

F—12 纤维/ RE14 复合材料压力容器成型工艺研究

王百亚 张康助 雷海锋 方东红

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 研究讨论了缠绕过程中几种主要工艺参数对 F—12 纤维/ RE14 配方 150 mm 压力容器复合材料性能的影响。结果表明:采用“交替”铺层方式缠绕成型,含胶量控制在 30%~40%(质量分数),缠绕张力控制在 150 N~200 N,采用 GPC 谱图控制固化时机,得到的复合材料综合性能较好;用优化出的工艺参数进行了 480 mm 压力容器试验,结果表明其容器特性系数 PV/W 值为 37.02 km,纤维强度转化率高达 73.26%。

关键词 F—12 纤维,压力容器,成型工艺

A Study of Manufacturing Process for F-12 Fiber/ RE14 Composite Pressure Vessels

Wang Baiya Zhang Kangzhu Lei Haifeng Fang Donghong

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract Effects of several main technical parameters during winding process on F-12/ RE14 composite material performance of 150 mm pressure vessels are discussed. Experimental results show that with “crisscross” winding method and 30% to 40% of resin content and 150 N to 200 N of winding tension for a fiber strand and GPC chart analysis to determine curing time, better comprehensive performance of the composite materials can be obtained. In addition, test results for 480 mm pressure vessels with optimized parameters show that the PV/W can reach up to 37.02 km and the ratio of transforming strength of the F-12 fiber can come up to 73.26%.

Key words F-12 fiber, Pressure vessels, Manufacturing process

1 前言

F—12 纤维是 20 世纪 80 年代初,俄罗斯继美国杜邦公司 Kevlar 纤维之后而出现的一种高性能芳纶纤维,其力学性能优于 Kevlar—49 纤维(拉伸强度为 3 620 MPa,拉伸模量为 124 GPa,延伸率为 2.5%^[1~3])。鉴于 F—12 纤维的优异性能,我国在 20 世纪 90 年代初开始了应用研究工作。有了这种高性能的纤维,还必须要与之相匹配的高性能的树脂基体,两者相互作用,才能充分提高复合材料的综合性能。因此针对于 F—12 纤维的应用,开展了专

用树脂基体的研究工作。据文献[4,5]报道:F—12 纤维兼具结晶型刚性分子和非晶型分子的特性,其分子链中叔胺和亚胺原子易于与复合材料树脂基体的环氧官能团作用,形成比较牢固的网状结构,因此选用环氧树脂作为主体树脂,研制出了一种高性能的环氧树脂配方——RE14 配方。本文主要讨论 F—12/ RE14 复合材料压力容器及其成型工艺的可行性。

2 实验

2.1 原材料及其性能

收稿日期:2002-10-22;修回日期:2003-01-08

王百亚,1965 年出生,高级工程师,主要从事复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

采用 GB348—87 标准对 F—12 纤维复丝进行了性能测试,其结果为拉伸强度 4.2 GPa, 拉伸模量 127 GPa, 延伸率 4.0%。树脂基体采用陕西非金属材料工艺研究所研制的 RE14 配方,其浇注体力学性能见表 1。

表 1 RE14 配方浇注体力学性能¹⁾

Tab.1 Mechanical properties of RE14 formula

编号	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	延伸率 / %	弯曲强度 /MPa
1#	107	373	5.6	184
2#	115	374	7.5	178
3#	108	398	5.0	156
4#	101	364	5.6	164
5#	109	376	6.2	152
\bar{X}	108	377	5.98	166.8

注:1) 马丁耐热温度为 136。

2.2 设备

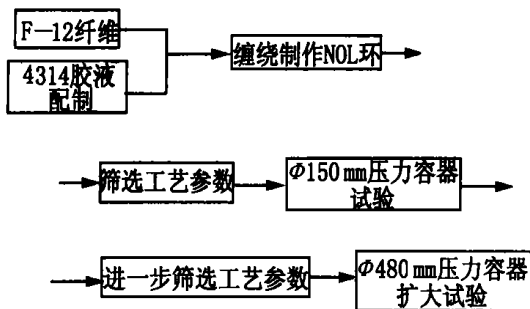
NOL 环缠绕机,陕西非金属材料工艺研究所研制;

BH—146 型微机控制多功能浸胶机,陕西非金属材料工艺研究所和北京航空航天大学共同研制;

LC—80 立式缠绕机,沈阳电工厂制造;

水压试验设备,陕西非金属材料工艺研究所研制。

2.3 F—12/ RE14 复合材料成型工艺



2.4 测试标准

GB348—87,《芳纶复丝拉伸性能测试方法·浸胶法》。

GB/ T2568—1995,《树脂浇注体拉伸性能试验方法》。

GB/ T2570—1995,《树脂浇注体弯曲性能试验方法》。

GB1458—88,《纤维缠绕增强塑料环形试样拉伸试验方法》。

GB1461—88,《纤维缠绕增强塑料环形试样剪切试验方法》。

3 结果与讨论

3.1 NOL 环试验

NOL 环既能考核浸胶缠绕工艺参数的实施,又能判定纤维/树脂基体界面之间的浸润性及粘接性,还能初步考察复合材料在剪切及拉伸破坏时传递应力的能力^[6]。使用 F—12 纤维应用 RE14 配方采用干法缠绕工艺进行了 NOL 环试验,实验结果见表 2。

表 2 F—12/ RE14 NOL 环力学性能

Tab.2 Mechanical properties of F-12/ RE14 NOL rings

编号	剪切强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	纤维强度 转化率/ %
1#	55.9	1 960	87.6	81.9
2#	57.7	1 930	84.2	79.1
3#	59.3	1 800	80.1	75.8
4#	61.4	1 950	89.4	74.4
5#	59.0	1 960	82.8	81.0
\bar{X}	58.7	1 920	84.8	78.4

从表 2 中可以看出,F—12/ RE14 NOL 环的层间剪切强度和拉伸强度大大高于 K—49/ RE04(层间剪切强度为 48.3 MPa,拉伸强度为 1 430 MPa,拉伸模量为 85.5 GPa^[7]),拉伸模量相当,而且其纤维强度转化率均超过 70%,NOL 环试样的电镜分析照片见图 1。

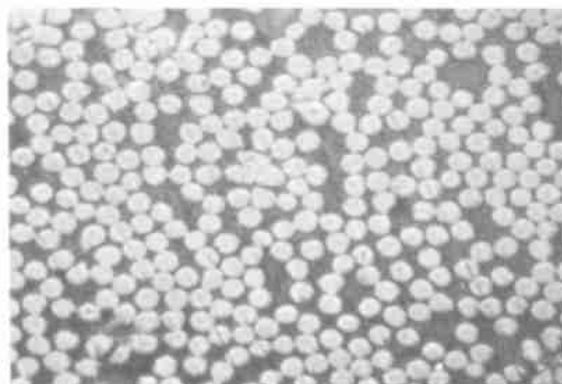


图 1 NOL 环试样横截面电镜照片 250 ×

Fig.1 SEM micrographs of transverse section of NOL rings

从照片上可以看出 NOL 环中纤维排布均匀,每根纤维束外面均匀地包裹了一层树脂,这说明树脂对纤维的浸润性能很好,基体与纤维之间的界面性能优良。

3.2 压力容器试验

在 NOL 环试验的基础上,初步确定了配胶、浸胶以及缠绕工艺参数后制作了 150 mm 的压力容器,并进行了压力容器试验。

3.2.1 铺层方式对压力容器性能的影响

纤维增强复合材料缠绕压力容器铺层方式对容器性能影响极大,是复合材料缠绕成型工艺中的关键技术之一。在纤维缠绕成型工艺中,铺层方式有两种:第一种是所有纵向层纤维“集中”缠绕在容器内部,所有环向层纤维“集中”缠绕在容器外部;第二种是纵向及环向纤维“交替”缠绕。就这两种铺层方式,分别缠绕两发 150 mm 压力容器,每发容器都采用 4 层纵向和 5 层环向的缠绕方式,做了对比试验,其数据结果见表 3。

表 3 铺层方式对容器性能的影响

Tab.3 Effect of lay styles on performance of pressure vessels

编号	铺层方式	爆破压力 /MPa	爆破形式	$\frac{E}{W}$ / km	纤维强度转化率/ %
1#	交替	24.5	筒身纵环向破坏	37.31	74.36
2#	交替	23.0	筒身纵环向破坏	37.48	70.19
3#	集中	22.0	环向破坏	31.79	67.71
4#	集中	23.0	环向破坏	33.36	70.19

从表 3 可看出“交替”缠绕的压力容器性能明显高于“集中”缠绕的,这是因为“集中”缠绕的容器纵环向之间只有一个交接面,导致容器整体结构性能较差。分析了破坏后的压力容器也可发现:“交替”缠绕的压力容器破坏发生在筒身中部,纵环向全部破坏;而“集中”缠绕的容器是在纵环向的交接面处分层破坏,壳体的整体性能较差,因而容器性能也较差。

3.2.2 缠绕张力对压力容器性能的影响

缠绕张力是一个很重要的工艺参数,它直接影响缠绕容器成型、壳体的承载能力,因此当壳体的结构和铺层方式选定之后,就要研究缠绕张力。共缠绕了 12 发不同缠绕张力下的容器进行 150 mm 压力容器水压爆破试验,其结果见表 4。

宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

表 4 不同缠绕张力下的 150 mm 压力容器性能

Tab.4 Performance of 150 mm pressure vessel with different winding tensions

缠绕张力/N	$\frac{E}{W}$ / km
80	35.0
130	36.4
150	38.3
180	39.1
200	39.3
220	38.5

从表 4 中可以看出,提高缠绕张力对容器的整体结构性能有利,试验发现,缠绕张力为 200 N 时, F-12 纤维在复合材料中的性能发挥得最好;从试验现象中也可看出,高缠绕张力下缠绕的壳体的外观平整,水压爆破时破坏断口整齐、不散乱,容器的性能也较好,这是因为 F-12 纤维是由 6 小股合并而成,在较高的缠绕张力下,使得每股纤维被拉,彼此受力均匀,在复合材料中纤维强度发挥得较好。但是缠绕张力太高(超过 220 N)时,芯模、纱卷盘轴、导辊轴都不能承受,此时单股纱带也极易被拉断,胶带勒进纱盘内,造成退纱混乱、断纱,一方面给缠绕成型造成困难,另一方面也降低了缠绕壳体的整体性能。因此综合考虑最佳缠绕张力取值应为 150 N ~ 200 N。

3.2.3 含胶量对压力容器性能的影响

采用“交替”铺层方式缠绕,用微机控制多功能浸胶机严格控制预浸胶带的含胶量,进行含胶量(质量分数)对 150 mm 压力容器性能的影响试验,其结果见表 5。

表 5 含胶量对压力容器性能的影响

Tab.5 Effect of resin contents on performance of pressure vessels

试验数 / 发	含胶量 / %	爆破压强 /MPa	纤维强度转化率/ %	$\frac{E}{W}$ / km	破坏部位
3	40~45	24	70.99	31.9	筒身
3	35~40	23.75	72.25	35.4	筒身
3	30~35	23.80	71.36	33.7	筒身

从试验结果得知,含胶量过高或过低,缠绕容器的综合性能都不好;含胶量过高时,容器中纤维体积分数降低,容器消极质量增加,导致容器特性系数降

低;含胶量过低时,树脂基体不能有效充满复合材料中的孔隙,导致制品中有缺陷,容器性能也不高。从上述试验数据中可知,第二组容器的 PV/W 值与纤维强度转化率均很高,因此在此基础上又进行了 5 发容器试验,其性能数据见表 6。

表 6 F-12/ RE14 150 mm 压力容器性能

Tab. 6 Performance of F-12/ RE14
150 mm pressure vessels

编号	爆破压力 / MPa	纤维强度 转化率/ %	$\frac{PV}{W}$ / km	爆破 部位
1 #	24.5	70.0	38.96	筒身
2 #	26.0	74.28	39.15	筒身
3 #	24.5	70.0	36.34	筒身
4 #	24.5	70.0	36.20	筒身
5 #	24.5	70.0	36.34	筒身
\bar{X}	24.8	70.86	37.40	

从表 6 可以看出,爆破均发生在筒身中段,而且容器的综合性能较高,说明容器设计时各种工艺参数选取合理,因此这种 150 mm 压力容器成型工艺可行。

3.2.4 固化时机对压力容器性能的影响

研究中发现刚缠绕完毕的压力容器,直接固化后,产品表面出现气泡、浮胶、胶瘤等现象,产品性能较差。产品经过解剖后分析发现,其内外层的含胶量很不均匀,因此开展了容器最佳固化时机的研究。将缠好后的容器在室温条件下存放,使容器在室温下缓慢地进行固化,同时对容器边缘下挤出来的胶珠进行 GPC 谱图分析,结果可知:刚缠好的容器上的胶珠的重均分子量为 1 595,放置两天后便增大到 6 956,这说明容器在室温放置后,胶液中的大分子物质逐渐增加,亦即胶液的预固化度进一步增加,随着放置时间的延长,其重均分子量逐渐增大,放置 6 d 后已经达到了 26 037,容器表面的胶珠已经发硬了,此时按照 DSC 曲线确定的固化制度进行固化,固化过程中没有发生外部流胶、内层基体过量外迁的现象,固化出的容器外观光滑,性能较佳。

3.3 压力容器扩大试验

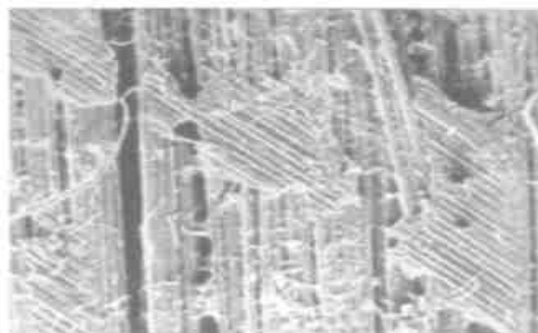
在稳定工艺、优化参数的基础上,深入进行工艺扩大试验,以一发 480 mm 压力容器来考核上述复合材料成型工艺的可行性和稳定性,试验结果见表 7。

表 7 F-12/ RE14 480 mm 压力容器性能

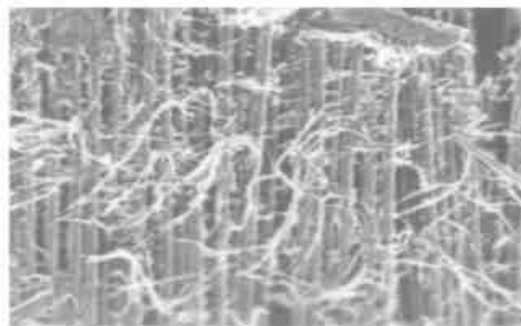
Tab. 7 Performance of F-12/ RE14
480 mm pressure vessels

爆破压力 / MPa	纤维强度 转化率/ %	$\frac{PV}{W}$ / km	爆破 形式
9.9	73.26	37.02	筒身

容器爆破后,破坏断面为筒身段,纵环向纤维呈锯齿状参差不齐破坏的理想状态,电镜分析了该容器爆破后的残样照片见图 2。可以看出,纤维排布均匀,纤维表面树脂块较多,这说明纤维与基体之间粘接较好,试验比较成功。



(a) 封头部分



(b) 筒身部分

图 2 480 mm 压力容器爆破后残样电镜照片 58 ×

Fig. 2 SEM micrographs of 480 mm pressure vessels

4 结论

(1) F-12/ RE14 缠绕的 NOL 环层间剪切强度高,高达 55 MPa ~ 61 MPa。

(2) F-12/ RE14 采用“交替”铺层方式缠绕成型,含胶量(质量分数)控制在 35% ~ 40%,缠绕张力控制在 150 N ~ 200 N,采用 GPC 谱图控制固化时机,可以得到综合性能极佳的复合材料产品,其中

(下转第 61 页)

宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

裂状方向不明显,说明其接头的延性较480 时效处理的低,其延伸率为5.7%;与以上三个断口相比,540 时效处理焊接接头拉伸断口韧窝直径最大、深度最深,说明其延性最好,实验测得其延伸率为7.0%。表明断口形貌与接头性能具有一致性。

马氏体时效钢焊缝中逆转变奥氏体的存在对于焊接接头性能的影响,有着不同的观点:Kenyon认为^[4],焊缝中逆转变奥氏体的存在将降低焊缝的断裂韧性;Tsay等人认为^[5],焊缝中逆转变奥氏体的存在能降低裂纹扩展速率、提高塑性和冲击韧性,同时降低对H₂的敏感性;但对于降低焊缝强度则是公认的。从本文的研究结果来看,与Tsay等人的结论类似,对于真空电子束焊缝中逆转变奥氏体存在对于断裂韧性的影响,尚待进一步研究。

4 结论

(1) T-250 马氏体时效钢电子束焊缝经时效处理后,逆转变奥氏体在枝晶晶界上析出,逆转变奥氏体的尺寸大小和析出数量随时效温度的升高而增加。

(2) 在480 ×4 h 时效处理后,焊缝区显微硬度最高,焊接接头拉伸强度最大,延伸率及夏比缺口冲击韧性较大;500 ×4 h 时效处理后,焊缝中较多孪晶马氏体存在;540 ×4 h 时效处理后,由于大量逆转变奥氏体的析出而使焊缝强度指标降低而塑性和冲击韧性增加。

参考文献

- 1 Decker R F, Floreen S. Maraging steel-the first 30 year. In: maraging steel recent development and applications. Symposium of TMS Annural Meeting, Phenix, Arizona, 1988:1
- 2 Tsay L W, Chen C, Aho J N. Effect of ageing treatment on fatigue and mechanical properties of T-250 maraging steel. Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers, 1994;15:23
- 3 王之康编著. 真空电子束焊接设备及工艺. 北京:原子能出版社,1990:1
- 4 Kenyon N. Effect of austenite on toughness of maraging steel. Welding Journal, 1968;47:193s
- 5 Tsay W L, Chen C, Chan S Li. Effect of ageing treatment on the microstructure and properties of T-250 laser welds. Int. J. Materials and Product Technology, 1995;10(1/2):132

(编辑 马晓艳)

(上接第42页)

150 mm 压力容器的纤维强度转化率为70.86%,容器特性系数PV/W值可达37.4 km。

(3) 对采用进一步优化出的工艺参数所制作的480 mm 压力容器进行试验,其纤维强度转化率达到73.26%,容器特性系数高达37.02 km,破坏断面为筒身段,纵环向纤维呈锯齿状参差破坏的理想状态,纤维与基体之间的界面粘接较好,F-12/RE14 复合材料成型工艺性能可行。

参考文献

- 1 姜作义,张和善. 纤维-树脂复合材料技术与应用. 北京:中国标准出版社,1990:40
- 2 张志纯编译. 纤维混成复合材料之应用. 北京:徐氏

基金会出版,1990:27

- 3 余顺海,唐羽章. 混杂复合材料. 湖南:国防科技大学出版社,1987:170
- 4 赵克熙. 原苏联芳纶复合材料性能及其在固体发动机壳体上的应用. 宇航材料工艺,1995;25(5):8
- 5 林德春,张德雄. 固体火箭发动机材料现状和前景展望. 宇航材料工艺,1999;29(4):1
- 6 王晓洁,张炜,谢群炜. 热塑性树脂改性环氧基配方研究. 宇航材料工艺,1999;29(2):21
- 7 雷海锋,杨建奎,张炜等. 原苏联芳纶纤维性能及初步应用研究. 宇航材料工艺,1994;24(6):58

(编辑 李洪泉)