

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.024

弹箭用先进复合材料研究进展

马开宝,高守臻,李大勇,辛全友,罗长宏,王晓立,庞旭堂

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要:介绍了弹箭用先进复合材料的分类,分析了各类不同的轻质复合材料和热防护复合材料的应用现状及种类,结合弹箭武器应用阐明了先进复合材料的发展趋势。

关键词:轻质复合材料;热防护复合材料;弹箭武器;发展趋势

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0099-03

Research Progress of Advanced Composite in Rocket and Missile

Ma Kaibao, Gao Shouzhen, Li Dayong, Xin Quanyou, Luo Changhong, Wang Xiaoli, Pang Xutang

(Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: Classifications of advanced composites in rocket and missile were described. The varieties of different lightweight composites and thermal insulating composites and their current situation of research and application were analyzed completely. Development trends of advanced composites in rocket and missile were introduced finally.

Keywords: lightweight composites; thermal insulation composites; rocket and missile; development trend

弹箭用先进复合材料主要分为轻质复合材料和热防护复合材料。由于弹箭作战时的特殊需求,对复合材料或增强塑料应用更为迫切,其应用研究起步较晚,但发展十分迅速,迄今已形成4代弹箭用轻质复合材料。第一代是玻璃纤维(GF)增强复合材料,第二代典型代表是碳纤维(CF)增强复合材料,第三代是芳纶纤维增强复合材料,第四代是高拉伸聚乙烯纤维增强复合材料。目前第一代、第二代材料已用于弹箭上,第三代也开始在战术弹箭上应用。第四代材料正在研究中,还未见应用报道。弹箭用热防护复合材料目前应用最广泛的为树脂基复合材料,碳/碳(C/C)复合材料由于其过长的工艺周期和过高的制造成本,只在苛刻的烧蚀条件下使用。陶瓷基复合材料目前正处在研究与开发阶段。

1 轻质复合材料

弹箭武器对轻质复合材料的技术需求是固体火箭发动机质量更小,使导弹现有质量减轻25%~30%;轻武器对轻量化的要求更高。

1.1 轻质复合材料的特性

轻质复合材料主要指树脂基复合材料、橡胶基复合材料、陶瓷基复合材料。其中在弹箭武器中作为轻质复合材料应用最为广泛和应用技术比较成熟的是树脂基复合材料,弹箭武器用轻质复合材料的主要特征为:

(1) 密度小

弹箭武器轻量化用树脂基复合材料相对密度仅为1.0~2.0,只有普通钢铁的1/8~1/4,比铝合金还轻1/

3左右,而比力学强度却能大大超过钢。同体积的弹箭武器零部件若用树脂基复合材料制备,与钢件相比可减轻400%~800%,与铝合金制件相比可减轻300%左右,这对弹箭武器轻量化意义重大。

(2) 比强度、比模量突出

树脂基复合材料具有优异的力学性能,因其密度小,比强度、比模量(比刚性)和比韧性(性能和质量之比)尤其突出。用它代替金属,在强度和刚度相同的情况下,可大幅度减少质量,尺寸比金属小。这在节省能源,提高制件的使用性能方面是金属材料所不能比拟的。

(3) 可设计性好

树脂基复合材料可根据不同的用途要求,灵活地进行产品设计,有很好的可设计性。对于轻质复合材料,可以根据受力情况合理布置增强材料,达到节约材料、减少质量的目的,并可采用改性技术制备性能各异的材料。树脂基复合材料品种规格繁多、性能多样,不同规格的树脂基复合材料具有不同的物理力学性能,作为弹箭武器的结构材料必然呈现出众多的优越特性^[1-5]。

1.2 可选用的轻质复合材料

(1) 第一代 GF 增强复合材料

GF 增强复合材料是应用最广、最常见的弹箭武器结构

联系人: 高守臻, 工程师, 主要从事热防护材料及其应用研究工作

收稿日期: 2012-03-17

材料,它是以 GF (包括长纤维、布、带、毡等)作为增强材料,热固性树脂(包括环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂等)作为基体的纤维增强复合材料。GF 增强复合材料有较高的拉伸强度和冲击强度,价格较低,虽然其弯曲弹性模量低,但仍为一种较理想的结构材料^[6-8]。早在 20 世纪 50~60 年代,GF 增强复合材料已大量应用,特别是高强度 GF 以高强度、高模量在弹箭武器中的出现与应用,极大地带动了 GF 增强复合材料的快速发展。

(2) 第二代 CF 增强复合材料

CF 增强复合材料作为结构材料主要以 CF 增强环氧树脂为主,它是一种密度小、强度高、拉伸弹性模量高的复合材料,缺点为冲击强度低,价格太高,影响了它的广泛应用。在弹箭武器中,一般用它制造火箭和导弹的发动机壳体,比金属制造的减少质量约 45%,大大增加了弹箭武器的射程。CF 增强的聚酰亚胺在弹箭武器中也得到了广泛的应用^[9-11]。

(3) 第三代芳纶纤维增强复合材料

芳纶纤维增强复合材料中以聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维增强复合材料居多,芳纶纤维因其特殊结构而具有许多优良的力学性能、热学与化学性能,然而也存在耐光性差、压缩性能低、吸湿性略高等缺点。为弥补缺陷,赋予芳纶纤维新的优良性能,目前继续对 PPTA 引入第三组分进行共聚、共混等改性研究、合成新型的芳纶纤维、功能型芳纶纤维的开发等。在弹箭用轻质复合材料高性能树脂基体方面的研究工作,主要围绕着提高弹性模量和冲击韧性、改善耐湿热性能而展开^[12]。如美国杜邦公司的 Kevlar 纤维增强复合材料,这种热熔性液晶聚合物纤维比强度优越,弹性模量是 GF 的 2 倍,价格只有 CF 的 1/3,故问世不久就被大量用于弹箭武器中,随着其生产工艺的改进,价格降低,在其它武器装备上应用大有希望。

(4) 第四代高拉伸聚乙烯纤维增强复合材料

高拉伸聚乙烯纤维具有分子量高($1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$)、分子链的排列高度有序、结晶取向度接近等优点,使超高拉伸聚乙烯纤维的比强度在各种纤维中位居首位。分子量为 1.5×10^6 的超高拉伸聚乙烯纤维,其拉伸强度的理论值为 7.4~8.5 GPa,实验室条件下已获得强度为 7 GPa、模量为 200 GPa 的聚乙烯纤维。目前商品化聚乙烯纤维的最高强度已达 4 GPa,加以密度低(0.97 g/cm^3),高拉伸聚乙烯纤维在弹箭用高性能轻质复合材料方面显示出极大的优越性。美国陆军战略防御司令部已作为下一代反导弹固体火箭发动机壳体目标材料。

以高拉伸聚乙烯纤维为增强材料制成的复合材料具有超高比强度、超高模量、耐冲击性能好、减震性能好等优点,在弹箭武器系统中具有广阔的应用前景,而且其具有密度最

小、可透雷达波、介电性极佳、结构强度高等特点^[13]。它的问世及应用标志着第四代复合材料已从实验室走向实用化阶段。

另外,还有集隔热和力学性能为一身的聚对苯撑苯并双恶唑纤维增强复合材料,其耐热性可达 500℃,力学性能接近合金钢,目前尚处在实验室阶段^[14]。

2 热防护复合材料

2.1 树脂基热防护复合材料

弹箭用树脂基热防护复合材料主要有酚醛、有机硅、聚酰亚胺、聚芳基乙炔复合材料等,其主要成分为热固性树脂,热固性树脂的体型分子结构是在最后固化过程中形成的。固化前,组分必须具有可溶性和可熔融性,以便于加工成型。理想的基体树脂应具有:易制成预浸料、贮存时间长、操作方便、易于控制质量、加工时无挥发物、孔隙率小、在给定的环境下就有良好的力学性能^[15-17]。宋学智^[18]对酚醛树脂作了详细研究,指出酚醛树脂的改性主要集中在提高其成炭率,降低烧蚀率、固化收缩率及吸水性,改善其内在脆性等方面。颜梅等^[19]采用有机硅材料为基料,加入适当的填料催化剂与固化剂,选择合适的固化工艺,制得了有弹性、线烧蚀率达 0.2 mm/s、耐高低温、粘接性好的耐烧蚀材料。

通过采用共混、共聚、接枝等方法改性硅树脂和硅橡胶,改变聚合物的主链、侧链及链段的微观结构也可提高聚合物耐热性^[20]。聚酰亚胺经过以双马来酰亚胺树脂为代表的第二代、苯乙炔基封端类聚酰亚胺树脂为代表的第三代立体异构的聚酰亚胺^[21]。焦扬声等^[22]综述了芳基乙炔共聚物的基本特性,它有很高的残炭率。在 1000℃ 高温下残炭率可达 85%~90%,预聚物在 0.7~1.4 MPa 下,于 150~200℃ 固化交联。固化过程中没有小分子物产生,共聚物对 CF 有较好的粘接力,但其力学性能较差。为改善其力学性能,国内外做了很多相关研究,T.Ogasawara 等^[23]制备了含硅氢基团的芳炔基树脂。研究表明,固化树脂的热分解温度高达 860℃,该类树脂在 1000℃ 以上开始陶瓷化,陶瓷化率很高,而且它的弯曲强度、模量在 200℃ 和 400℃ 下基本不变,甚至略有提高。为改善聚芳基乙炔树脂与碳布的界面粘结性能,汪明等^[24]通过在聚芳基乙炔树脂中加入 Y-1 批号树脂改性剂,明显改善与 CF 的界面性能,复合材料的界面剪切强度提高了 40%~50%,层间剪切强度提高了一倍,烧蚀性能与未改性树脂基本相当。

弹箭用树脂基热防护复合材料的主要增强材料为 CF、高硅氧 GF 等,树脂基热防护复合材料主要应用在发动机耐烧蚀部件,随着新树脂体系研究的不断出现,树脂热防护复合材料在弹箭武器部件上应用将越来越广泛。

2.2 C/C 复合材料

C/C 复合材料是一种以碳为基体,用 CF 增强得到的复合材料。CF 镶嵌在碳基体之中,使复合材料具有优异的综合性能,是迄今为止用于固体火箭发动机喷管的最理想的烧蚀结构材料。C/C 复合材料强度高,尤其是在高温条件下强度高;对热冲击和机械冲击的感度小;耐烧蚀性好,且能用调整其密度的办法来满足不同烧蚀性能的需求;耐含固体微粒的燃气流冲刷;热膨胀系数小,热导率低;所制喷管内型面的烧蚀比较均匀、光滑,没有前、后烧蚀台阶或凹坑,有利于提高喷管效率^[25]。但其工艺周期长、制造成本高,在一定程度上限制了它的应用。

C/C 复合材料的改进方向主要是提高性能和降低成本。在提高性能方面,近年来提出的一项重要途径是应用难熔碳化物涂层来提高 C/C 复合材料的抗氧化能力、降低烧蚀率、承受更高的燃气温度或更长的工作时间,涂覆工艺多用化学气相沉积(CVI)和化学气相反应。在降低成本方面,除编织技术外,更重要的是致密工艺的改进,目前已着手研究的有强制热梯度 CVI 工艺、快速致密工艺、等离子气相沉积工艺、使用新型高残炭率先驱体(如 PAA)及采用智能工艺控制系统来提高工艺质量等^[26-33]。

2.3 陶瓷基复合材料

陶瓷基复合材料主要以高性能陶瓷为基体,通过加入颗粒、晶须、连续纤维和层状材料等增强材料而形成的复合材料,它具有优异的高温强度,是制作固体发动机 C/C 复合喷管和燃烧室壳体之间的热结构连接件的理想材料。此外,还可用作出口锥和延伸锥的一些部件(如喷管背壁防热/绝热系统等)。最近美国还提出可用 CF 增强的钪(Hf)、钽(Ta)碳化物: HfC, [Hf, Ta]C, [Hf, Si]CHfC, [Hf, Ta]C, [Hf, Si]C 等来制作未来的喉衬。陶瓷基复合材料作为固体发动机的热结构连接件,已进行过发动机地面热试车。

陶瓷基复合材料是在陶瓷基体中引入第二相组元构成的多相材料,它克服了陶瓷材料固有的脆性,已成为当前材料科学研究中最活跃的一个方面,陶瓷基复合材料具有密度小、比强度高、热力学性能和抗热震冲击性能好的特点,是未来弹箭武器发展的关键热防护材料之一。陶瓷材料的高温性能虽好,但其脆性大。改善陶瓷材料脆性的方法为相变增韧、微裂纹增韧、弥散金属增韧和连续纤维增韧等。陶瓷基复合材料的研究主要集中在寻求具有高温化学稳定的新系列、研究新的低温制造工艺技术、研究纤维包覆等改善纤维与基体间化学相容性的纤维表面处理方法等。

3 弹箭用先进复合材料发展趋势

随着弹箭武器技术的发展和高能推进剂的使用,弹箭用先进复合材料的性能也需要不断改进和完善,对其研究应

主要集中在以下几个方面。

(1) 研制新型材料,使之具有更好的耐烧蚀、抗热震性能及更低质量和更高强度;

(2) 在满足使用性能的前提下,通过改性、添加第二相的方法来提高现有材料的强度、韧性及抗氧化性、耐冲刷性,降低密度,简化背壁热防护;

(3) 不断改进现有工艺,降低材料的生产成本,缩短材料的制造周期;

(4) 加强基础理论研究,强化先进复合材料的优化设计,并加强材料热震、烧蚀行为及轻质高强结构及材料的研究。

参考文献

- [1] 江辉. 宇航材料工艺, 1998 (4): 1-8.
- [2] 颜鸣皋, 等. 航空材料学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1985.
- [3] 卢嘉德. 固体火箭技术, 2001, 24 (1): 46-52.
- [4] 陈祥宝. 航空材料学报, 2000, 20 (1): 46-54.
- [5] 陈绍杰, 等. 高科技纤维与应用, 2004, 29 (1): 2-7.
- [6] 曾庆乐, 等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (1): 14-17.
- [7] 何东晓. 高科技纤维与应用, 2006, 31 (2): 9-11.
- [8] 宋健朗. 工程塑料应用, 2008, 36 (7): 50-54.
- [9] 霍肖旭, 等. 高科技纤维与应用, 2000, 25 (3): 2-7.
- [10] 张晓虎, 等. 纤维复合材料, 2004, 50 (1): 50-58.
- [11] 赵稼祥. 高科技纤维与应用, 2003 (1): 6-9.
- [12] 卢嘉德. 固体火箭技术, 2001, 24 (1): 46-52.
- [13] 陈京生, 等. 国防技术基础, 2003 (5): 3-6.
- [14] 魏广恒, 等. 化纤与纺织技术, 2006 (1): 29-32.
- [15] 陈明义. 宇航材料工艺, 1990 (4): 1-8.
- [16] 高守臻, 等. 工程塑料应用, 2008, 31 (11): 42-46.
- [17] 高守臻, 等. 化工新型材料, 2009, 37 (2): 19-21.
- [18] 宋学智. 工程塑料应用, 2003, 31 (3): 69-71.
- [19] 颜梅, 等. 有机硅材料, 2001, 15 (2): 4-27.
- [20] 苏立志, 等. 材料科学与工程, 2000, 18 (2): 125-128.
- [21] 徐坚, 等. 高分子材料与工程[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 112-121.
- [22] 焦扬声, 等. 玻璃钢/复合材料, 1997 (1): 43-49.
- [23] Ogasawara T, et al. Composite Materials, 2002 (2): 143-157.
- [24] 汪明, 等. 宇航材料工艺, 2003 (4): 43-48.
- [25] 宋学智, 等. 弹箭技术, 1998 (4): 11-21.
- [26] 尹健, 等. 材料导报, 2004, 18 (4): 46-48.
- [27] 霍肖旭, 等. 炭素技术, 2001 (3): 23-28.
- [28] 苏君明. 新型碳材料, 1996, 11 (3): 18-25.
- [29] 苏君明. 炭素科技, 2001, 11 (3): 6-11.
- [30] 朱良杰, 等. 宇航材料工艺, 1993 (4): 12-20.
- [31] 苏君明. 新型炭材料, 1996, 11 (4): 18-23.
- [32] 郭正, 等. 宇航材料工艺, 1995, 25 (5): 1-7.
- [33] 郝元恺, 等. 高性能复合材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.