

# 缠绕成型复合材料壳体及基体改性研究

黎 昱 陈维强 林大庆 张玉生

(北京卫星制造厂,北京 100190)

**文 摘** 介绍了缠绕法成型复合材料壳体件的技术,对其原材料选择、缠绕线型的确定、缠绕模设计、制造壳体件成型工艺参数的控制做了说明;因采用的树脂基体制造壳体件时易暴聚,对其改性形成新树脂基体。讨论了新树脂基体配方筛选、黏度特征、凝胶时间随温度变化的特点、浇注体的性能等。最终研制出一种适用于湿法缠绕的新树脂基体,制成的复合材料结构件性能得到进一步提高。

**关键词** 缠绕成型,复合材料,壳体件,暴聚,树脂基体改性,黏度,力学性能

## Fabricated Composites Shell With Winding and Its Matrix Modifying

Li Yu Chen Weiqiang Lin Daqing Zhang Yusheng

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100190)

**Abstract** The process of producing composites shell with winding is described, the fiber laying design, winding pattern, mould design and process parameter are introduced. On account of the explosive reaction during curing process, the ingredients of resin matrix were modified. The mechanical properties of the new resin matrix were investigated, and its viscosity property and gel time were tested at different heat rates. Finally, the composites structures were fabricated with improved mechanical properties.

**Key words** Filament winding, Composites, Shell structure, Explosive reaction, Resin modified, Viscosity, Mechanical properties

### 1 前言

缠绕成型可充分发挥复合材料组分材料的本性,并且纤维铺设方向准确,产品一般不需要机械加工,可避免因加工导致的损伤。在工业中制造大型输油管道、化工容器、贮油罐和气瓶等;在航空工业中,可用于制造飞机雷达罩、副油箱、舵面和机身等;在航天工业中,用于制造固体火箭发动机壳体、液体燃料贮箱、导弹隔热头锥、导弹发射筒和高压容器以及缠绕壳体、太阳翼薄壁网格面板以及各种截面尺寸的管件等<sup>[1]</sup>。本文介绍了卫星结构承力筒缠绕成型及所使用基体材料的改性研究情况。

### 2 缠绕成型复合材料壳体件

#### 2.1 壳体件简介及技术要求

壳体件示意图见图 1。

技术要求如下:

(1)材料为高模量碳纤维/环氧复合材料;

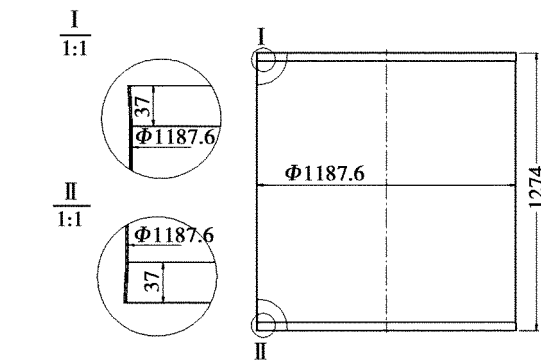


图 1 复合材料壳体件示意图

Fig.1 Composites shell structure

(2)纤维取向为 $[\pm 45^\circ / \pm 8^\circ / \pm 30^\circ]$ ,单层厚度为 0.142 mm,壳体的轴线方向为 $0^\circ$ ;

(3)孔的周边补强用高模量碳纤维预浸料,纤维取向 $\pi/4$ 铺叠 8 层,单层厚度为 0.125 mm;

(4)上、下端面对壳体轴线的垂直度为 0.3 mm;

收稿日期:2009-03-16

作者简介:黎昱,1972 年出生,高级工程师,主要从事复合材料成型方面的研究

(5) 纤维质量分数为 62% ~ 68% ;

(6) 脱粘面积 < 100 mm<sup>2</sup>, 累计脱粘面积和总面积之比 ≤ 1% , 相邻脱粘区边缘的距离 > 120 mm。

## 2.2 制造工艺方案

(1) 制造工艺的确定

对图 1 所示壳体件, 采用纤维缠绕制成坯件, 再经加温加压固化而成。

(2) 原材料的确定

选择碳纤维 HM - 1 作为增强材料; 基体材料以 TDE - 86 环氧树脂和潜伏性固化剂 BF<sub>3</sub> · MEA 按一定比例配制, 将其定名 BS - 1。BS - 1 的工艺适用期长, 适用于湿法缠绕大型复合材料制件, 有优异的力学和耐高低温性能, 但固化反应活性大。表 1 列出 HM - 1/BS - 1 的强度保持率(诺尔环法)。

表 1 HM - 1/BS - 1 复合材料纤维强度保持率

Tab. 1 Conservation rate of fiber strength in HM - 1/BS - 1 composite

诺尔环中纤维 拉伸强度/MPa	纤维体积分数 /%	复丝拉伸强度 /MPa	纤维强度保持率 /%
2266	63	2418	93.73

(3) 缠绕线型的确定

为获得图 1 所示壳体轴向最佳性能, 应将缠绕角定为 0°, 因实现 0° 缠绕角缠绕需特定装置, 为简化工艺, 将 0° 缠绕角改成 8° 缠绕角。

(4) 缠绕机

选用 FAW/III 型纤维缠绕机完成缠绕, 该机器是一台高精度卧式纤维缠绕机, 缠绕制件的长度可达 6 m, 直径 1.6 m。以该缠绕机完成纤维铺设, 其纤维直线度高, 纤维束束闪缝少, 外观质量良好。

(5) 缠绕模设计

根据壳体的形状、成型工艺方法和原材料的特性等因素, 设计的模具在满足强度、刚度的前提下, 模具质量应尽量轻; 成型后壳体件内径 1 187.6 mm 尺寸应在允许值内; 为利于装卸和保证纤维铺设角, 应在模具端头增设缠绕封头。为此设计的壳体件缠绕模具结构见图 2。

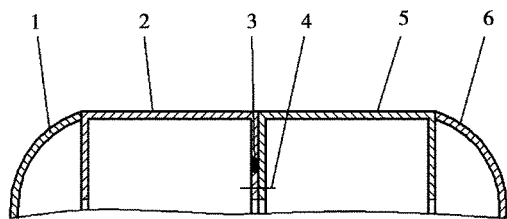


图 2 缠绕模具示意图

Fig. 2 Winding mould sketch

1 - 左封头; 2 - 左模; 3 - 密封圈; 4 - 紧固件; 5 - 右模; 6 - 右封头。

## 2.3 工艺过程

(1) 主要工艺流程: 缠绕模准备 → 配制基体材料 → 缠绕铺设纤维 → 吸胶 → 工艺组合 → 固化 → 脱模 → 检测。

(2) 缠绕。缠绕时应控制的温度在 18 ~ 28°C, 相对湿度小于 65%, 洁净度满足 ISO 9 级; 应严格控制纤维取向和胶的含量, 如有断纱应补上。

(3) 吸胶。进行吸胶时, 首先应确定吸胶材料的用量; 其次经封装后密封袋内压力应 ≤ 8 kPa; 然后以 0.5 ~ 1°C/min 升到 80°C, 恒温保持 30 min; 最后应判定含胶量是否在允许范围内。

(4) 固化。封装后应进行抽真空检漏, 确认密封袋内压力 ≤ 8 kPa 后方可入罐。固化时, 升温速率 0.5 ~ 1.5°C/min, 分级加压到 0.5 MPa, 并在 165°C 下保压 2 h。

(5) 检测。按壳体件图样和技术要求检测尺寸、形位公差和表面质量, 并进行无损探伤。

## 2.4 壳体件质量及问题

用复合材料壳体件组装的卫星承力结构通过了各项地面试验, 并装星通过飞行考验。该壳体件系薄壁结构, 壁厚与直径之比为 1:697, 由于采用复合材料制造, 工艺技术属特种工艺, 质量控制需采用特殊措施, 共研制了 5 件, 第 1、2 件经成型固化, 基本上达到预定要求。而第 3 件在固化过程中出现异常, 经检查发现真空袋膜多处破裂, 致使该件报废。经过分析, 造成问题的原因主要是基体材料暴聚, 在对固化工艺采取改进措施后, 取得明显效果, 在制造第 4、5 件中, 未出现类似问题, 使其产品质量比第 1、2 件有所提高。

## 3 树脂基体改性研究

由于上述壳体件为薄壁结构, 在固化过程中适当控制固化工艺参数, 可避免暴聚。当制造厚壁制件或构形特殊制件时, 有必要对树脂基体进行改性。为此, 在 BS - 1 基础上, 加入反应活性较低的固化剂, 调节其反应活性。经计算调整配方, 进行多个配方选择试验, 利用 DSC 判定各配方的反应放热剧烈程度, 经筛选选择 BS - L、BS - M 和 BS - N 三种配方, 分别进行了黏度特性和 DSC 曲线的测定。

### 3.1 黏度特征

图 3 为黏度随温度变化曲线, 表 2 列出了黏度特征值及对应温度值。

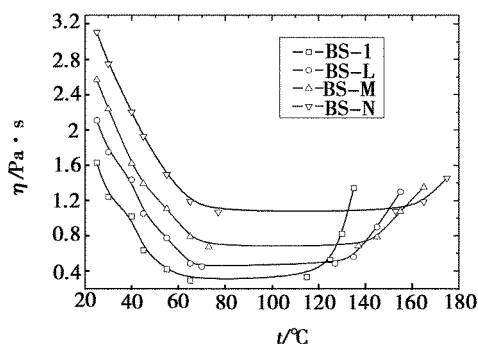


图3 黏度—温度曲线

Fig.3 Curves of viscosity-temperature

表2 不同树脂基体黏度特征值及对应温度值

Tab.2 Viscosity's eigenvalue of resin matrix at different temperatures

基体材料	室温黏度 /Pa·s	低黏度平台 温度区间/°C	低黏度 /Pa·s	拐点温度 <sup>1)</sup> /°C
BS-1	1.6	65~115	291	122.9
BS-L	2.1	70~127	451	133.3
BS-M	2.6	73~137	676	142.7
BS-N	3.2	77~153	1068	162.7

注:1)黏度突增的转折点温度值。

### 3.2 DSC 曲线

图4为BS-1、BS-L、BS-M和BS-N在5°C/min升温速率下的DSC曲线。

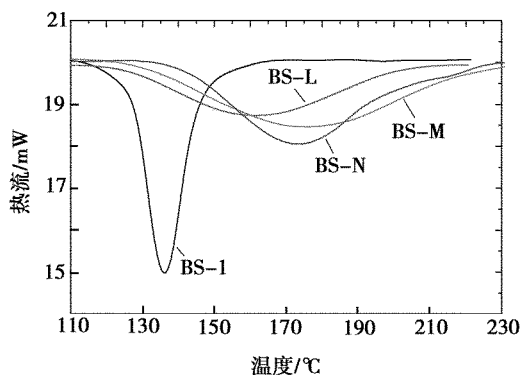


图4 同一升温速率下树脂体系的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of resin system at same heating rate

### 3.3 分析与讨论

对图3、图4和表2的结果进行如下分析:

(1)BS-L、BS-M和BS-N的树脂基体固化反应剧烈程度远低于BS-1;

(2)随着温度升高,从室温到60°C,树脂基体的黏度迅速降低,但各基体有差异,以BS-1最快,配方BS-N慢于配方BS-L和BS-M;

(3)各基体的黏度随温度上升到某一值时,出现低黏度平台,而黏度平台的温度区间各有差别,以BS-1最窄,配方BS-N宽于配方BS-L和BS-M;

(4)从凝胶时间长短及黏度变化的速度讲,表明BS-1在固化过程中产生暴聚的可能性远大于BS-N、BS-L和BS-M;

(5)各基体凝胶起点温度差异较大,而凝胶开始黏度增大速度以BS-1最大,BS-N小于BS-L和BS-M;

(6)各基体的低黏度平台温度范围虽然较宽,但实际上给固化加压时的温度范围差别很大。按照热固性树脂在固化反应过程中,当黏度升到接近100 Pa·s时,认为体系达到凝胶点<sup>[2-3]</sup>,则BS-1黏度突增过快,很快达到凝胶点,因此固化加压时间和温度区间很窄,需要防止因加压时机选择不当,而使复合材料不致密。而BS-L、BS-M,特别是BS-N具有宽松的固化加压时间和温度区间。

### 3.4 改性树脂基体配方的确定

为进一步筛选改性树脂基体的配方,分别制备BS-L、BS-M和BS-N的浇注体,测定其力学性能(表3),同时列出BS-1,国外MY0510/HT976<sup>[4]</sup>和EPON94/CA9470<sup>[5]</sup>的力学性能进行对比。

从表3的数据得出配方BS-L、BS-M和BS-N的力学性能除个别略低外,绝大多数高于BS-1,EPON94/CA9470和MY0510/HT976。另外,在制备浇注体过程中,BS-L、BS-M和BS-N均未产生暴聚,证明其复合材料产品的制造过程中不会发生暴聚。考虑到配方BS-N在室温下黏度偏大,不利于对增强纤维的润湿,且缠绕工艺性较差,则不作为湿法缠绕用树脂基体。

为进一步判定配方BS-L和BS-M与高模量碳纤维复合的性能差异,分别与HM-1纤维复合制成单向层合板,用于测试力学性能,结果见表4。

表3 不同树脂基体浇注体的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of different resin matrix

基体材料	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
BS-L	61.7	3.88	1.5	118	4.03
BS-M	47.7	3.84	2.3	121	4.03
BS-N	57.8	3.94	1.9	130	4.02
BS-1	55.2	3.58	1.5	111	3.98
MY0510/HT976	49.0	3.84	1.5	128	3.47
EPON94/CA9470	75.8	2.85	6.5	110	2.83

表4 单向层合板室温力学性能<sup>1)</sup>

Tab.4 Mechanical properties of unidirectional composite plate

单向层合板	$\sigma_{1t}$ /MPa	$E_{1t}$ /GPa	$\sigma_{2t}$ /MPa	$E_{2t}$ /GPa	$\sigma_{1c}$ /MPa	$E_{1c}$ /GPa	$\sigma_b$ /MPa	$E_b$ /GPa	ILSS /MPa	纵横剪切 /MPa
BS-L/HM-1	980	225	13	8.2	907	237	1268	209	61.7	46.7
BS-M/HM-1	1105	228	-	-	776	217	1018	167	64.6	-
BS-1/HM-1	1015	215	15	9.3	807	193	1130	201	59.7	-
4211/HM-1	1086	220	15	7.9	634	201	956	178	53.7	51.8

注:1)  $\sigma_{1t}$ 、 $E_{1t}$ 分别为纵向拉伸强度和模量,  $\sigma_{2t}$ 、 $E_{2t}$ 分别为横向拉伸强度和模量,  $\sigma_b$ 、 $E_b$ 分别为弯曲强度和模量,  $\sigma_{1c}$ 、 $E_{1c}$ 分别为纵向压缩强度和模量, ILSS为层间剪切强度。

从表4得出, BS-L的弯曲强度及模量、层间剪切强度高于4211/HM-1和BS-1/HM-1, 证明BS-L基体与HM-1高模量纤维的匹配性好于4211和BS-1。另外, 表4的数据表明, BS-L的弯曲性能明显优于BS-M, 加上BS-L室温下的黏度低于BS-M, 具有较好的缠绕工艺适应性, 故选用BS-L作为湿法缠绕新的树脂基体, 将其定名BS-2。从表4数据还看出, BS-2与HM-1高模量碳纤维复合

的材料性能, 比用BS-1/HM-1复合材料的纵向压缩强度和模量、弯曲强度分别提高12%、23%和12%; 比4211/HM-1复合材料的压缩强度和模量、弯曲强度和模量、层间剪切强度分别提高43%、18%、33%、17%和15%。应用HM-1/BS-2复合材料制成一批复合材料制件, 见图5, 其质量得到进一步提高, 并装星通过飞行试验。

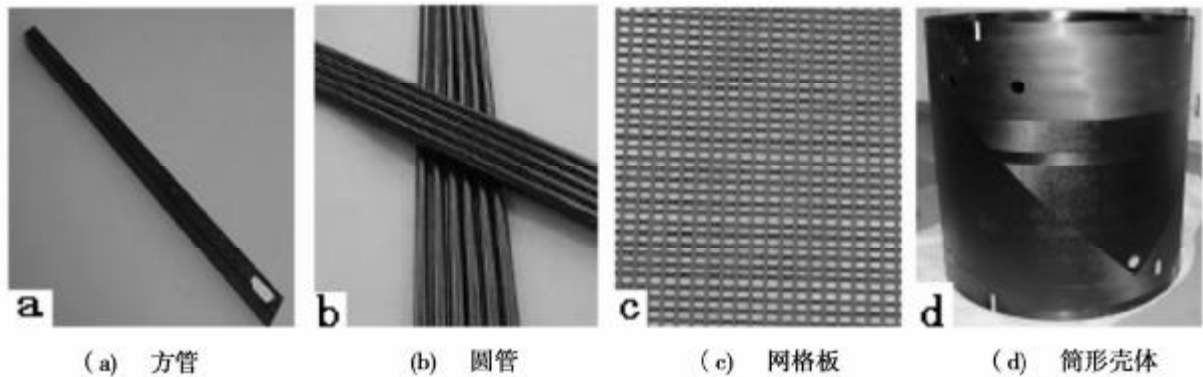


图5 HM-1/BS-2复合材料制件

Fig.5 Composite structures made of HM-1/BS-2

#### 4 结论

根据缠绕法制备壳体件的结果, 并针对在制备过程中基体材料所暴露的问题, 研究改进树脂基体的性能, 获得性能更好的适用于湿法缠绕新的无溶剂树脂基体, 由此形成以下结论。

(1) 应用纤维缠绕法制备的制件, 能保持纤维连续铺设的质量, 有利于提高产品的性能。

(2) 研制出的BS-2, 室温下黏度低, 低黏度平台范围宽, 对纤维具有良好的润湿性, 与高模量碳纤维匹配性良好, 能较充分发挥高模量碳纤维的性能。

(3) 用BS-2与HM-1碳纤维复合的材料性能, 比用BS-1/HM-1复合材料的纵向压缩强度和模量、弯曲强度分别提高12%、23%和12%; 比4211/HM-1复合材料材料的压缩强度和模量、弯曲强度和模量、层间剪切强度分别提高43%、18%、33%、17%和15%; 用BS-2制成的复合材料制件装星已

通过飞行试验验证。

#### 参考文献

- 1 高慎斌主编. 卫星制造技术. 北京: 宇航出版社, 1998 (上): 327
- 2 Reller M B. Rheology of curing thermosets: a review. *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26(6): 432~440
- 3 Reller M B. Characterization of the time-temperature-viscosity behavior of curing b-staged epoxy resin. *Polym. Eng. Sci.*, 1975; 15: 406~416
- 4 Wang H T. High performance epoxy resins for composites and functional adhesive applications. In: 33<sup>rd</sup> International SAMPE Symposia, 1988
- 5 Hewitt R W. Use of new epoxy resin systems for wet filament wound. *High Performance Structures*, In: 31<sup>st</sup> International SAMPE Symposia, 1986

(编辑 任涛)