

两种复合材料层间脱粘问题的研究

王君 吕慧 王光辉

(上海复合材料科技有限公司 上海 201206)

文 摘 高硅氧玻璃纤维布/酚醛树脂缠绕成型复合材料和碳纤维/酚醛树脂模压成型复合材料复合时,两者层间常出现严重脱粘。本文通过实验分析发现,导致两种复合材料层间脱粘的主要原因为高硅氧玻璃纤维布/酚醛树脂缠绕层固化成型时的残余应力及中间层的影响。通过降低固化温度,减慢升温速率,减少富树脂层厚度等措施有效地解决了层间脱粘问题。

关键词 高硅氧玻璃纤维布/酚醛树脂,碳纤维/酚醛树脂,脱粘,残余应力

A Study on Interlaminar Crack Between Two Different Composite Materials

Wang Jun L üHui Wang Guanghui

(Shanghai Composite Science and Technique Co., LTD. Shanghai 201206)

Abstract In this paper, the reason for interlaminar crack between carbon fiber reinforced phenolic resin and high silica reinforced phenolic resin materials is discussed. Results of experiments show that residual stress and influence of buffer layer are the main factors resulting in this problem. By taking measures such as decreasing curing temperature, slowing down heating rate and reducing thickness of the buffer layer etc., the problem of interlaminar decementation can be resolved successfully.

Key words High silica reinforced phenolics, Carbon fiber reinforced phenolics, Decementation, Residual stress

1 引言

我所承担的某导弹固体火箭发动机研制中,长尾管内衬的制作就采用碳纤维/酚醛树脂模压件与高硅氧玻璃纤维布/酚醛树脂缠绕复合而成。尾管内衬的内壁用耐烧蚀和耐冲刷性较好碳纤维模压材料,外层则用隔热和强度综合性能较好的高硅氧复合材料,使尾管内衬的性能满足了设计要求,又降低了成本^[1]。

但是,由于高硅氧玻璃纤维布/酚醛树脂缠绕层固化成型时产生的残余应力较大,导致两种复合材料不能达到良好的复合效果,层间常出现大面积脱粘现象,成为发动机试车失败的隐患。经不断实验,

找出了两种复合材料脱粘分层的主要原因,在制作中采取有效的措施,防止了脱粘现象的发生。

2 实验部分

2.1 主要原材料

粘胶基碳纤维,吉化辽源石油化工厂;

1134 酚醛树脂,上海绝缘材料厂;

高硅氧玻璃纤维布,陕西玻璃纤维总厂;

钡酚醛树脂,北京 251 厂;

辅料:无水乙醇、织锦丝带、吸胶毡、无碱玻璃布带、PVC 真空薄膜等。

2.2 主要设备

塑料制品液压机 YA71—250,天津锻压机床厂;

收稿日期:1999-11-17;修回日期:2000-02-02

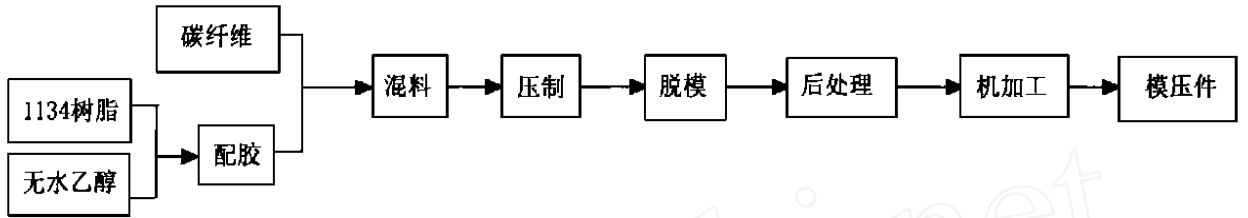
王君,1971年出生,硕士研究生,主要从事碳纤维、玻璃纤维增强树脂体系固化工艺及复合材料测试技术的研究工作

普通布带缠绕机:自行研制;
热压罐:XLG—1 ×2M,广东省湛江机器厂;
电热鼓风箱:101—4型,上海县实验仪器厂。

布带(以下简称高硅氧预浸带)以一定的角度斜缠在已模压成型的碳纤维/酚醛树脂复合材料结构件(以下简称模压件)上,进一步固化后经机加工而制得。实验件的制作完全依循该过程,其制作工艺流程如图1所示。

2.3 工艺流程

尾管内衬是由浸渍酚醛树脂的高硅氧玻璃纤维条一步 模压件制作



第二步 缠绕层制作

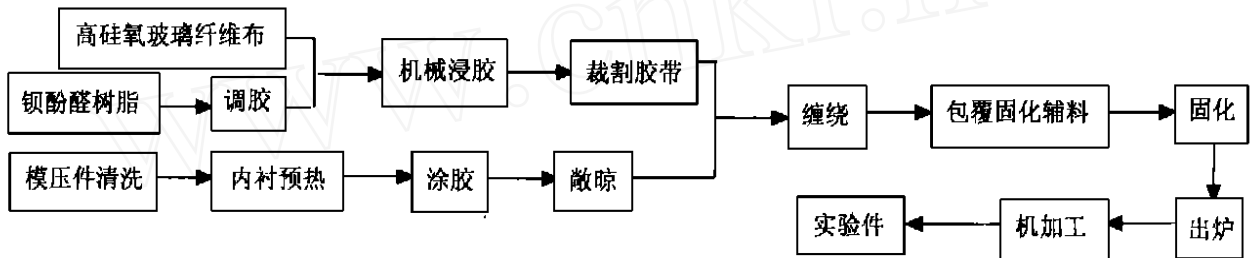


图1 实验件制作工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of experimental workpiece manufacture

3 结果与讨论

3.1 成型工艺因素对脱粘状况的影响

3.1.1 固化压力对脱粘状况的影响

为提高尾管内衬隔热层的致密度,高硅氧玻璃

纤维布缠绕层采取加压固化的方式固化。改变实验件固化时的包覆方式及加压压力,考察固化压力对脱粘状况的影响,实验结果如表1所示。

表1 不同包覆方式及不同压力时的脱粘现象*

Tab. 1 Influence of different wrappings and pressures on crack degree

包覆方式	加压方式	脱粘状况
1. 依次包覆无碱玻璃布 ④及胶毡 ⑤真空薄膜	热压罐固化,抽真空,最大加压压力:0.5 MPa	3/4 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度达 70 mm~100 mm
2. 依次包覆织锦丝带 ④及胶毡 ⑤真空薄膜	热压罐固化,抽真空,最大加压压力:0.65 MPa~0.70 MPa	脱粘非常严重,几乎达全部剥离
3. 包覆两层织锦丝带	烘箱固化,最大的加压压力:0.30 MPa~0.35 MPa	3/4 弧长度脱粘,脱粘可测深度达 40 mm~80 mm
4. 包覆一层织锦丝带	烘箱固化,最大的加压压力:0.15 MPa~0.20 MPa	1/2 弧长度脱粘,脱粘可测深度达 40 mm~80 mm

*缠绕层内衬材料均为模压件;模压件外径 136 mm;缠绕层厚度 5 mm;烘箱固化时织锦丝带收缩加压;固化温度程序均为:室温

90 / 0.5h $\frac{30}{h}$ 110 / 1h $\frac{30}{h}$ 130 / 1h $\frac{30}{h}$ 150 / 4h。

由表 1 可以看出,当固化加压压力在 0.20 MPa ~ 0.70 MPa 之间变化时,压力增大,缠绕层成型时的内应力增大,脱粘程度趋于严重。

3.1.2 固化温度及升温程序对脱粘状况的影响

改变固化温度及升温程序,采用如图 2 所示的包覆工艺固化实验件,观察温度效应对脱粘状况的影响,实验结果如表 2 所示。

由图 2 表 2 可见,实验件毛坯在热压罐中固化时,依靠循环热空气加热。缠绕层靠近外表面的树脂层通过包覆材料的热传导获得热量,而靠近模压件表面的树脂层则通过模压件的热传导吸收热量

(模压件的热量来自缠绕封头的热传导)。由于碳纤维模压件的导热性较差,且制品较厚,因此将导致从模压件表面起沿缠绕层厚度方向产生一个温度差 T ,外表面的树脂因温度较高将首先出现凝胶现象,并且相对于贴近模压件表面的树脂而言较早进入高弹态,这将导致缠绕层内不均匀结构的产生,形成了先后固化顺序应力。固化时升温速率越快,温度梯度效应越明显;同时固化温度较高,交联反应进行过快,将使固化热应力难以释放,这些均会导致严重的脱粘现象发生。

表 2 固化温度及升温程序不同时的脱粘现象*

Tab. 2 Influence of different curing temperatures and heating procedures on crack degree

序号	固化温度及升温程序	脱粘状况
1	室温 $\frac{30}{h}$ 90 / 0.5h $\frac{30}{h}$ 110 / 1h $\frac{30}{h}$ 130 / 1h $\frac{30}{h}$ 150 / 4h	1/2 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度达 40 mm ~ 80 mm
2	室温 $\frac{30}{h}$ 90 / 0.5h $\frac{30}{h}$ 110 / 1h $\frac{20}{h}$ 130 / 1h $\frac{20}{h}$ 150 / 4h	2/5 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度达 40 mm ~ 80 mm
3	室温 $\frac{30}{h}$ 90 / 0.5h $\frac{30}{h}$ 110 / 1h $\frac{20}{h}$ 130 / 6h	1/7 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度达 10 mm ~ 30 mm
4	室温 $\frac{30}{h}$ 50 / 0.5h $\frac{20}{h}$ 90 / 1h $\frac{15}{h}$ 110 / 1h $\frac{10}{h}$ 130 / 6h	不脱粘

* 缠绕层内衬材料均为模压件;模压件外径 136 mm;缠绕层厚度 5 mm;包覆材料及加压形式均同表 1 中实验 4。

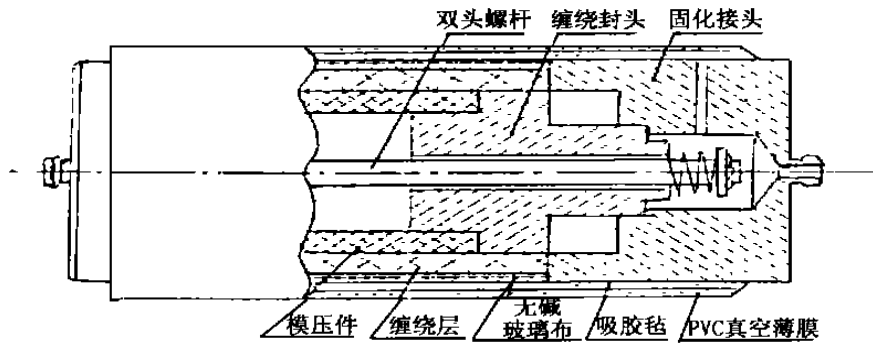


图 2 尾管内衬固化包覆形式

Fig. 2 Wrapping method for the winding layer curing

3.2 制品形状对脱粘状况的影响

分别改变缠绕层内衬模压件的外径及缠绕层厚度制作实验件,采用相同的工艺固化,观察实验件大小不同和缠绕层厚度不同时脱粘状况的变化,实验结果如表 3 及表 4 所示。

由表 3、表 4 可见,当固化工艺相同时,制品增大,缠绕层增厚,都会导致温度场不均匀效应加重,从而使脱粘深度和脱粘面积变大。

表 3 碳纤维模压件外径不同时的脱粘现象*

Tab. 3 Influence of different external diameter of molding on crack degree

模压件外径 / mm	脱粘状况
42	不脱粘
90	2/5 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度 20 mm ~ 50 mm
136	1/2 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度达 40 mm ~ 80 mm

* 缠绕层内衬材料均为模压件;缠绕层厚度均为 5 mm, 包覆材料及固化工艺均同表 1 中实验 4。

表 4 缠绕层厚度不同时的脱粘现象*

Tab.4 Influence of different winding thickness on crack degree

缠绕层厚度/mm	脱粘状况
1.5	不脱粘
3.0	1/5 圆弧长度脱粘, 脱粘可测深度 15 mm ~ 30 mm
5.0	1/2 圆弧长度脱粘, 脱粘可测深度达 40 mm ~ 80 mm

*缠绕层内衬材料均为模压件;模压件外径 136 mm; 包覆材料及固化工艺均同表 1 中实验 4。

3.3 不同内衬材料对脱粘状况的影响

采用不同材料作为缠绕层内衬,实验件用相同工艺制作及固化,观察产生的脱粘现象,实验结果如表 5 所示。

表 5 内衬材料不同时的脱粘现象*

Tab.5 Influence of different inner lining materials on crack degree

内层材料	脱粘状况
T704 石墨	不脱粘
模压件	1/2 圆弧长度脱粘,脱粘可测深度达 40 mm ~ 80 mm

*缠绕层厚度 5 mm;内衬工件外径 136 mm; 包覆材料及固化工艺均同表 1 中实验 4。

由表 5 可见,石墨材料作为缠绕层内衬,由于其导热性大大优于碳纤维模压材料(T704 石墨的热导率为 52 W/m·K,碳纤维模压材料的热导率为 0.3 W/m·K),使缠绕层内温度梯度效应明显减弱;且石墨的表面粗糙度大,和缠绕层的粘合性较好,因此得到良好的复合效果,无脱粘现象发生。

3.4 中间胶层种类及厚度对脱粘状况的影响

为减少高硅氧预浸带缠绕层固化冷却时产生的内应力及加强缠绕层与模压件两种复合材料层间的粘合力,在两者层间加入了一个中间缓冲层。改变中间层材质及中间层厚度,考察其对脱粘状况的影响,实验结果如表 6 所示。

由表 6 可见,中间缓冲胶层的种类不同,亦会引起不同的脱粘现象。E-4 胶脆性较大,缓冲性能不好,内应力作用下胶层易破坏,不能发挥良好的粘合作用;705 胶的固化温度达 160 °C,缠绕层在此温度

宇航材料工艺 2001 年 第 1 期

下固化,内应力较大,而降低固化温度则 705 胶固化不完全,粘合性较差;J-47 胶缓冲性好,但涂胶完毕后会上迅速形成一层致密的膜,使大量溶剂不能挥发,气泡在固化过程中膨胀,极易导致脱粘。酚醛树脂本身就是一种良好的粘剂,且和两种复合材料的树脂基体相同,亲合性好。但复合材料的拉伸强度总是高于树脂浇铸体的,所以仅仅让纯树脂作为受力材料是不佳的,因此富树脂层必须限定在一定厚度内,不然富树脂层将成为内应力的主要承载^[2]。当内应力值超过脆性较大抗拉强度较小的树脂层强度极限时,破坏就会发生。

表 6 不同中间层对脱粘现象的影响*

Tab.6 Influence of different intermediate glues on crack degree

中间层材质	涂胶次数	脱粘状况
E-4 胶	2	脱粘现象严重
705 胶	2	1/2 圆弧长度脱粘, 脱粘可测深度达 40 mm ~ 80 mm
J-47 胶	2	1/5 圆弧长度脱粘, 脱粘可测深度达 50 mm ~ 100 mm
酚醛树脂	2	2/5 圆弧长度脱粘, 脱粘可测深度达 30 mm ~ 70 mm
酚醛树脂	1	1/6 圆弧长度脱粘, 脱粘可测深度达 30 mm ~ 70 mm

*缠绕层内衬材料均为模压件;模压件外径 136 mm; 缠绕层厚度 5 mm; 包覆材料及固化工艺均同表 1 中实验 4。

3.5 解决措施

针对影响脱粘状况的主要因素,提出几项工艺改进措施。

(1) 改变固化形式

改多层包覆为只包覆热收缩尼龙带,由热压罐固化改为烘箱固化,不再施加空气压力;除去两固化封头,使热空气从内壁也可加热,并将工件改为水平固化,减少环境温度的不均匀性。

(2) 降低热应力

在树脂基体不改变的前提下,采用改变固化温度和温度程序来降低热应力。降低树脂固化温度,减慢升温速率,延长低温度时的保温时间,从而减小温度梯度效应,减慢固化速率,使产生的热应力较小。

(3) 加强层间结合力

在保证粘合力的情况下尽量减小富树脂层厚

度,不使纯树脂成为主要承力对象。同时,在缠绕前用砂纸轻微打磨模压件表面,增加其粗糙度,增强粘合力。

4 结论

(1) 缠绕层固化时产生的残余内应力作用和中间层的影响是导致尾管内衬层间脱粘的主要原因。

(2) 采用改变固化形式,降低固化温度,减慢升

温速率,加强层间结合力等措施改进工艺后生产尾管内衬多发,均无脱粘现象发生,有效的解决了尾管内衬两种复合材料层间脱粘的问题。

参考文献

1 宋焕成等. 混杂纤维复合材料. 北京:北京航空航天大学出版社,1989

2 史建华等. FRP 钢塑复合管道内衬开裂机理研究. 玻璃钢,1998;(3):10

稀土、碳、氮共渗热处理工艺

本工艺是将混合稀土溶入含有碳、氮元素的有机溶液中,作为活化催渗介质,与渗碳剂煤油按一定比例滴入炉中,在气相条件下对金属表面进行稀土、碳、氮三元共渗。稀土元素有极强的化学活性,可加速化学热处理的过程;有机介质的分解,获取更多的碳、氮原子;金属表面对活性碳、氮原子的吸附;碳原子向内层的扩散。同时稀土亦被渗入钢的表面层内,起到微合金化的作用。

本成果证明稀土元素在化学热处理过程中有很强的催渗活化作用,解决了碳、氮共渗工艺时间长、质量不稳定的难题,可缩短共渗时间 15%~20%,节能效果显著。

碳、氮共渗工艺广泛应用于动力、化工机械、汽车、拖拉机齿轮轴等耐磨耐疲劳零部件,但周期长、能耗大、工艺不稳定。本成果进行了长期开拓性的研究工作,突破了稀土对钢表面的固溶大原子不能渗入的理论禁区,为稀土的应用开辟了一条新的途径。

该成果渗速快、节能效果显著、稳定性高、成本低廉,经济效益显著,便于推广。汽车变速箱齿轮经稀土、碳、氮三元共渗处理后,其接触疲劳寿命比原工艺提高 12%。

精密零件氮基保护淬火固溶沉淀硬化处理

本技术可用于精密零件及模具、刀具的氮基保护淬火,固溶及沉淀硬化处理,具有国内先进水平。

本成果稳定性好,经生产实践证明工艺稳定,未发生因保护气氛问题造成产品报废现象。合金钢及高合金钢工件保护淬火后,表面光洁,无脱碳。使用温度范围 700~1250。在 250 mm、300 mm 的炉膛截面,温差 ± 1.5 。

本工艺具有显著效益:在保持了国际先进的氮基气氛技术条件,省去了复杂、昂贵的净化系统设备与添加装置,降低了投资,节约能源;简化了气氛制备系统,操作方便,维修简易;设备操作安全,占地面积小,无环境污染。

本工艺可在多种热处理炉上应用。在外热式流态炉及气氛炉上应用时,把氮气直接通入工作炉即可,其他工作顺序与盐炉相似,操作非常方便。工业普氮的纯度 99%。

· 李连清 ·