

环氧树脂膜 RFI工艺研究

马 立

(北京卫星制造厂,北京 100080)

文 摘 借助流变仪和差示扫描量热仪分析了双酚 F环氧树脂膜的性能,以此为依据先后制备了四个批次铺层方式为 $[(0^\circ, 90^\circ) / (\pm 45^\circ)]$ 的层合板;利用超声波无损检测和金相显微检查等手段检测了层合板的内部质量;逐步调整、优化 RFI工艺的参数,制出了质量较优的层合板;测试了各批次层合板的拉伸、弯曲和层间剪切性能,并对破坏形式和机理进行了探讨。随着 RFI工艺参数的优化,制得的层合板的孔隙率逐步降低、层间由疏松变为致密,其破坏形式为不分层的小区域破坏,宏观力学性能不断提高。

关键词 工艺参数,流变学性能,力学性能,破坏机理

Optimization of Resin Film Infusion Process for Epoxy Film

Ma Li

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100080)

Abstract Properties of epoxy film are analyzed by using rheometer and differential scanning calorimetry (DSC). Based on the results, four batches of laminates are formed, with ply orientation of $[(0, 90) / (\pm 45)]$. The inner qualities of laminates are investigated with ultrasonic NDT and metallography. The parameters are optimized and the optimal parameters for RFI process are obtained. Mechanical properties of laminates, such as tensile property, flexural property, interlaminar shear property, are tested. Failure mode and mechanism are discussed. With the optimization of parameters, the void percentage decreases and porous laminates become compact. The failure mode is small-area non-delaminated one. The mechanical properties of laminates are improved.

Key words Process parameters, Rheological property, Mechanical properties, Failure mechanism

1 前言

由于 RFI工艺具有低成本、适合制造大型制件等优点,在国外得到越来越广泛的应用,如波音公司的大型碳纤维环氧树脂复合材料机翼、嵌板、盖盆、支架、龙骨、垂尾等。

国内对 RFI工艺的研究开始于 2000年前后,领域涉及树脂基体研究^[1]、树脂膜制备^[2~4]、树脂膜性能研究^[5]、工艺过程仿真^[6]、工艺研究^[7]、复合材料性能研究^[8~10]等,但还没有实现工程应用。应用 RFI工艺最关键的是针对树脂膜的特性和纤维预制件的特点,制定适宜的固化制度,以获得质量好的制件,但目前国内对工艺方面的研究还较少且不够深入。

本文采用双酚 F环氧树脂膜为基体,碳纤维多轴向经编织物为增强材料,RFI工艺成型了铺层方式为 $[(0^\circ, 90^\circ) / (\pm 45^\circ)]$ 的层合板,逐步调整工艺参

数,得到了较佳的固化制度;测试了层合板的力学性能,并对破坏形式和机理进行了分析。

2 试验

2.1 原材料

增强材料采用航天材料及工艺研究所提供的两种 T700 - 12K碳纤维多轴向经编织物(以下简称织物),分别为铺层方式 $(0^\circ, 90^\circ)$ 、面密度 449 g/m^2 的织物和铺层方式 $(\pm 45^\circ)$ 、面密度 583 g/m^2 的织物。基体材料采用双酚 F环氧树脂膜 (51 g/m^2)

2.2 仪器与设备

热压罐固化层合板, Gemini 200流变仪测试树脂膜的流变学性能, PE Pyris 1差示扫描量热仪测试树脂膜的 DSC曲线, USIP 20超声波扫描仪检测层合板内部质量, Olympus BX51M - 33MU金相分析仪检查层合板的截面, Instron 5567万能材

收稿日期: 2007 - 05 - 11; 修回日期: 2007 - 06 - 11

作者简介: 马立, 1973年出生, 高级工程师, 主要从事复合材料成型技术研究及航天器结构件研制

料试验机测试层合板的拉伸、弯曲和层间剪切性能。

2.3 试验方法与标准

2.3.1 方法

用流变仪测试环氧树脂膜黏度随温度变化的规律,升温速率为 10 /min。用差示扫描量热仪分别测试了环氧树脂膜在升温速率为 5、10、15 /min 条件下的 DSC 曲线。使用探头为 5 MHz 的超声波扫描仪(超声 A 扫)对层合板进行无损检测。用金相分析仪观察层合板截面,并计算孔隙率,放大倍数为 50。

2.3.2 力学性能测试

按照 GB/T 3354—1999 制备、测试了 5 件平面尺寸为 230 mm × 25 mm 的拉伸试样。按照 GB/T 3356—1999 制备、测试了 5 件平面尺寸为 116 mm × 12.5 mm 的弯曲试样。按照 GB 3357—82 制备、测试了 10 件平面尺寸为 25 mm × 6 mm 的层间剪切试样。按照 GB/T 3365—1982 测试了层合板的孔隙率。

3 结果及分析

3.1 流变学性能研究

双酚 F 环氧树脂膜在动态条件下树脂膜黏度随温度的变化见图 1。可以看出,起初随着温度的升高,树脂的黏度下降,100~140 黏度最低。当固化反应开始后,树脂由小分子增长为大分子形成链状结构,随着反应的进行,成为网状结构,直至完全固化的体状结构。在这个过程中,树脂黏度逐渐上升直至凝胶、固化。

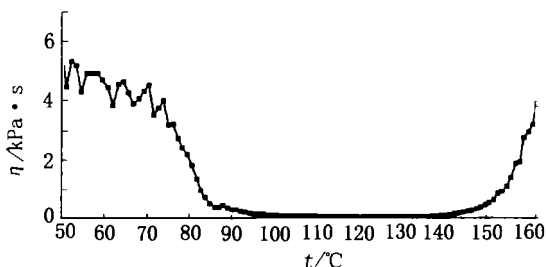
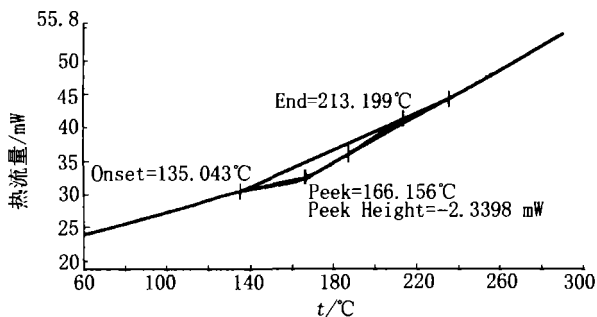


图 1 黏度随温度的变化

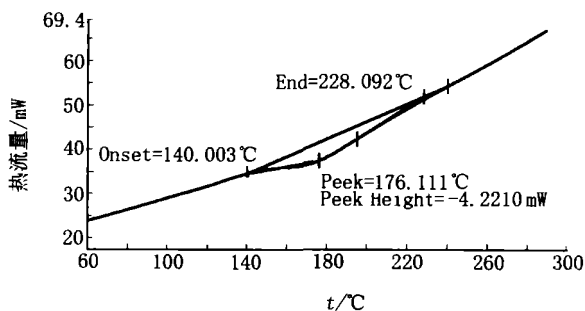
Fig 1 Viscosity as a function of temperature

3.2 差示扫描量热分析

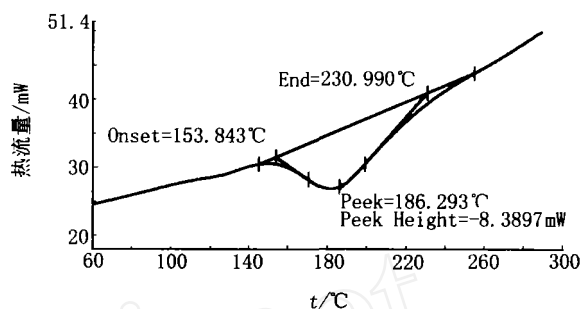
双酚 F 环氧树脂膜在不同升温速率下的 DSC 曲线见图 2。



(a) 5 /min



(b) 10 /min



(c) 15 /min

图 2 不同升温条件下 DSC 曲线

Fig 2 DSC curve on varied condition

由以上三组数据,拟合出温度与升温速率关系的直线,外推到升温速率为 0 时,树脂的起始反应温度为 124,峰顶温度 156。

3.3 层合板制备及固化工艺优化

层合板的铺层方式为 $[(0/90)_n/(\pm 45)_m]$,按纤维体积分数 55% 计算并放置树脂膜,树脂膜与织物间隔放置。先后制备了四批次层合板,固化制度 1 见图 3。

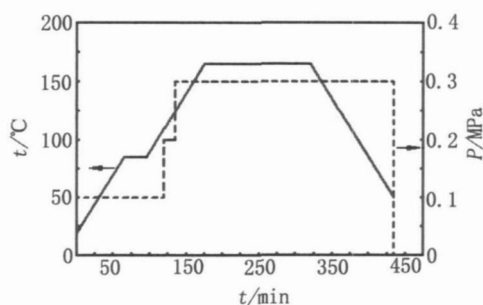


图 3 固化制度 1

Fig 3 Curing system 1

按固化制度 1 成型的层合板(以下简称层合板 1)上表面光洁、树脂浸渍均匀,下表面整体无光泽、贫胶、手感粗糙,见图 4。

用超声波(超声 A 扫)的方法检测层合板 1,波形图上看不到底波,见图 5。这说明层合板内部存在普遍的疏松或分层。

从层合板 1 上取样,研磨制样后在金相显微镜下观察,发现内部气孔很多且连成片、疏松,孔隙率为 8.2%,见图 6。经分析认为,造成贫胶现象的原因是加压时机不合适,加压太迟了。当树脂已经黏度较大

时,流动性变差,这时加外压,压力不能有效地推动树脂流动,因此造成树脂无法充分浸渍织物。

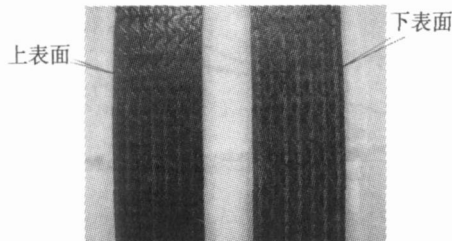


图 4 层合板 1 的表面状态

Fig 4 Surface status of laminate 1

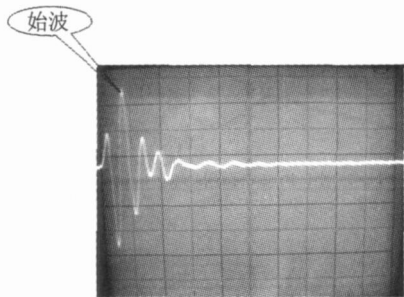


图 5 层合板 1 的超声扫描波形图

Fig 5 Ultrasonic scanning image of laminate 1

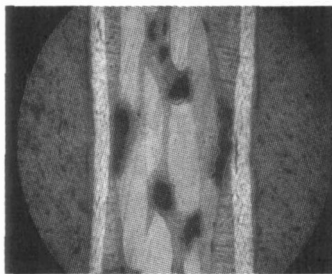


图 6 层合板 1 的截面

Fig 6 Section of laminate 1

流变学性能研究及 DSC 分析的结果表明,该树脂膜在 100 ~ 140 黏度最低,从 124 开始固化反应。按照以往制定预浸料热压罐固化工艺的经验,一般将加压点定在起始反应温度和峰顶温度之间。但是,实践(层合板 1 的表观质量)证明,这样制定固化制度是不合适的,树脂未能充分浸渍增强材料。由于本试验采用的增强材料是干态的织物,基体是膜状态,在固化前,增强材料与基体是独立的,膜状树脂并没有象预浸料中的树脂一样已均匀地浸润增强材料。将加压点定在 125 (固化制度 1),从 125 ~ 140 树脂在外压作用下开始浸润织物,但同时由于树脂发生交联反应,黏度不断增加;按升温速率 1 /min 计算,只有 15 min 的时间,这段时间不足以使液态树脂完全浸润织物,因此,出现了层合板 1 贫胶的现象。由此可见,膜状双酚 F 环氧树脂的固化制度应与其预浸料的固化制度有所不同。根据以上分析,决定将加压点提前至 110 ,见固化制度 2 (图 7)。

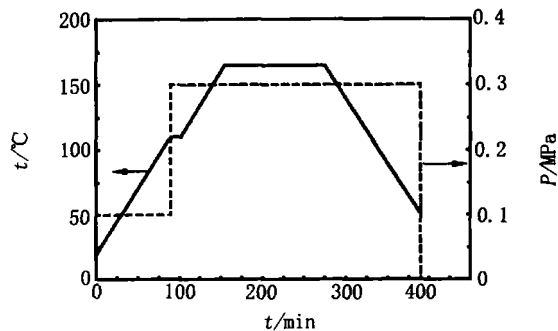


图 7 固化制度 2

Fig 7 Curing system 2

按照固化制度 2 成型的层合板 2 上表面光洁、浸胶均匀;下表面约 1/3 ~ 1/2 面积的区域贫胶,见图 8。加压点定在 110 ,保温时间 10 min 的目的是使低黏度的树脂浸润织物。从取自非贫胶区域的样品金相照片(图 9)来看,其内部的气泡较之层合板 1 大幅减少,孔隙率仅为 0.8%。但从层合板的表面状态看,浸胶仍然是不够完全,推测是因为保温时间短,流动的液态树脂没有充分的时间流动并浸渍织物。因此,调整了固化制度,延长了保温时间至 30 min,同时将加压点提前到 100 ,见固化制度 3 (图 10)。

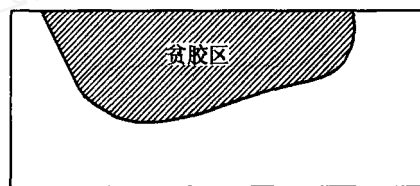


图 8 层合板 2 下表面表现示意图

Fig 8 Lower side schematic of laminate 2



图 9 层合板 2 的截面

Fig 9 Section of laminate 2

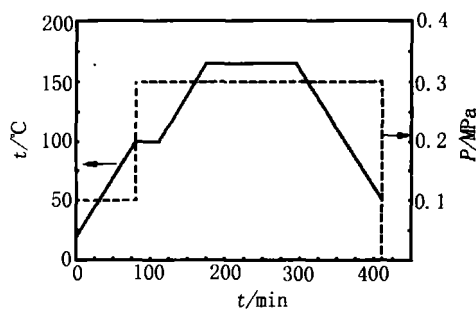


图 10 固化制度 3

Fig 10 Curing system 3

成型后的层合板 3 上表面浸胶良好,下表面仍有局部贫胶现象,见图 11。从非贫胶区域取一块样品,放在金相显微镜下观察,发现内部仍有气泡存在,气泡较少,孔隙率为 1.5%;但与层合板 2 相比,纤维更平直、层间更致密(图 12)。

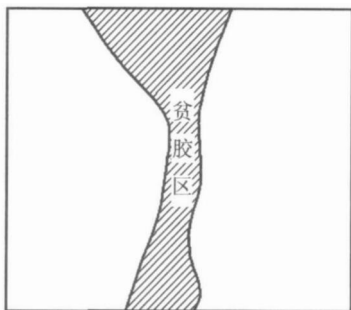


图 11 层合板 3 下表面表现示意图

Fig 11 Lower side schematic of laminate 3

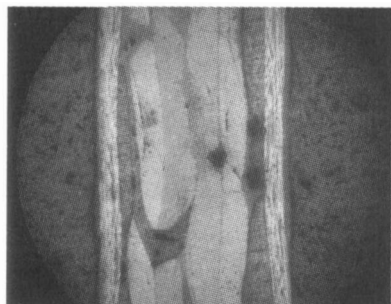


图 12 层合板 3 的截面

Fig 12 Section of laminate 3

从金相照片上发现,气泡多集中在织物有缝线的树脂基体区域,可见,织物内部这个区域的气体很难排除彻底,通过加大外压的办法可以增加树脂的流动性,改善树脂对织物的浸渍,排除夹入的空气和其他挥发分,因此加大外压至 0.6 MPa;在 100 加全部外压前,保温 40 min,让织物内部温度均匀,然后再加 0.6 MPa 压力,给 15 min 的时间让黏度很低的树脂浸渍织物,见固化制度 4(图 13)。

按固化制度 4 成型的层合板 4,上、下表面浸胶均匀、无贫胶现象。层合板 4 的超声扫描波形图上可以看到清晰、幅值较高的底波,这说明层合板 4 致密、无明显缺陷,见图 14。金相照片也显示内部无气

泡、层间致密,见图 15。

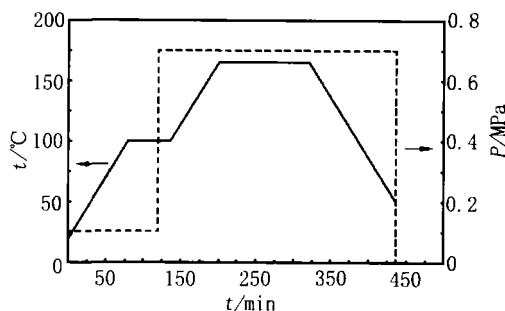


图 13 固化制度 4

Fig 13 Curing system 4

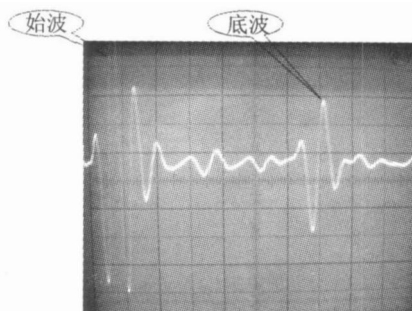


图 14 层合板 4 的超声扫描波形图

Fig 14 Ultrasonic scanning image of laminate 4



图 15 层合板 4 的截面

Fig 15 Section of laminate 4

3.4 力学性能测试

3.4.1 拉伸性能

层合板 1 和层合板 4 的拉伸性能见表 1。随着固化参数的不断优化,层合板的拉伸性能逐步提高,层合板 4 与层合板 1 相比,拉伸强度略有提高、拉伸模量提高了 20.8%。

表 1 拉伸性能

Tab 1 Data of tensile properties

层合板	拉伸强度		拉伸模量		断裂伸长率		泊松比	
	平均值 σ_t /MPa	离散系数 /%	平均值 E /GPa	离散系数 /%	平均值 /%	离散系数 /%	平均值 /%	离散系数 /%
层合板 1	206	14.0	38.4	4.6	1.6	12.0	0.3	6.2
层合板 4	221	7.0	46.4	7.9	1.6	10.0	0.3	7.2

3.4.2 弯曲性能

层合板 1~4 的弯曲性能见表 2。随着固化工艺

的优化,弯曲强度也得到提高,数据的离散系数大幅降低(层合板 2、3、4 相比),这说明树脂膜对织物的

浸渍均匀性不断提高,这与层合板的表观质量和金相照片是一致的。

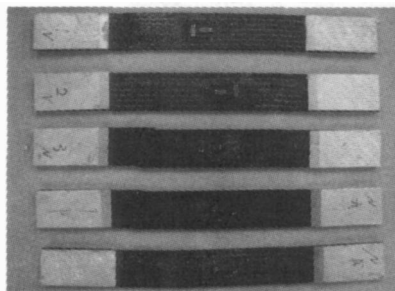
表 2 弯曲性能

Tab 2 Data of flexural properties

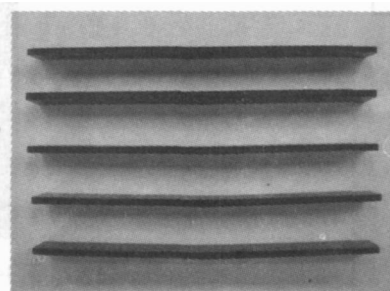
层合板	弯曲强度		弯曲模量	
	平均值	离散系数	平均值	离散系数
	σ_b /MPa	/%	E /GPa	/%
层合板 1	417	6.4	59.0	1.9
层合板 2	438	17.0	57.8	3.0
层合板 3	574	5.6	55.8	2.4
层合板 4	500	4.6	57.7	3.9

3.4.3 层间剪切性能

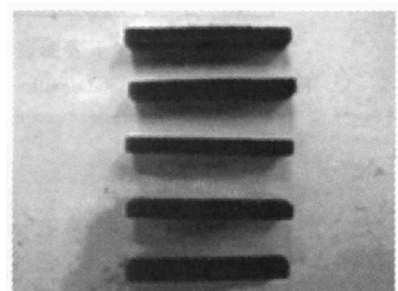
层合板 1~4 的层间剪切性能见表 3,层间剪切



(a) 拉伸破坏



(b) 弯曲破坏



(c) 层间剪切破坏

图 16 三种典型破坏形式的照片

Fig 16 Photos of three typical failure modes

从图 16(a)可以看出,试样断口整齐、未出现脆裂性脆断现象;图 16(b)中弯曲试样破坏的形式是下表面的拉伸破坏;图 16(c)中试样无分层现象,断面上只有少量不明显的微裂纹。

经分析认为,造成层合板这种无分层破坏的原因是,当层合板的分层扩展遇到多轴向经编织物的缝线后即中止,其分层区域小,缝线可以有效地抑止或延缓裂纹和分层的扩展,其破坏的断口形式是复合材料层合板所希望的破坏形式;同时,层合板的拉伸断裂伸长率也较小。可见,多轴向经编织物增强的层合板整体性好、不分层、损伤区域小。

4 结论

通过热分析了解了双酚 F 环氧树脂膜的特性,使用超声波和金相分析仪检测了 RFI 工艺制备的层合板的内部质量,逐步优化固化工艺,掌握了较佳的工艺参数,并获得了质量较优的层合板。通过以上研究,得出三点结论:

- (1)掌握树脂膜的特性和增强材料的特点是确定 RFI 工艺参数的基础;
- (2)RFI 工艺的关键是保证膜状树脂充分浸润增强材料,即必须在树脂黏度最低的时候加压,并确保足够的时间和足够大的压力使树脂浸透增强材料;
- (3)随着 RFI 工艺的优化,制得的层合板的孔隙

强度基本没有变化。

表 3 层间剪切性能

Tab 3 Data of interlaminar shear properties

层合板	层间剪切强度	
	平均值	离散系数
	τ /MPa	/%
层合板 1	32.6	7.0
层合板 2	35.1	9.6
层合板 3	33.5	7.7
层合板 4	34.6	6.2

3.5 破坏形式及机理

图 16 是层合板典型的拉伸破坏、弯曲破坏和层间剪切破坏的照片。

率逐步降低、层间由疏松变为致密、宏观力学性能不断提高,其破坏形式为不分层的小区域破坏。

参考文献

- 1 代晓青,谭艳,刘钧. RFI 工艺用环氧树脂基体研究. 玻璃钢/复合材料, 2006; (1): 17~20
- 2 唐邦铭,梁子青,益小苏. 复合材料 RFI 成形用树脂膜的成膜工艺性研究. 材料工程, 2005; (4): 46~49
- 3 鞠苏,尹昌平,刘钧等. RFI 用环氧树脂膜的制备与应用研究. 材料开发与应用, 2006; 21(5): 1~4
- 4 张国利,李嘉禄,杨彩云等. RFI 工艺用环氧树脂膜的研制. 固体火箭技术, 2006; 29(2): 142~145
- 5 唐邦铭,梁子青,蔡杉等. 复合材料 RFI 成形的树脂膜揭取性研究. 材料工程, 2005; (3): 43~47
- 6 董萌,王汝敏,姚梅等. RFI 成型工艺中渗透率的研究及树脂流变模型的建立. 粘接, 2006; 27(6): 10~13
- 7 高艳秋,赵龙,黄峰等. 纵横加筋复合材料壁板缝合 / RFI 整体成型工艺研究. 见: 第十四届全国复合材料学术会议论文集. 北京:中国宇航出版社, 2006: 1 002~1 005
- 8 张明龙,肖加余,曾竟成等. RFI 工艺制备复合材料板材研究. 玻璃钢/复合材料, 2006; (2): 41~43
- 9 张国利,李嘉禄,李学明. T 型壁板 RFI 缝合复合材料的屈曲性能. 纺织学报, 2006; 27(3): 67~70
- 10 张国利,李嘉禄,姚承照等. 增黏成型 RFI 层合板复合材料性能的实验研究. 宇航材料工艺, 2006; 36(3): 19~21

(编辑 任涛)