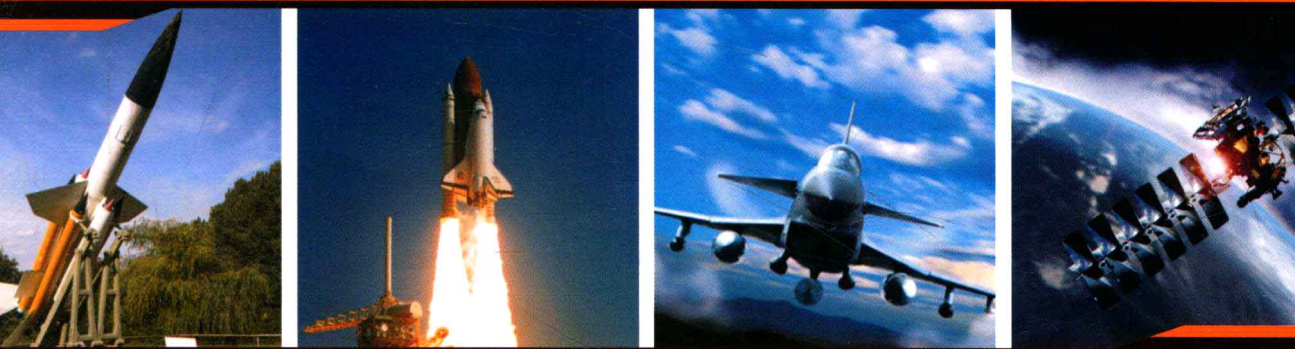


高等学校规划教材 · 航空、航天与航海科学技术

PROGRAMMING TEXTBOOKS FOR HIGHER EDUCATION



固体火箭发动机 复合材料基础及其设计方法

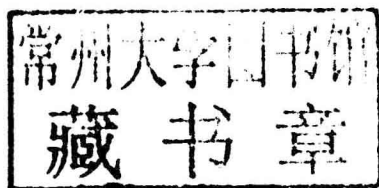
刘 洋 陈茂林 杨 涓 编

西北工业大学出版社

高等学校规划教材·航空、航天与航海科学技术

固体火箭发动机复合材料 基础及其设计方法

刘 洋 陈茂林 杨 涓 编



西北工业大学出版社

【内容简介】 本书主要介绍了固体火箭发动机应用的复合材料及其设计方法。全书共分6章,主要内容有复合材料的组成、定义、分类、优点、发展状况以及固体火箭发动机复合材料的应用状况;固体火箭发动机所用的玻璃、有机、碳纤维增强树脂基复合材料,碳/碳和陶瓷基复合材料的结构、制造技术和性能;复合材料板主要的力学特性预估方法;复合材料固体火箭发动机壳体的设计方法。

本书可作为高等学校火箭发动机专业教材,也可供从事火箭发动机科研、设计的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体火箭发动机复合材料基础及其设计方法/刘洋,陈茂林,杨涓编. —西安:西北工业大学出版社,2012.9

高等学校规划教材·航空、航天与航海科学技术

ISBN 978-7-5612-3481-5

I. ①固… II. ①刘… ②陈… ③杨… III. ①固体推进剂火箭发动机—复合材料—高等学校—教材②固体推进剂火箭发动机—设计—高等学校—教材 IV. ①V435

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 226229 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电话:(029)88493844 88491757

网址:www.nwpup.com

印刷者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:8

字数:189 千字

版次:2012 年 9 月第 1 版 2012 年 9 月第 1 次印刷

定价:18.00 元

前 言

先进复合材料的应用可以有效地提高固体火箭发动机的壳体强度和喷管的耐高温性能,改善发动机绝热层的烧蚀性能,降低发动机消耗质量,对固体火箭发动机技术的进步有重要的促进作用。为了适应培养固体火箭发动机设计人才的需求,并且为相关工程技术人员提供参考,我们编写了本书。

本书是固体火箭发动机专业学科本科生和研究生教学用的专业教材,主要介绍固体火箭发动机复合材料及设计方法,涉及内容主要有复合材料的基本概念以及固体火箭发动机复合材料的应用状况;固体火箭发动机所用的玻璃、有机、碳纤维增强树脂基复合材料,碳/碳和陶瓷基复合材料的结构、制造技术和性能;复合材料主要的力学特性预估方法;复合材料固体火箭发动机壳体的设计方法。

本书第1,5,6章由刘洋和杨涓编写,第2,3,4章由陈茂林编写,插图由蒲晓航绘制。

在本书的编写过程中,笔者吸收了王克秀、陈汝训等多位优秀专家学者相关专著的内容,参阅了国内外许多长期从事固体火箭发动机复合材料技术研究的专家学者的文献资料,在此一并表示衷心感谢。

由于水平所限,书中尚有疏漏和不妥之处,敬请广大读者和专家批评指正。

编 者

2012年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 复合材料的概念和分类	1
1.2 复合材料的特点	4
1.3 复合材料的发展状况	7
1.4 复合材料在固体火箭发动机中的应用状况	10
思考题	14
第 2 章 聚合物基复合材料	15
2.1 增强体	15
2.2 基体	32
2.3 复合材料界面	38
2.4 树脂基复合材料力学性能	41
2.5 聚合物基复合材料的制造方法	44
思考题	50
第 3 章 碳/碳复合材料	51
3.1 碳/碳复合材料的制造工艺	51
3.2 碳/碳复合材料的性能	56
3.3 碳/碳复合材料在发动机喷管中的应用及发展趋势	61
思考题	63
第 4 章 陶瓷基复合材料	64
4.1 基体材料	64
4.2 增强材料	66
4.3 陶瓷基热结构复合材料工艺	68
4.4 FRCC 的性能与应用	75
思考题	77
第 5 章 复合材料单层板的力学性能预估	78
5.1 引言	78
5.2 复合材料密度与组分材料含量的关系	79
5.3 单向连续纤维增强复合材料弹性系数预测	80
5.4 正交织物(双向)复合材料的弹性系数预测	86

5.5 单向连续纤维复合材料强度的预测·····	89
5.6 正交织物复合材料的强度·····	96
5.7 单向混杂纤维复合材料拉伸特性·····	97
5.8 连续纤维复合材料的热性能 ·····	101
思考题·····	106
第 6 章 固体火箭发动机复合材料壳体设计·····	107
6.1 网格理论的基本概念 ·····	107
6.2 纤维缠绕内压容器筒身段的网格理论 ·····	108
6.3 纤维缠绕内压容器封头段的网格理论 ·····	111
6.4 封头形式的选择及封头补强 ·····	118
思考题·····	120
参考文献·····	121

第 1 章 绪 论

导弹与航天器技术的发展离不开动力技术,固体火箭发动机是动力技术领域重要的分支。为了提高导弹低射程、降低飞行器发射质量和提高发动机可靠性,设计师们一直以高结构效率,低消耗质量与低烧蚀率为设计目标,应用先进的复合材料是实现这些目标的重要基础。这是因为先进复合材料具有比强度与比模量高、隔热耐烧蚀性能好、性能可设计性强的特点,它的技术发展能够促进固体火箭发动机技术的发展。另一方面,导弹与航天技术的发展对固体火箭推进技术提出了更高的要求,高水平的固体火箭发动机技术又对复合材料科学技术产生推动作用。复合材料科学技术与固体火箭发动机技术的发展相辅相成,密不可分。

1.1 复合材料的概念和分类

1.1.1 复合材料的定义

给复合材料(Composite Material)下一个统一、精确和严格的定义是非常困难的,同时,随着复合材料本身的不断发展和更新,其内涵和外延也在不断地完善。

国际标准化组织将复合材料定义为:两种以上在物理和化学上不同的物质组合起来而得到的一种多相固体材料。

《材料科学技术百科全书》中将复合材料定义为:复合材料是由有机高分子、无机非金属或金属等几类不同材料通过复合工艺组合而成的新型材料。它既保留原组成材料的重要特色,又通过复合效应获得原组分所不具备的性能。可以通过材料设计使各组分的性能互相补充并彼此关联,从而获得更优越的性能,与一般材料的简单混合有本质区别。

《材料大辞典》中将复合材料定义为:复合材料是根据应用的需要进行设计,把两种以上的有机聚合物材料,或无机非金属材料,或金属材料组合在一起,使之互补性能优势,从而制成的一类新型材料。一般由基体组元与增强材料或功能体组元所组成,因此亦属于多相材料范畴。

为了明确和清晰的了解复合材料,并能够反映出复合材料本身特点以及与其他材料(简单混合物、气溶胶、悬浮液、化合物、合金)的特征区别,本书综合大量参考文献,给出复合材料的定义:复合材料是通过一定的工艺手段,把两种或两种以上异质、异形、异性的材料复合而成的一种多相固体新型材料。它既能保留原组成材料的主要特性,还能通过复合效应获得原组分所不具备的性能。

1.1.2 复合材料的组成

根据复合材料的定义可知,它是一种多相固体材料,它是由基体相、增强体相和界面相组成。复合材料可以通过设计使各相的性能互相补充并彼此关联,从而获得新的优越性能。它

与一般材料的简单混合有本质的区别,区别主要体现在两个方面:一方面是复合材料不仅保留了原组成材料的特点,而且通过各组分的相互补充和关联可以获得原组分所没有的新的优越性能;另一方面是复合材料的可设计性,例如结构复合材料不仅可根据材料在使用中受力的要求进行组元选材设计,而且更重要的是还可以进行复合结构设计,即增强体的比例、分布、排列和取向等的设计。

1. 基体相

基体相通常简称基体,基体是复合材料中的连续相,起到将增强体黏结成整体,并赋予复合材料一定形状、传递外界作用力、保护增强体免受外界环境侵蚀的作用。复合材料中常用的基体主要有聚合物、金属、陶瓷、水泥和碳等。

2. 增强体相

增强体相通常简称增强体,增强体在复合材料中起着增加强度、改善性能的作用。增强体按形态分为颗粒状、纤维状、片状、立方编织物等。常用纤维增强体的品种有玻璃纤维、有机纤维、碳纤维和碳化硅纤维等。

3. 界面相

复合材料中增强体与基体接触构成的界面,是一层具有一定厚度(纳米以上)、结构随基体和增强体而异,与基体和增强体有明显差别的新相,称为界面相,通常简称为界面。复合材料之所以能够通过协同效应表现出原有组分所没有的独特性能与界面有着非常直接的关系。界面相的形成有以下途径:

- (1)在复合材料制备过程中,基体与增强体相互发生反应生成产物层。
- (2)基体与增强体相互渗透形成扩散层。
- (3)基体与增强体之间物性参数不同,形成残余应力层。
- (4)在增强体表面人为引入组分,形成控制复合材料界面性能的涂层。
- (5)基体和增强体相互作用形成的间隙。

界面相是复合材料的一个重要而且关键的组成部分,其作用主要有以下三方面。

- (1)传递作用。界面能传递力,即将外力传递给增强物,起到基体和增强体之间的桥梁作用。
- (2)阻断作用。适当的界面有阻止裂纹扩展、中断材料破坏、减缓应力集中的作用。
- (3)保护作用。界面相可以保护增强体免受环境的侵蚀,防止基体与增强体之间的化学反应,起到保护增强体的作用。

1.1.3 复合材料的命名

复合材料在世界各国并没有形成统一的名称和命名方法,比较共同的趋势是根据增强体和基体的名称来命名,一般有以下 3 种情况:

- (1)当强调基体时,以基体材料的名称为主。例如,树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料等。
- (2)当强调增强体时,以增强体材料的名称为主。例如,玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料等。
- (3)基体材料名称与增强体材料名称并用。这种命名方法常用来表示某一种具体的复合

材料,习惯上把增强体材料的名称放在前面,基体材料的名称放在后面。例如,玻璃纤维增强环氧树脂复合材料或简称为玻璃纤维/环氧树脂复合材料或玻璃纤维/环氧。而我国则常把这类复合材料通称为“玻璃钢”。

国外还常用英文编号来表示。例如,MMC(Metal Matrix Composite)表示金属基复合材料,FRP(Fiber Reinforced Plastics)表示纤维增强塑料,而玻璃纤维/环氧则表示为 GP/Epoxy,陶瓷基复合材料表示为 CMC(Ceramic Matrix Composite)。

1.1.4 复合材料的分类

复合材料按基体材料类型可以分为有机高分子聚合物基、无机非金属材料基和金属基复合材料三大类。按有机材料类型又可分为树脂基、橡胶基,其中按树脂种类又有热固性树脂基和热塑性树脂基之分;按无机非金属材料类型可以分为玻璃基、陶瓷基、水泥基和碳基,其中按陶瓷种类又有氧化铝基、氧化锆基等;按金属种类可以分为铝基、钢基、镁基和钛基等,如图 1-1 所示。

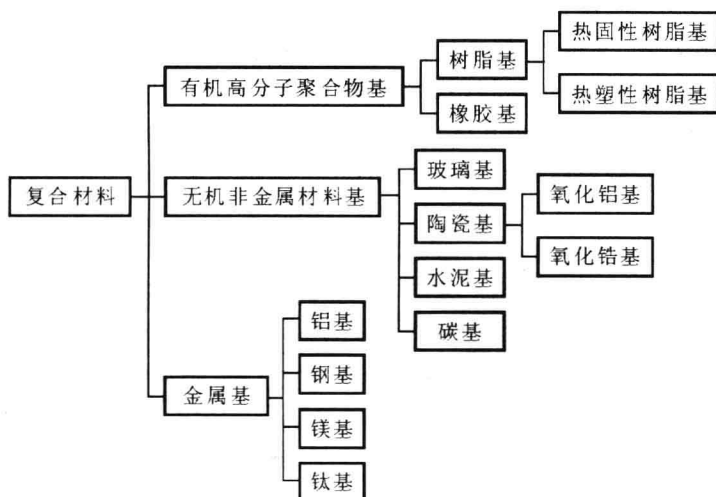


图 1-1 复合材料按基体分类

根据增强体,复合材料又可按照如图 1-2 所示进行分类。

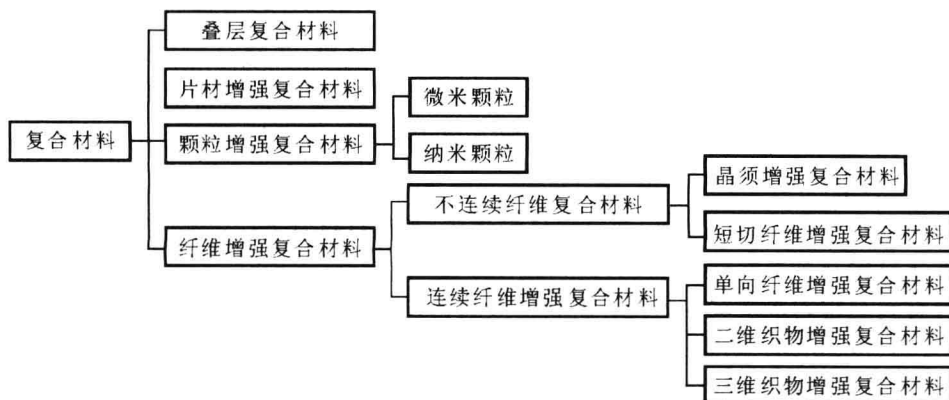


图 1-2 复合材料按增强体类型分类

此外,复合材料按功能还可以分为功能复合材料和结构复合材料。结构复合材料是以承重为主要目的的复合材料,为此特别注意其力学性能。功能复合材料范围很宽,可以认为除结构复合材料以外的其他复合材料均为功能复合材料,它们突出的是除力学性能以外的其他性能(如热、电、声、磁等)。

1.2 复合材料的特点

1.2.1 复合材料的结构特点

对于复合材料,与其说是材料,倒不如说是结构更为确切。从固体力学的角度分析,通常可把复合材料分为 3 个结构层次,分别称为一次结构、二次结构和三次结构。如图 1-3(a)所示的纤维缠绕压力容器,可以称为三次结构,也就是通常所说的制品结构。如图 1-3(b)所示为从容器壁上切取的壳元,可以称为二次结构,它是由若干具有不同纤维方向的单层材料按一定顺序叠合而成的层合板,层合板是结构的基本单元。如图 1-3(c)所示为层合板的一个个铺层,可以称为一次结构,又称单层,可见,单层是层合板的基本单元。按单层所含纤维方向,可将单层分为单向单层与双向单层。如果单层所有纤维都处于同一方向,称为单向单层,又称无纬单层,简称单向板;双向单层为基体含量相同而厚度按经纬向纤维量来分配的两个互相垂直的单向单层的层合,又称双向单层,简称双向板。

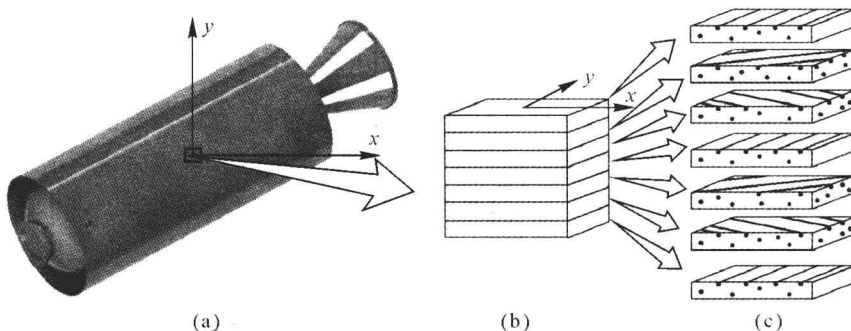


图 1-3 复合材料的 3 个结构层次
(a)三次结构; (b)二次结构; (c)一次结构

单层力学性能取决于各组分材料(包括界面)的力学性能、各组分的含量以及各相之间的几何关系。层合板的力学性能取决于各单层的力学性能、各单层的纤维取向、铺设顺序及各定向单层相对于总层数的百分比。制品结构(或工程构件)的力学性能取决于层合板的力学性能、结构的几何形状与尺寸。

通过对复合材料结构的分析,与传统材料相比,复合材料有下述特点。

1. 复合材料具有可设计性

复合材料结构的多层次性为复合材料及其结构设计带来了极大的灵活性。复合材料的力学、机械及热、声、光、电、防腐、抗老化等物理、化学性能都可按制件的使用要求和环境条件要求,通过组分材料的选择和匹配、铺层设计及界面控制等材料设计手段,大限度地达到预期目

的,以满足工程设备的使用性能。例如,受均匀内压的圆筒形薄壁容器,其纵向截面上的应力为横向截面上应力的两倍,因此,可以用2:1的经纬纤维缠绕,使环向强度为轴向强度的两倍,从而获得具有相同强度储备的结构。这些通常在金属材料的结构设计中是很难办到的。因此,复合材料给设计人员提供了一种在一定范围内可随意设计的材料。

2. 材料与结构具有同一性

传统材料的构件成形是经过对材料的再加工,在加工过程中材料不发生组分和化学的变化。而复合材料构件与材料是同时形成的,它由组成复合材料的组分材料在复合成材料的同时也就形成了构件,一般不再由“复合材料”加工成复合材料构件。由于复合材料这一特点,使之结构的整体性好,可大幅度地减少零部件相连接件的数量,从而缩短加工周期,降低成本,提高构造的可靠性。

3. 复合材料结构设计包含材料设计

在传统材料的结构设计中,只需按要求合理选择定型化的标准材料。而在复合材料结构设计中,材料是由结构设计者根据设计条件自行设计的。如上所述,复合材料结构往往是材料与结构同时形成的,且材料也具有可设计性。因此,复合材料结构设计是包含材料设计在内的一种新的结构设计,它可以从材料和结构两方面考虑,设计人员可以根据结构物的特点,对结构物中不同的部位,根据其不同的受力状态,设计不同性能的复合材料。

4. 材料性能对复合工艺的依赖性

复合材料结构在形成过程中有组分材料的物理和化学变化发生,不同成形工艺所用原材料种类、增强材料形式、纤维体积含量和铺设方案也不尽相同。因此,构件的性能对工艺方法、工艺参数、工艺过程等依赖性很大,同时也由于在成形过程中很难准确地控制工艺参数,所以一般来说复合材料构件的性能分散性比较大。

5. 复合材料具有各向异性和非均质性的力学性能特点

从力学分析的角度看,复合材料与常规材料(如金属材料)的显著区别是,后者被看做是均质的和各向同性的,而前者是非均质的和各向异性的。所谓均质就是物体内部各点的性能相同,也就是说,物体的性能不是物体内部位置的函数,而非均质正好与此相反。所谓各向同性就是在物体内部一点的各个方向上都具有相同的性能,而各向异性则表明某点的性能是该点方向的函数。

由于复合材料具有强烈的各向异性和非均质性的特点,所以在外力作用下其变形特征不同于一般各向同性材料。一种外力常常可以引起多种基本变形,其单层和层合板的强度及各类参数都是方向的函数。因此,当研究复合材料的力学性能时,要注意它的复杂性和特异性。当进行结构设计时,除了要考虑结构物中的最大应力,还要注意因材料强烈各向异性特点反映出来的薄弱环节,这主要是剪切性能和横向性能远弱于纤维方向性能。

1.2.2 复合材料的性能特点

1. 比强度高、比模量大

复合材料的最大优点是比强度高、比模量大。比强度是指材料的强度与密度之比,比模量为材料的模量与密度之比。比强度和比模量都是衡量结构材料承载能力的重要指标,比强度高和比模量大意味着可制成性能好而又质量轻的结构。表1-1给出了几种材料的力学性能的比较。

表 1-1 不同材料的性能

材 料 \ 性 能	密度 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	拉伸强度 GPa	拉伸模量 GPa	比强度 $\frac{10^6 \text{ m}^2}{\text{s}^2}$	比模量 $\frac{10^6 \text{ m}^2}{\text{s}^2}$
钢	7.9	1.0	210	1.3	2.7
铝合金	2.8	0.46	74	1.7	2.6
钛合金	4.5	0.94	110	2.1	2.5
玻璃纤维/环氧树脂	2.0	1.0	39	5.3	2.1
高强碳纤维/环氧树脂	1.45	1.5	140	10.3	9.6
高模碳纤维/环氧树脂	1.6	1.1	240	6.7	15.0
Kevlar49/环氧树脂	1.4	1.4	98	10.0	5.7
硼纤维/环氧树脂	2.1	1.3	210	6.8	10.0
硼纤维/铝	2.65	0.98	200	7.8	7.5

2. 抗疲劳性能好

疲劳破坏是材料在交变载荷作用下,由于裂纹的形成和扩展而造成的低应力破坏。复合材料在纤维方向受拉时的疲劳特性要比金属好得多。金属材料的疲劳破坏是由里向外经过渐变然后突然扩展的。复合材料的疲劳破坏总是从纤维或基体的薄弱环节开始,逐渐扩展到结合面上。当损伤较多且尺寸较大时,破坏有明显的预兆,能够及时发现和采取措施。通常金属材料的疲劳强度极限是其拉伸强度的 30%~50%,而碳纤维增强树脂基复合材料的疲劳强度极限为其拉伸强度的 70%~80%。因此,用复合材料制成在长期交变载荷条件下工作的构件,具有较长的使用寿命和较大的破损安全性。

3. 减振性能好

受力结构的自振频率除与形状有关外,还同结构材料的比模量平方根成正比。因此,复合材料有较高的自振频率。同时,复合材料的基体纤维界面有较大的吸收振动能量的能力,致使材料的振动阻尼较高。对相同尺寸的梁进行研究表明,铝合金梁需 9s 才能停止振动,而碳纤维/环氧复合材料的梁,只需 2.5s 就可停止振动,此例足以说明问题。芳纶复合材料的减振性能比碳纤维复合材料要更好些。

4. 破损安全性好

复合材料的破坏不像传统材料那样突然发生,而是经历基体损伤、开裂、界面脱粘、纤维断裂等一系列过程。当构件超载并有少量纤维断裂时,载荷会通过基体的传递迅速重新分配到未破坏的纤维上去。这样,在短期内不至于使整个构件丧失承载能力。

5. 电性能好

树脂基复合材料是一种优良的电气绝缘材料,用其制造仪表、电机及电器中的绝缘零部件,不但可以提高电气设备的可靠性,而且能延长使用寿命,在高频作用下仍能保持良好的介电性能,不反射电磁波,微波透过性良好。目前,树脂基复合材料广泛用做制造飞机、舰艇和地面雷达罩等结构的材料。

6. 热性能良好

树脂基复合材料热导率低、线膨胀系数小,在有温差时所产生的热应力比金属小得多,是一种优良的绝热材料。酚醛树脂基复合材料耐瞬时高温,可作为一种理想的热防护和耐烧蚀材料,能有效地保护火箭、导弹、宇宙飞行器在 2 273 K 以上承受高温高速气流的冲刷作用。

1.3 复合材料的发展状况

综观复合材料的发展历程,是高新技术在材料科学研究过程中的推广应用过程。经过几代人不懈的努力,目前已形成树脂类、C/C、陶瓷基和金属基、纳米 4 类复合材料共存,而树脂基复合材料则形成 5 代复合材料共用的良好局面。

1.3.1 树脂基复合材料

第一代树脂基复合材料以玻璃纤维增强复合材料为代表,在 20 世纪 50~60 年代以“玻璃钢”的名称广泛应用于军事、航天航空、兵器、船舶、化工、建筑、汽车、电子电气等行业。后来逐步形成的“玻璃钢”制造技术是树脂基复合材料的重大技术进步和历史性变革,其产品质量有了质的飞跃,产品由原来在附件上应用逐步发展为在结构件或受力结构件上广泛应用。特别是 S 玻璃纤维的出现与应用,此类纤维增强复合材料比 E 玻璃纤维增强复合材料的性能有了明显的提高,例如美国 S—994 玻璃纤维拉伸强度高达 4 650 MPa,这种高强度、高模量、价格低廉的复合材料在武器装备、工业设备、车辆中广泛应用。国外发达国家和军事强国也在高新技术领域、武器装备、航天航空和车辆中大量采用这类复合材料,以减轻质量、降低成本、增加装置或设备的功能特性。玻璃纤维增强复合材料是目前用量最大、技术最为成熟的低成本复合材料之一。

第二代树脂基复合材料是以碳纤维增强复合材料为代表,它以卓越的比强度($10.3 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2$)、比模量($15.0 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{s}^2$)凌驾于当时各种材料之上。由于碳纤维增强的聚酰亚胺具有在 573 K 以上长期使用、低温脆化温度点达 77 K 的优异性能,所以获得了各国工业部门和军方的高度重视,在工业领域、空间技术、航天航空、地面武器装备中被广泛使用。随着碳纤维生产规模的扩大,成本的降低,在普通工业和常规兵器上的应用将获得新的突破。

第三代树脂基复合材料是有机纤维增强复合材料,以美国杜邦公司的 Kevlar(芳纶)纤维复合材料为代表。这种热熔性液晶聚合物纤维比强度优越,弹性模量是玻璃纤维的两倍,价格只有碳纤维的 1/3,而且其突出的韧性和高弹性是其他纤维所不具备的。因此,有机纤维增强复合材料问世不久就被各国工业部门和军方采用,是目前最有发展前途的增强材料之一。

第四代树脂基复合材料是 20 世纪 80 年代末美国 Allied 公司商品化的一种 Spectra—900 和 Spectra—1 000 为代表的超高强度、超高模量的高拉伸聚乙烯纤维。相继荷兰(DSM Dyneema)研究所和日本东洋纺织公司联合开发了高拉伸聚乙烯纤维,并用其制造出环氧基复合材料,其拉伸强度达 3.5 GPa、模量达 125 GPa,其比强度比钢大 10 倍、比碳纤维大 4 倍、比芳纶纤维大 50%,在 20 世纪 90 年代可称为世界上强度最大的纤维,而且其密度相对其他纤维最小($0.92 \text{ kg}/\text{m}^3$)。它还具有可透射雷达波、介电性极佳、结构强度高等特点,经 V50 弹道实验表明,该纤维属 20 世纪 90 年代抗弹性最好的弹道材料。因此,这种材料在兵器上获得了较为广泛的应用,特别是在装甲防护领域中发挥着重要作用;另外,可作为超轻质复合结构材料

和超轻质功能结构材料加以应用。

目前,这4代树脂基复合材料已形成了4代共用局面。其材料技术和应用研究也逐步深入,生产规模不断扩大,品种增多,为工程设计和新产品设计与研制提供了更为广泛的选材余地。

第五代树脂基复合材料为PBO纤维增强复合材料。PBO纤维是聚苯并双呋唑纤维的简称,是20世纪80年代美国为发展航天航空事业而开发的复合材料用增强材料。PBO是由美国空军空气动力学开发研究人员发明的,并由美国斯坦福(Stanford)大学研究所(SRI)拥有其基本专利,以后美国陶氏化学公司得到授权,并进行了工艺性改进和工业性开发。20世纪90年代以后,日本东洋纺织公司和美国道一巴迪许化纤公司合作,开发出了PBO纤维,并使得纤维强度和模量大幅度上升,达到PPTA纤维的两倍。该纤维无熔点,在高温下不熔融,经热量分析测得的在空气中的热分解温度高达923K,比对位芳酰胺纤维高100K左右。该纤维在与火焰接触后不收缩,移去火焰后基本无残焰,布料质地柔软。其密度为 $1.54\sim 1.56\text{g/cm}^3$,强度最高为5.8GPa,拉伸模量为280GPa,断裂伸长率为3.5%,可制成短切纤维、织物、毡等,与树脂浸渍性亦佳,加工性能良好。PBO纤维增强复合材料是目前唯一将优越的力学性能、卓越的耐高温性能和优良的加工性能结合在一起的有机纤维。

1.3.2 C/C 复合材料

20世纪50年代以来,碳纤维技术的出现,为将石墨材料发展成为一种真正实用的结构材料提供了条件。20世纪60年代,在美国空军材料实验室(AFML)支持下,一种新的材料C/C复合材料试制成功,它具有优异的比强度和比弹性模量。短短的几十年时间,C/C复合材料已广泛应用于军事工业和民用工业的各个领域。

C/C复合材料的真正实用化得益于多向编织技术的出现和发展。20世纪60年代末期出现了用于树脂基和碳基复合材料制造的编织技术,并成功地完成了圆轮、空心圆柱、平锥体结构的编织,此后,通过正确选取和设计增强织物以满足复杂结构的需求成为可能。今天,C/C复合材料增强体可以有二向、三向、五向、七向、十一向等多种形式,特别是20世纪80年代开始出现的多维整体编织技术,极大地发挥C/C复合材料的应用潜力。

C/C复合材料具有优异的综合性能,迄今为止是用于宇航工业、热结构和固体火箭发动机喷管的最理想的烧蚀结构材料,但其过长的工艺周期、过高的制造成本在一定程度上限制了它的应用。

C/C复合材料的改性方向主要围绕着提高性能和降低成本而展开。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。所用的难熔碳化物有碳化硅(SiC)、碳化钎(HfC)、碳化钽(TaC)、碳化铌(NbC)、碳化锆(ZrC)等,美、俄、法等国家均已开展这方面的研究并已取得阶段性的成果,涂覆工艺多用化学气相沉积或渗透(CVD或CVI)和化学气相反应(CVR)。

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、使用新型高残碳率先驱体(如PAA)及采用智能工艺控制系统来提高工艺质量等。从目前的研究结果来看,使用强制热梯度CVI工艺比均热法可提高效率10~30倍,而采用智能工艺控制系统可使预制件的工艺时

间缩短 11%、成本降低 15%~20%。

1.3.3 陶瓷基和金属基复合材料

陶瓷基和金属基复合材料具有优异的高温强度,是制作摩擦结构材料、固体发动机喷管和燃烧室壳体之间热结构连接件的理想材料。此外,还可用于做出口锥和延伸锥的一些部件(如喷管背壁隔热/绝热系统等)。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。

在众多的陶瓷材料中,以氮化硅系高温热结构陶瓷复合材料(如 Si_3N_4 , $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{ZrO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 等)最引人注目。这类材料的综合性能较突出,具有耐高温、耐腐蚀、抗热震、硬度高、韧性好、热胀系数小、密度较低等特点,非常适于制作高温承力部件。目前,世界主要先进国家已把氮化硅系陶瓷材料作为热结构的首选陶瓷材料进行广泛、重点的研究和开发。 Si_3N_4 系列陶瓷材料在军用和民用领域均有十分广阔的应用前景。

1.3.4 纳米复合材料

纳米材料是当前材料科学研究的热点之一。广义上说,多相的复合材料,只要其中某一组成相至少有一维的尺寸处在纳米尺度范围(1~100nm)内,即可将其视为纳米复合材料。

人们对纳米材料作为研究对象始于 20 世纪 50 年代,德意志联邦的 Kanzig 观察到了 BaTiO_3 中的极性微区,尺寸在 10~100nm 之间。后来苏联的 G. A. Smolensky 假设复合钙铁矿铁电体中的介电弥散现象是由于存在 Kanzig 微区导致成分不均引起的。从这种意义上说,纳米相结构早就在铁电陶瓷中存在,并对电性能产生影响,只是当时人们对此还缺乏足够的认识。

20 世纪 60 年代,著名物理学家、诺贝尔物理奖获得者 Richard Feynman 首次提出人工合成纳米粒子的设想;日本人 Ryoyo Kubo 在对金属纳米粒子研究的基础上提出了纳米久保效应;德国的 Gleiter 和美国的 R. W. Siegel 等人对纳米粒子的制备和结构与性能做了研究;瑞士的 Veprek 小组从 1968 年制备出了将纳米硅晶粒子镶嵌于非晶态硅氢网络中的复合薄膜。20 世纪 70~80 年代初,人们对纳米微粒结构、形态和特性进行了比较系统的研究,而且用于描述金属微米面附近电子能级状态的久保理论日趋完善,在用量子尺寸效应解释超微粒子的某些特性方面取得成功。

纳米材料作为新材料类别的概念直到 1984 年由德国 Gleiter 教授提出。Gleiter 教授用惰性气体蒸发原位加压法,制备出具有清洁界面的纳米晶体钨、铜、铁等。1967 年美国阿贡实验室的 Siegel 博士也用同样的方法制备出纳米氧化钛多晶体。到目前为止已用这种方法制备的纳米材料达上百种。

用纳米材料与其他基体材料(如树脂、橡胶、陶瓷和金属)制成纳米复合材料的概念,是于 1988 年以后逐渐被人们所接受的。由于纳米复合材料种类繁多和纳米粒子所具备的独特性能,一经形成即受到世界各国有关人员所关注。这一研究中又以日、美、德等国开展的研究比较深入、系统和先进。总的说来,目前纳米复合材料可分为 3 类:① 0-0 复合型,即不同成分、不同相或不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体材料,这种材料通常采用原位压块相转变等方法实现,结构具有纳米非均匀性,也称为聚集型;② 0-3 复合型,即纳米粒子分散在常规三维固体中,形成纳米粒子均匀分散的纳米复合材料;③ 0-2 复合型,即把纳米粒子分散到二

维的薄膜材料中,故而被称为纳米复合薄膜材料。有时也把不同材质构成的多层膜如超晶格也称为纳米复合薄膜材料。纳米塑料则属于第二类纳米复合材料之列。这3种纳米复合材料代表了纳米材料技术的3个发展阶段。

第一阶段(20世纪90年代之前)主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能,研究的对象一般局限于单一材料和单相材料(又称为纳米晶或纳米相材料)。第二阶段(1994年前)研究的重点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料(如纳米塑料等),通常将纳米粒子与纳米粒子的复合称为0-0复合材料,纳米粒子与常规块状材料复合称为0-3复合材料,用纳米材料制备的薄膜称为0-2复合材料。第三阶段(从1994至今)研究的重点是纳米组装体系、人工组装合成纳米结构材料(又称为纳米尺度材料)。这种纳米材料的内涵是以纳米颗粒及其所组成的纳米带、管为基本单元,在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,其中包括纳米陈列体系、介孔组装体系和薄膜镶嵌体系。

高分子(树脂)纳米复合材料是各种纳米单元与有机高分子材料以各种方式复合成形的一种新型复合材料,可大致归为四大类,即纳米单元与高分子直接共混;在高分子基体中原位生成纳米单元;在纳米单元存在下单体分子原位聚合生成高分子;纳米单元和高分子同时生成。

纳米粒子加入聚合物基体后,能改善材料的力学性能。例如纳米 Al_2O_3 /环氧树脂体系,粒径为27nm,当用量为1%~5%(质量分数)时,可提高玻璃化转变温度并大幅提高模量,适于用做结构复合材料。此外,在固体发动机领域,纳米材料还展示了不少其他方面的重要作用。实验表明,在一些烧蚀材料树脂基体中添加纳米粒子可明显增强材料的抗烧蚀性能;在固体推进剂中添加纳米粉末可使燃速成倍增长等。目前,在国内纳米材料的研究也越来越热,多种金属氧化物的纳米微粉已可成批生产,用分子薄膜包覆的金属纳米粉末也在研究之中。国外则已将纳米材料技术推进到分子或原子团水平。随着纳米材料技术的发展,固体发动机的材料(包括含能材料)也将发生巨大的变革。

陶瓷基纳米复合材料通常以纳米粒子为分散相,以粗晶、晶须、纤维为连续相,根据分散相与连续相的状态,可分为粒内纳米复合材料、粒间纳米复合材料、粒间/粒内纳米复合材料及纳米/纳米复合材料。国内外近年来的研究工作表明,陶瓷材料经过纳米材料复合后,强度韧性得到显著改进,其高温力学性能尤其明显,成为解决1873K以上高温结构材料的重要途径。此外,其抗热冲击性能、抗疲劳性能、抗蠕变性能也有明显改进,甚至可赋予特殊的电磁功能、光学功能和感知功能。

1.4 复合材料在固体火箭发动机中的应用状况

1.4.1 固体火箭发动机结构、原理及对材料的要求

如图1-4所示,固体火箭发动机的主要组件为点火装置、推进剂药柱、燃烧室和喷管组件等,其中燃烧室由壳体与壳体绝热层组成,喷管组件由收敛段、喉衬、扩张段与喷管体组成。其工作过程如下:点火装置通电发火,点燃发动机燃烧室内的药柱,从而在燃烧室内产生大量高温、高压燃气,这些燃气再从喷管高速喷出,由此产生反作用力。

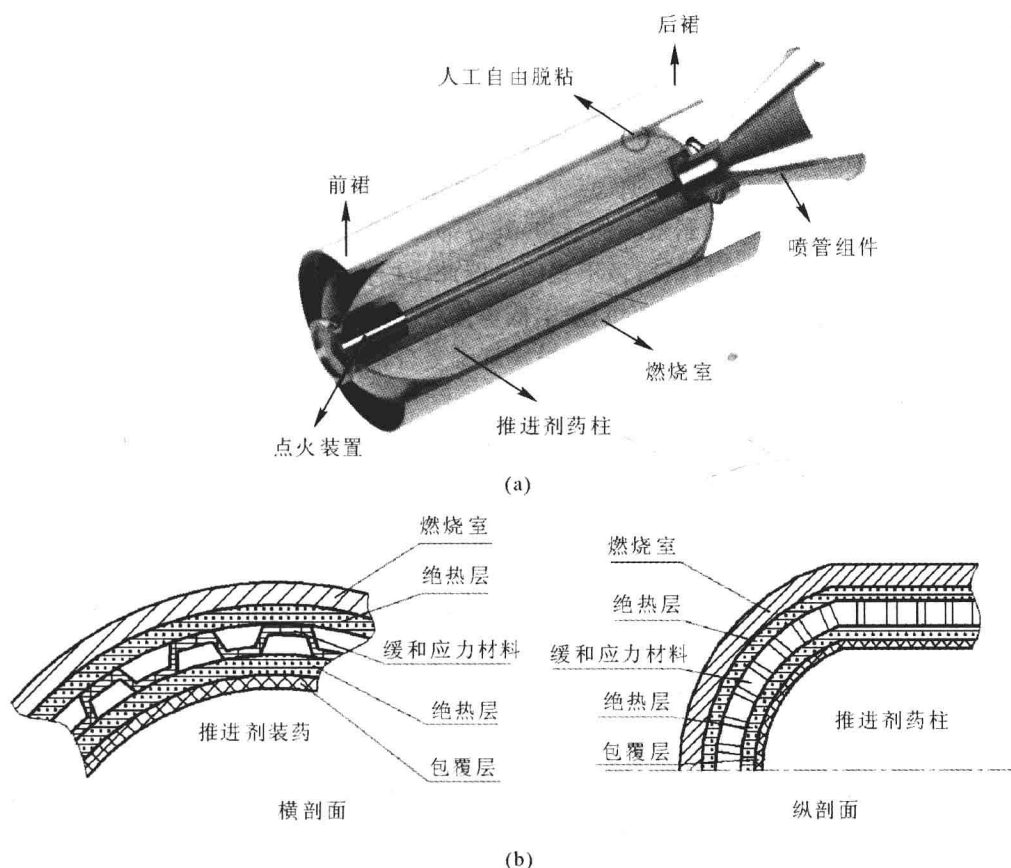


图 1-4 典型的固体火箭发动机结构简图
(a) 发动机结构示意图; (b) 人工自由脱粘结构图

固体火箭发动机应用复合材料的部件主要有壳体、绝热层和喷管收敛段、喉衬与扩张段。固体火箭发动机壳体既是推进剂储箱又是高压容器,同时还是火箭或导弹的弹体。因此,壳体承受内压的能力是衡量其技术水平的首要指标,同时还要求具有适当的结构刚度;为了降低消极质量,还要求结构强度高,所用材料密度小。壳体的工作环境特点决定了它应该采用连续纤维结构型复合材料。

壳体绝热层的作用是防止壳体与高温燃气接触并被烧穿,防止壳体材料因过热而降低结构强度和结构完整性。作为绝热材料,它应该具有很好的抗烧蚀性能;作为发动机结构材料的一部分,又要求其质量轻,力学性能好,能够承受各种载荷的作用,包括固化降温过程中所产生的拉应力作用;绝热材料还应该具有黏结性能好、使用温度宽、工艺性能好、抗老化性能好等特点,以保证发动机的制造和整体的结构完整性。壳体绝热层所起的作用决定了它应该采用热功能型复合材料。

固体火箭发动机喷管组件属于非冷却型部件,其工作环境极其恶劣,特别是喉部的高温、高压两相流燃气的机械冲刷、化学侵蚀和热冲击十分严重,材料选择是耐烧蚀隔热功能型复合材料。在发动机工作过程中,喷管喉衬的型面与结构的变化对推力、推力方向以及效率都有显著的影响,为此对喉衬材料的烧蚀率有着极高的要求。