

# 聚合物基复合材料在液氧贮箱中的应用研究

王 戈 刘长军 李效东 李公义

(国防科技大学 航天与材料工程学院 CFC 重点实验室,长沙 410073)

**文 摘** 回顾了航天系统液氧贮箱的历史沿革,论证聚合物复合材料作为贮箱材料应用的必要性和可行性。从聚合物基体和纤维选择,复合材料的成型,与液氧相容性的评价以及综合性能测试进行了讨论。

**关键词** 液氧,贮箱,相容性,聚合物,复合材料

## Study on Application of Polymer Composites in Liquid Oxygen Tank

Wang Ge Liu Changjun Li Xiaodong Li Gongyi

(CFC Key Laboratory, Institute of Aerospace and Material Engineering,

National University of Defence Technology, Changsha 410073)

**Abstracts** The evolution of the liquid oxygen tank materials in aerospace industry is reviewed. The advantages and feasibility of composite liquid oxygen tanks are presented. The discussions are focused on the selection of resins and fibers, the curing of composite materials, the evaluation of compatibility of these materials with liquid oxygen, and their complex performance tests.

**Key words** Liquid oxygen, Tank, Compatibility, Polymer, Composite material

### 1 前言

可重复使用天地往返运输系统是一个集现代各种高技术于一体的庞大体系,其自重是其中非常关键的因素。无论从结构质量还是从所占有的几何空间,推进剂贮箱都占据极大比例。图 1 是可重复使用飞行器的示意图<sup>[1]</sup>。

目前,航天领域推进剂大都采用液氧( $LO_2$ )作为氧化剂。传统的液氧贮箱都是金属材料制备而成。最初是由牌号为 2219 的铝材制备(Lockheed Martin 的 X-33 液氧贮箱仍采用该材料),近来改用牌号为 2195 的锂铝合金。新一代可重复使用航天飞行器(RLV)以及低成本航天飞行器(ELV)对材料的轻质和低成本提出了更高要求,因此飞行器的主要结构部件不得不依赖各种质轻性优的复合材料。如果采用复合材料,液氧贮箱的质量将大为降低<sup>[2]</sup>。

图 2 表明了,在相同体积与性能情况下,2219 合

金、2195 合金和复合材料三种材料制得的液氧贮箱的质量比较<sup>[3]</sup>。

早在 1987 年美国 Delta,DC-X/DC-XA 系列航天器的生产厂家 McDonnell Douglas Aerospace (MDA) 就开始了石墨纤维/环氧树脂复合材料超低温贮箱的研究。当时他们的研究对象是液氢贮箱<sup>[4]</sup>,因为液氢贮箱体积比液氧贮箱更大,从减轻质量的角度来讲贡献更多。MDA 成功地攻克了氢分子渗透和低温下力学强度两大难题,制成了复合材料液氢贮箱。对于液氧复合材料贮箱,尽管自上世纪 60 年代起随着液氧的广泛应用,对聚合物材料在液氧条件下的应用就已开展了各种研究<sup>[5-11]</sup>,并且伴随新材料、新技术的进一步发展持续至今。但当时只是针对密封和润滑材料,鉴于聚合物材料与液氧间存在着远较金属严重的相容性问题,因而在很长一段时间里普遍认为,聚合物类材料不能用于液

收稿日期:2003-06-15;修回日期:2003-12-10

王戈,1972 年出生,博士研究生,主要从事高分子化学合成、复合材料制备及测试工作

氧结构材料。但是复合材料对减轻液氧贮箱质量的贡献实在无法忽略。MDA 的研究表明<sup>[12]</sup>:相比于锂-铝合金材料,采用石墨纤维/环氧树脂复合材料可以使液氧贮箱减重 27%,同时可以使保温材料减重 12%,从而使飞行器整体减重 7.5%,这样近地飞行的费用可以下降近 37%。因而开展液氧贮箱复合材料的研究具有巨大的诱惑力和应用前景,但首先必须解决聚合物材料与液氧的相容性问题。MDA 与 NASA 合作开展了液氧贮箱复合材料可行性研究。

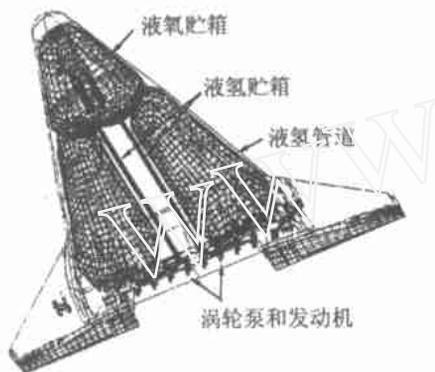


图 1 可重复使用飞行器的一般示意图

Fig. 1 General schematic for reusable launch vehicle

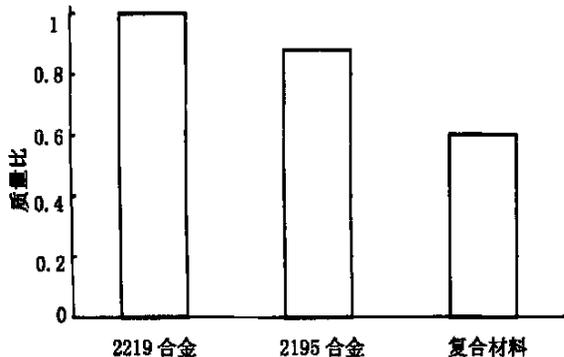


图 2 不同材料制备液氧贮箱的质量比

Fig. 2 The weight ratio of LO<sub>2</sub> tanks with different materials

Robinson<sup>[12]</sup>介绍了 MDA 研究用于液氢贮箱的复合材料的相关背景,总结了液氧条件对复合材料的适用性要求,论证了复合材料在液氧贮箱中应用的可行性。尽管各项试验的结果都倾向于表明复合材料是可以用于液氧贮箱材料的。出于航空安全和材料安全的前提,他们还是谨慎地建议最好沿用金属材料。1996 年底,由于 MDA 被美国波音公司合并,相关工作中止。

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

美国 Lockheed Martin Space Systems Company (LM) 作为全球大型低温贮箱技术最先进的公司,为航天领域生产贮箱近三十年的历史。对 X-33、Venture Star、X-34 等往返飞行器,LM 公司的专家们都为低温推进剂的贮存和应用做出了巨大贡献<sup>[13]</sup>。

1995 年,早在 X-33/RLV 试验计划之前,一支由 LM 公司和 NASA 的 Johnson Space Center White Sands Test Facility (WSTF) 以及 Marshall Space Flight Center (MSFC) 各方面人员组成的专家队伍就已经建立起来,专门从事复合材料与液氧相容性研究及贮箱的制备工作<sup>[5]</sup>。与此同时,法国的 Aerospatiale 的研究人员也在进行该方向的研究<sup>[14]</sup>。他们研究的主要方向都是复合材料,重点是环氧基复合材料,建立测试方法及其检验标准。

2001 年 8 月,LM 公司与 NASA 对外正式宣布经过数年的联合攻关,已经成功研制出树脂基复合材料的液氧贮箱,用以取代金属贮箱。该复合材料贮箱的直径 1.2 m,长度为 2.7 m,质量为 225 kg,质量比相似金属贮箱下降了 18%。此成果被认为是航天技术的一个实质性飞跃<sup>[15]</sup>。

## 2 液氧贮箱用聚合物基复合材料

### 2.1 聚合物基体

MDA 研究材料体系以及 LM 公司近年来发表的相关学术论文和专利主要介绍了以下两种聚合物基体体系<sup>[2~4,12,16~18]</sup>。

#### 2.1.1 环氧树脂

在耐低温胶粘剂及低温结构材料的研究中,环氧树脂体系是最佳选择之一<sup>[19~21]</sup>。其它的聚合物材料,例如常温下韧性很好的橡胶类制品,在液氮中浸泡后就会变成一击即碎的脆性物。MDA 的研究报告以及 LM 公司的一系列相关报道一再强调他们研制的复合材料贮箱材料为环氧树脂/碳纤维(石墨纤维)<sup>[3,4,12]</sup>。

超低温下环氧树脂的断裂韧性一般认为是由裂纹尖端的应力松弛或分子链的强度控制的,也可能两方面因素都起作用。为增强分子链强度,应该增大交联度,但树脂的弹性就会丧失,反过来,又会降低断裂韧性;为此,可以选择含有多种官能团的环氧杂合体,由刚性链承载负荷,柔性链缓和应力集中。例如选择双酚-A 型环氧树脂 (DGEBA) 和四环

氧基间二甲苯二胺 (TGMXDA) 共聚, 酸酐作为固化剂制得树脂。通过对不同比例 DGEBA 和 TGMXDA 环氧杂合体硬度、断裂韧性、介电损失和热收缩等一系列测试, 结果表明在该环氧杂合体中, TGMXDA 链段承载负荷, DGEBA 柔性链缓和应力集中。当 DGEBA 的比例为 50 % 时, 环氧杂合体的断裂韧性最高。因此可以通过环氧树脂的分子设计的方法, 来获得目标低温力学性能的树脂。

环氧树脂在室温大气环境下的抗氧化性能是其突出优点之一, 但在纯氧气氛下, 由于通用型环氧树脂存在大量易氧化的基团, 从燃烧性能角度不太理想。因此必须选用特殊环氧树脂或对其进行相应的改性。

### 2.1.2 氰酸酯树脂

美国几篇相关专利专门介绍了用于液氧贮箱复合材料基体的氰酸酯树脂<sup>[2,16~18]</sup>。氰酸酯树脂是

国外 80 年代开发的一类具有优异性能的新型高性能树脂, 集耐热性、韧性和优良加工性于一身, 是高性能树脂基复合材料理想的基体材料。

氰酸酯树脂通常指含有两个或两个以上  $-OC-N$  官能基的芳香化合物单体缩合形成的含三嗪环的网状聚合物, 其工艺性与环氧树脂相近; 并且与增强纤维有良好的浸润性, 表现出优良的粘性或涂覆性及流变学特性。

固化氰酸酯树脂形成独特的三嗪环结构决定了其具有突出的化学稳定性, 在耐各种化学试剂的同时, 具有与氧的相容性<sup>[2]</sup>。

表 1 列出氰酸酯树脂、环氧树脂和双马来酰亚胺的性能<sup>[22]</sup>。从表中可以看出, 氰酸酯的韧性远高于环氧树脂和 BMI 树脂。其耐热性高于环氧树脂, 低于 BMI 树脂。但从瞬时耐热性比较, 氰酸酯树脂远优于环氧和 BMI 树脂。

表 1 热固性树脂的性能比较

Tab.1 Comparison of cured resin properties

材料	弯曲性能(25 )			缺口 Izod 冲击强度 /J m <sup>-1</sup>	断裂韧性 G <sub>IC</sub> /J m <sup>-2</sup>		
	强度/MPa	模量/GPa	应变/ %				
氰酸酯树脂							
BADCY	173.7	3.1	7.7	34.7	140		
METHYLCY	159.5	2.9	8.2	42.7	175		
THIOCY	133.7	3.0	5.4	42.7	157		
环氧树脂							
TGMDA - DDS	96.5	3.8	2.5	21.4	70		
双马来酸酐							
BMI - MDA	75.1	3.5	2.2	18.7	70		
BMI - DAB	175.8	3.7	5.1	26.7	88		
材料	热变形温度/		热重起始温度 /	热重残碳率/ % (N <sub>2</sub> )	玻璃化转变温度 /	储能模量 E / GPa	
	干态	湿态				25	200
氰酸酯树脂							
BADCY	244	175	411	41	289	1.62	1.30
METHYLCY	242	234	403	41	252	1.61	1.07
THIOCY	243	195	400	46	273	1.41	1.10
环氧树脂							
TGMDA - DDS	232	167	306	31	246	1.97	1.13
双马来酸酐							
BMI - MDA	270	262	369	48	320	1.65	1.30
BMI - DAB	266	217	371	29	288	1.90	1.35

## 2.2 增强纤维的选择

在纤维复合材料中,载荷主要由纤维承受,它对复合材料性能起着决定性作用。碳纤维具有优异的力学性能和低温性能,是首选增强材料。

通过对碳纤维/环氧树脂复合材料在常温—低温循环下微裂纹的传播、分布,以及形态的研究,发现纤维的拉伸模量高,则由于热应力产生的微裂纹密度加大,缺陷加大;因此,在选择纤维时,应当选择高强中模的纤维。

## 3 聚合物基复合材料的成型技术

### 3.1 热固化

传统的热固化工艺技术成熟可靠,是目前复合材料的主要成型技术。在贮箱的复合材料热固化成型过程中,通常将贮箱分成几个部分进行生产,然后再把它们连接起来。例如 MDA<sup>[4]</sup>在 DC-XA 中采用 IM7/8552 复合材料制备 LH<sub>2</sub> 贮箱,该贮箱长 4.9 m,直径 2.4 m。MDA 将贮箱分成前后两部分,进行分别铺层和固化,然后两边分别包上密封条进行连接固化。该连接过程只要对局部加压和加热,无需高压釜。结果表明这种结构对于液氢的气密性和力学性能都不错,并且与相应的铝贮箱相比较,可以减重 33%。

但是在把这个步骤进一步放大时,传统的热固化技术遇到了很大的挑战。尤其是当试件直径非常大,而器壁比较薄时(按照计算,低温贮箱直径与壁厚比大于 10 000),成型就更加困难;因此,近年来开发应用新型成型技术的研究成为热点。

### 3.2 电子束固化

电子束固化工艺是近年来复合材料技术的一项重要新技术<sup>[23,24]</sup>,它的低成本高速固化已显示了巨大的潜力,引起了世界各国的重视。其基本原理是通过高能电子束的照射引发复合材料中树脂基体聚合和交联反应,交联机理主要是自由基聚合和阳离子聚合,因此它在本质上和常规的加热固化有区别。电子束固化具有许多独特的优点:可以实现室温或者低温固化,利于制件的尺寸控制,并减小固化复合材料的残余应力;固化速度快,成型周期短,适于制造大型复合材料制件;可选择区域固化,减小了对环境和人体的危害;固化工艺便于实现连续化操作,改善了材料的工艺操作性,并且适用期长,是低温贮箱材料的极佳选择。

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

目前世界各国都在加速开展电子束固化工艺和应用研究<sup>[25,26]</sup>。1987 年法国 Aerospatiale 公司先后试验了两种直径分别为 450 mm 和 1 150 mm 的火箭发动机壳体。1 150 mm 直径的发动机壳体相当于战略导弹第二级发动机的尺寸,所用增强纤维为 IM6 碳纤维,树脂为丙烯酸酯环氧,壳体复合材料重 41.8 kg,水压试验爆破压力为 16.7 MPa。壳体环向应力 4 100 MPa,特征系数 46 km,而同样材料、同样尺寸的热固化参比壳体的值分别为 3 700 MPa 和 41 km,可见电子束固化复合材料壳体的综合性能优于热固化复合材料。近两年,美国有关部门也研究了电子束固化缠绕复合材料(阳离子环氧树脂)在战术导弹火箭发动机壳体上的应用,并得出了与法国人相似的结论。

## 4 液氧贮箱用复合材料的测试

### 4.1 材料与 LO<sub>2</sub> 的相容性

材料与氧的相容性包括两个方面:氧化反应和燃烧爆炸。MDA、WSTF 和 MSFC 等研究部门在对航天器 LO<sub>2</sub> 贮箱可能发生的事故进行了全面分析后,认为材料与液氧相容性的表征主要进行如下试验。

#### 4.1.1 氧化试验

MDA<sup>[3]</sup>的测试方法是将试样浸泡于 LO<sub>2</sub>,通过测定其质量变化来表征该性质。而复合材料的抗氧化性是其优越于金属材料的一个重要性质。MDA 选取的复合材料试样经 184 h 后失重率 < 0.1%,几乎可以忽略不计。即便如此,MDA 仍将失重归因于复合材料浸泡前所固含水分的丧失。

#### 4.1.2 LO<sub>2</sub> 和 GO<sub>2</sub> 中力学冲击试验

凡与液氧冲击敏感的材料,一般对其它形式能量,如碰撞、摩擦、火花、冲击波等的作用也是敏感的。因此,液氧与材料相容安全问题,有效而又简单的实验室评价方法是测定材料在液氧中的冲击敏感性。冲击敏感试验所得到的能量值表明了引发一个反应所需要的动力学能量值的大小。

美国的 NASA、空军以及 ASTM 一致采用 ABMA 型落锤冲击试验机进行液氧冲击敏感性试验<sup>[27~29]</sup>,ABMA 型落锤冲击试验机见图 3。某些材料在 9.072 kg 固定质量重锤冲击下的 50% 反应高度见表 2<sup>[12]</sup>。

Nihart<sup>[3]</sup>的研究表明树脂样品的临界能量要较该树脂基复合材料高;Robinson<sup>[12]</sup>中试验结果表明

增韧树脂的临界能量要较未增韧的树脂为高。尽管他们进行试验的复合材料试样没有通过 98 J 的冲击阈值,但表现出了非常大的希望和可能性。

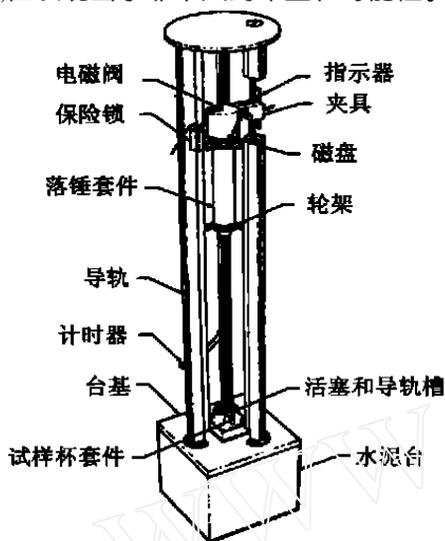


图 3 AMBA 型冲击试验机  
Fig. 3 AMBA-type impact tester

表 2 特种复合材料的 50 %冲击反应高度

Fig. 2 Fifty percent reaction heights determined for selected composites

复合材料	树脂	50 %冲击反应高度/ cm <sup>1)</sup>
Gr/ F65	增韧双马来酰亚胺	*
T650 - 42/ V - 25	环氧树脂	*
Gr/ F650	双马来酰亚胺	*
Gr/ F3900	增韧环氧树脂	*
IM7/ 8551 - 7A	增韧环氧树脂	*
Gr/ Avimid N	聚酰亚胺	51.1
Glass/ Phenolic	酚醛树脂	47.0
AS4/ 3501 - 6	环氧树脂	36.6
Glass/ Nr1 - 1	氟化环氧树脂	36.3
Teflon/ AS4/ LRF387	环氧树脂	31.2
Gr/ BtCy - 3	氰酸酯树脂	26.2
IM7/ PEEK	热塑性树脂	18.5

注:1) \*表示高于试验仪器的最大测试高度:116.8 cm。

与此同时上述作者又都提出 ABMA 型落锤冲击试验机采用固定能量 98 J 作为判定材料与液氧相容性阈值的不合理之处:(1)冲击头与试样面积比例太大,边缘效应显著;(2)材料放在试样皿底部,受到冲击后,无法通过自身变形吸收或扩散能量,与实际使用情况不符。因此,造成了有些材料虽然不能

通过 98 J 冲击能量的阈值,但在液氧中的实际使用中与氧相容的情形。Robinson<sup>[12]</sup>同时给出了改进的新冲击试验机原理图,见图 4。改进的冲击试验机所给出的试验结果与实际使用情况明显吻合。

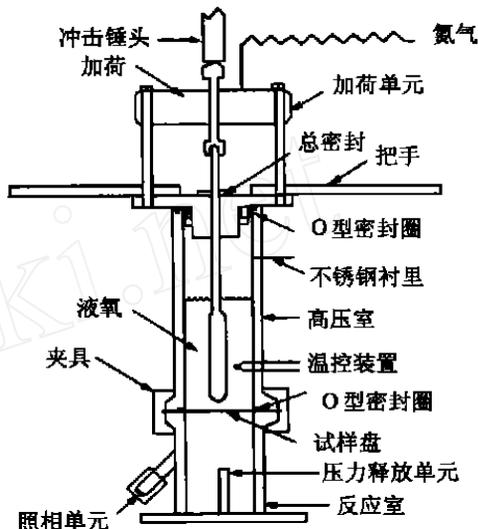


图 4 改进型冲击力学测试设备(升压型)

Fig. 4 Modified mechanical impact test apparatus (elevated pressure version)

#### 4.1.3 燃烧性能的测定

按照燃烧学的原理,一个材料在着火之前,影响材料着火的主要因素是温度和升温速度。影响高聚物材料的燃烧特性参数有比热容、热导率、分解温度、燃烧热、闪点和自燃点、火焰温度、氧指数、燃烧速度。

其中最直接表征材料与 LO<sub>2</sub> 相容性的燃烧性能指标为自燃点和燃烧热。自燃温度(AIT)是将一小块试样置于 100 %氧中加热,如果能够燃烧的话,其发生燃烧的最小温度。燃烧热是单位质量材料在氧气中完全燃烧时所释放的热量。

在液氧冲击试验中,在一定能量的瞬时冲击下,聚合物材料的热导率较低,材料的冲击局部产生瞬时高温,若这个瞬时高温超过材料的自燃点,材料便会发生着火;所进行的氧化反应放出的燃烧热如果很大,在维持燃烧的基础上同时能够引起 LO<sub>2</sub> 的大量气化,造成体积迅速膨胀,将导致爆炸。因此,这两个性能参数可以帮助我们更好地理解材料在 LO<sub>2</sub> 中的安全性,从而为材料的筛选提供了初步简易的判据<sup>[7,10,30,31]</sup>。

#### 4.1.4 静电摩擦产生放电

理论上,对于贮箱材料,静电摩擦产生放电引起燃烧的可能性几乎没有。MDA<sup>[12]</sup>在实践中对 IM7/8552 复合材料进行了该测试。在一个充满室温高压 CO<sub>2</sub> 的透明容器中,将待测样品和一个电极置于其中。在试样和电极间给予 112 J 的电火花,IM7/8552 试样完全不燃。据 MSFC 估计流体摩擦产生并积累的静电最多只能达到 30 J。所以这种机理引起的燃烧可以完全排除。

### 4.2 复合材料其他性能分析

#### 4.2.1 低温力学性能

从复合材料的整体力学性能考虑,纤维起主导作用的性能(拉伸、压缩、剪切和承压)基本上不受低温的影响<sup>[14]</sup>,尤其是对于交叉铺层的层压板。基体起主导作用的性能,尤其是剪切强度和模量随温度下降反而上升。对于单向铺层复合材料<sup>[21]</sup>,低温下复合材料的模量上升,强度虽然下降,幅度也仅为 10%~15%;层间剪切断裂应力随温度降低而上升,直至一个平台。所以通过复合材料的合理设计,完全可以满足贮箱的力学要求。

#### 4.2.2 复合材料热循环寿命分析

复合材料在低温下会受到一定程度的损伤;当处于常温和低温的反复热循环下,这种损伤程度会极大加剧。因为当材料在低于其应力松弛温度时,由于纤维和基体间的线膨胀系数的差异,其内部会产生松弛应力。随着温度的降低,松弛应力逐步积累。当松弛应力足够大时,就会通过物理运动进行释放,表现为诸如塌陷、层剥离以及微小裂纹等形式。所以预测复合材料的热循环寿命十分重要和必要。

#### 4.2.3 气密性

在进行 LH<sub>2</sub> 复合材料贮箱气密性研究时,最初的思路是在复合材料贮箱内层加一层金属内胆,即由复合材料进行结构支撑,金属层保证气密性。但进一步的研究<sup>[14]</sup>发现,复合材料完全可以同时胜任结构支撑和气密两大功能,由此制备出了无内胆的复合材料 LH<sub>2</sub> 贮箱。LO<sub>2</sub> 分子的渗透性远小于 LH<sub>2</sub> 分子,故而其材料的气密性从技术上已不存在障碍。但为判定所用材料的气密性能否长期应用于所处环境,必须测试该材料进行热循环寿命期内在特定环境下渗透气体的情况。

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

### 5 结语

聚合物基复合材料制备液氧贮箱作为今后航天器的发展方向,也是总体目标的重要组成部分。国外已经超前开展了相当规模的研究,肯定了聚合物基复合材料用于制备液氧贮箱的可行性,并已取得实质性成果。我国应尽快开展相关研究,通过聚合物及其复合材料与液氧相容性探讨,建立起一套完整的评价聚合物及其复合材料与液氧相容性的测试标准,从而为我国的天地往返系统提供液氧相容贮箱复合材料技术。

#### 参考文献

- 1 Richard J W, Roule G M. Large scale composite liquid oxygen feedlines for launch vehicles. In: 32nd international SAMPE technical conference, 2000: 352~359
- 2 Kim et al. Cyanate ester composites for oxygen containment. US Patent 6,334,589, 2002 - 1 - 1
- 3 Grat N A, Hudgm R, MeBain M. Oxygen compatibility testing of composite materials. N20010020209
- 4 Robinson M J. Composite structure on the DC - XA reusable launch vehicle. In: 28<sup>th</sup> international SAMPE technical conference, 1996: 530~541
- 5 Nihart G J, Smith C P. Compatibility of materials with 7500 PSI oxygen. AMRL - TDR - 64 - 76
- 6 Bryan C J. High-pressure liquid and gaseous oxygen impact sensitivity evaluation of materials for use at Kennedy space center. NASA TN D - 8160
- 7 Lowrie R. Heat of combustion and oxygen compatibility. Werley B L ed. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres. ASTM STP 812, American Society for Testing and Materials, 1983: 84~96
- 8 Chou T C, Anthony Fiedorowicz. Oxygen compatibility of polymers including TFE - Teflon, Kel - F82, Vespel SP - 21, Viton A - 500, Fluorel, Neoprene, EPDM, Buna - N, and Nylon 6,6. Royals W T, Chou T C, Steinberg T A eds. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres: Eighth Volume. ASTM STP 1319, American Society for Testing and Materials, 1997: 319~349
- 9 Williams M K, Faughnan P D. Characterization of polymers found in an oxygen environment. Royals W T, Chou T C, Steinberg T A eds. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres: Eighth Volume. ASTM STP 1319, American Society for Testing and Materials, 1997: 403~409
- 10 Steinberg T A. Combustion testing of non-metallic materi-

als in ambient and oxygen-enriched atmospheres. Royals W T, Chou T C, Steinberg T A eds. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres: Eighth Volume. ASTM STP 1319, American Society for Testing and Materials, 1997: 84 ~ 96

11 Waller J M, Hornung S D, Beeson H D. Fuel cell elastomeric materials oxygen compatibility testing: effect of 450 and 6 200 kPa oxygen. Royals W T, Chou T C, Steinberg T A eds. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres: Eighth Volume. ASTM STP 1319, American Society for Testing and Materials, 1997: 385 ~ 402

12 Robinson MJ, Stoltzfus J M, Owens T N. Composite material compatibility with liquid oxygen. AIAA 97 - 1107: 973 ~ 982

13 Gudatis C N. High pressure cryogenic composite tank qualification. In: 32nd International SAMPE Technical Conference, 2000: 342 ~ 351

14 Vendroux G, Auberon M, Dessaut J. Cryogenic composite tanks: structure analysis and manufacturing concepts. In: 42nd International SAMPE Symposium, 1997: 828 ~ 838

15 NASA Marshall Space Flight Center. Composite liquid oxygen tank tests successful. <http://std.msfc.nasa.gov/news/02tank.html>, 2001

16 Kirn et al. Hybrid composites for oxygen propulsion systems. US Patent 6,375,125, 2002 - 4 - 23

17 Delay. Composite tank. US Patent 6,158,605, 2002 - 12 - 12

18 Delay. Method of making a composite tank. US Patent 6,193,917, 2001 - 2 - 27

19 Grat N A, Schieleit G F, Biggs R. Adhesive bonding characterization of composite joints for cryogenic usage. N20010020380

20 Albritton N, Young W. Cryogenic evaluation of epoxy bond strength. Cryogenics, 1996;36:713 ~ 716

21 Roussy L, Parcelier M. Influence of polymeric matrix and fiber on composite materials at low temperatures. AIAA95 - 6134. In: Sixth International aerospace planes and hypersonics technologies conference, Chattanooga, 1995

22 Lee B L, Holl M W. Effects of moisture and thermal cycling on in-plane shear properties of graphite fibre-reinforced cyanate ester resin composites. Composites: Part A, 1996; 27A:1 015 ~ 1 022

23 Roylance M, Kirn P. Innovative E-Beam cured structures for aircraft. In: 46<sup>th</sup> International SAMPE Symposium, 2001: 2 515 ~ 2 525

24 Raghavant J, Lopata V J, Baillie P M. Influence of process parameters on electron beam curing of a polymer composite. In: 30<sup>th</sup> International SAMPE technical conference, 1998: 56 ~ 167

25 Abrams F. An analysis of E-Beam potential in aerospace composite manufacturing. In: 42nd International SAMPE Symposium, 1997: 548

26 Foedinger R. Electron beam curing of filament wound composites pressure vessels. In: 44<sup>th</sup> International SAMPE symposium, 1999: 248

27 Flammability, odor, and offgassing requirements and test procedures for materials in environments that support combustion. NASA - NHB 8060

28 Liquid Oxygen Compatibility Impact Sensitivity Test Method. U. S. Air Force Specification Bulletin 527

29 Standard test method for compatibility of materials with liquid oxygen (impact sensitivity threshold and pass-fail techniques). ASTM D - 2512 - 95.

30 Steinberg T A. Combustion testing of non-metallic materials in ambient and oxygen-enriched atmosphere. Royals W T, Chou T C, and Steinberg T A eds. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres: Eighth Volume. ASTM STP 1319, American Society for Testing and Materials, 1997: 370 ~ 383

31 Beeson H D, Hsieh Fu Yu, Hirsch D B. Ignitability of advanced composites in liquid and gaseous oxygen. Royals W T, Chou T C, Steinberg T A eds. Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres: Eighth Volume. ASTM STP 1319, American Society for Testing and Materials, 1997: 421 ~ 431

( 编辑 任涛 )