. 结构隐身复合材料的发展与展望[J]. 材料工程, 2002(4).

[9] 刘献明, 等. 雷达隐身复合材料的进展[J]. 航空电子技术, 2004, 35(2): 31-36

[10] 邓龙江, 等. 多频谱隐身涂层材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2013, 32(8): 449-462

[11] 穆武第, 等. 热红外隐身伪装技术和材料的现状与发展[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 114-117

[12] 王伟宇. 红外隐身技术在无人机上的应用[J]. 无线互联科技, 2015(03): 139-140

[13] Supcoe R F, Greenberg M. Formulation for producing lpe infrared coating in the 2-15 micron range; U. S. Patent 4. 289. 677 [P]. 1981-9-15

[14] Supcoe R F. Blue gray low infrared emitting coating; U. S. Patent 4. 311 [P]. 1982-1-19

[15] Tschulena G, Selders M. Schusseltechnologieien zur sdensoeherselluung/key technology for sensoe manufacturing [J]. tm-Technisches Messen, 1983, 50(JG): 127-134

[16] Gerd Hugo. Paints having a low emimison capacity in the spectral region of heat radiation [J]. 1986

[17] 周梁, 等. 隐身技术的发展趋势[J]. 国外科技动态, 2001(12): 27-29

[18] 丁步英. 浅析美国空军隐身飞机的使用特点[J]. 现代军事, 2000(12): 006

[19] 徐亮, 仲伟博. 国外导弹隐身技术的发展分析[J]. 舰船电子工程, 2012(6): 23-25

[20] 刘尚富, 行正世. 雷达反抗技术的现状及发展趋势[J]. 舰船电子工程, 2011, 31(6): 17-19

[21] 陈宇方, 马国伟, 周永波. 智能雷达隐身技术研究[J]. 材料导报, 2011, 25(12): 44-48

[22] 范夕平, 等. 国外军用新型吸波材料专利技术研究进展[J]. 功能材料, 2012, 43: 165-168

[23] 杨丽君, 王明存. 高温吸波材料研究新进展与趋势[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(3): 8-12

(编辑 吴坚)