热塑性复合材料原位成型工艺及关键技术

秦滢杰 韩建平 陈书华

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘介绍了原位成型工艺及其两项关键技术的研究与发展过程,根据原位成型技术应用于航天领域的典型型号,提出了原位成型工艺两项关键技术的指标,并对原位成型工艺未来的发展进行了展望。

关键词 热塑性,复合材料,原位成型,预浸料,铺放头

中图分类号:TB33 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.01.002

Key Technology Developments for In–Situ Consolidation Process of Thermoplastic Composites

QIN Yingjie HAN Jianping CHEN Shuhua

(Xi'an Aerospace Composite Material Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract This paper introduces the developments of the two key technologies for in-situ consolidation process applied in thermoplastic composites manufacturing. Meanwhile, several typical astronautic products generated from aforementioned technologies are illustrated too. Finally, the indexes of the key technologies are proposed and the practical problems need to be solved for the in-situ consolidation technologies are summariged.

Key words Thermoplastic, Composites, In-situ consolidation, Prepreg, Placement head

0 引言

高性能热塑性树脂基复合材料以其突出的综合 性能得到广泛关注,已经应用于航空航天[1-3]、石油 化工^[4]、生物制药^[5]、交通运输^[6]等领域。与传统热 固性树脂基复合材料相比,高性能热塑性树脂基复 合材料具有以下优势:可以实现熔融焊接,焊接点的 力学性能高;优良的损伤容限,恶劣环境的适应性 强;成型过程可逆,发现缺陷可以在线修复;吸湿性 低,降低设计余量;室温下无限期贮存,无需冷藏设 备,降低贮存成本;优良的耐温性能,如聚醚醚酮树 脂(PEEK)长期耐热温度为250℃;可回收利用,是绿 色环保材料^[7-9]。热塑性树脂基复合材料成型除了 可以采用传统的成型方法外,还可以采用先进的原 位成型法。图1是原位成型过程原理图:热塑性预浸 带经过导向系统,到达铺放头,热源将预浸带中的热 塑性树脂加热熔融,压力辊对其加压铺放,冷却定 型。整个过程通过控制单元实现闭环控制,控制单 元能够实现热源热量和角度的调节,采用热成像仪 对切点温度进行实时反馈。原位成型方法的特点决 定了其具有热压罐等传统成型方法无法比拟的优

点:首先,原位成型法解决了超大、超厚制件尺寸受 热压罐尺寸限制的问题;其次,原位成型法是一种在 线成型方式,无后处理过程,缩短产品流转过程,生 产周期短、效率高、成本低。





原位成型技术制备的热塑性复合材料性能只能 达到传统热压罐成型技术的80%。分析认为,消除 20%差距的关键在于:突破原位成型的两项关键技 术,即:铺放级预浸料制备技术和加热铺放头的设计 制造技术,从材料和工艺两方面消除或降低影响热 塑性复合材料性能的不利因素。本文主要介绍国内

收稿日期:2018-07-02

基金项目:1716313ZT01005101项目及国家重点研发计划项目(项目编号:2018YFB1107500)

第一作者简介:秦滢杰,1982年出生,硕士,高级工程师,主要从事碳纤维增强热塑性复合材料研究工作。E-mail:jie_beauty@163.com

外原位成型工艺及其两项关键技术的研究进展,根据原位成型工艺应用于航天领域的典型型号,提出 原位成型工艺两项关键技术的指标,并对原位成型 工艺未来的发展进行展望。

1 国外发展情况

1.1 美国

美国,以Automated Dynamics 公司为代表,从20 世纪90年代开始就与麦道公司合作,将原位成型技 术应用于超大型潜艇壳体的制备^[10-11]。90年代中 期,Automated Dynamics 公司与兰利研究中心合作设 计燃气辅助型铺放装置^[12],经过近30年的发展, Automated Dynamics 公司采用原位成型技术生产的 热塑性复合材料产品,年产量超过5t,产品类型涵盖 基础设施、建筑、航空、航天、军事、能源等领域。

在铺方头方面, Automated Dynamics 公司与兰利 研究中心合作开发了燃气辅助型铺放头^[10,12][图 2 (a)],包括阶段式加压冷却和一次性加压冷却等不 同类型。接着,联合开发了激光辅助型铺放头[图 2 (b)],总体来讲,其研发思路是将铺放头与龙门式铺 放机结合,进行超大尺寸结构件的生产。

在铺放级预浸料方面,以Cytec公司为代表(现已隶属于索尔维集团),Cytec公司生产的APC-2预



(a) 燃气辅助铺放头



(b) 激光辅助铺放头图 2 美国不同热源种类辅助的铺放头Fig.2 The development of heat source assisted placement-heads in the U.S.

浸料是迄今为止唯一被验证的航空航天级热塑性预 浸料^[12]。虽然采用热压罐成型制备的APC-2复合材 料性能优异,但是标准级别的APC-2预浸带并不适 合于原位成型工艺。从图3(a)APC-2预浸带的横截 面微观形貌可以看出:APC-2预浸带孔隙率较大,纤 维树脂分布不均,表面树脂层厚度不均。为了适应 原位成型工艺的要求,Cytec公司曾小批量生产过实 验级别的APC-2预浸带,从其横截面微观形貌看[图 3(b)],实验级APC-2预浸带质量显著提高,孔隙率 减小,纤维树脂分布均匀,表面有一层均匀厚度的富 树脂层。但是实验级APC-2生产效率低,并没有实 现商品化。



图 3 CYTEC 公司生产的 APC-2 预浸带横断面的微观形貌 Fig.3 Photo-microscopy of cross-section from CYTEC APC-2 tapes(50×)

1.2 欧洲

欧洲是热塑性复合材料研发的温床,主要得益于 热塑性复合材料研究中心在该领域的推动。该中心成 立于2009年,整合了全欧洲范围内优势热塑性复合材 料的科研机构^[13]。其一级合作伙伴中有荷兰的Twente 大学负责热塑性复合材料的基础理论研究, Victrex 和 TenCate公司提供优质的热塑性树脂和预浸料,Fokker 和Boeing公司提出产品需求,二级合作伙伴中的Coriolis 公司提供铺放设备,形成了完整的热塑性复合材料产 业链。基于以上背景,热塑性复合材料及原位成型技 术在欧洲的航天领域实现了跨越式发展。Astrium Space Transportation(AST)公司,是欧盟火箭发射器的主要承 包商,在2010年公布了其未来十年的发展规划,以满足 未来发射器的需求。这份规划中,制定了一些雄心勃 勃的目标,包括:(1)到2020年实现非热压罐技术成熟 度达到TRL6,具体通过两条技术路线实现,一是电子 束固化技术,二是热塑性复合材料的原位成型技术;(2) 到2020年具有制备超大型复合材料的能力,具体来讲 就是能够制备 Φ 4 m×15 m的复合材料发射器。图4是 AST公司热塑性复合材料激光原位成型项目的技术 路线。

根据发射器的不同部位,分别采用纤维铺放技术 和先进纤维缠绕技术。纤维铺放技术应用于发射器的 上面级和连接裙,先进纤维缠绕技术应用于发射器的

— 10 —





一、二、三级壳体。首先,AST公司进行先进纤维缠绕技术研究,2014年制备了 Φ304 mm的热塑性复合材料壳体样机,爆破压强 23 MPa,技术成熟度达到 3 级。2015年制备了 Φ800 mm的热塑性复合材料壳体样机,爆破压强 23.9 MPa,标志着先进纤维缠绕技术的技术成熟度达到 5 级。同年,采用纤维铺放技术成功制备了发射器的上面级和 Φ800 mm的热塑性复合材料裙,标志着热塑性纤维铺放技术的技术成熟度达到 5 级。截至 2015年,AST公司已经将热塑性复合材料原位成型工艺的技术成熟度提高到 5 级,已经具备制造大型发射器的技术能力^[14]。

欧洲的另外一个航天强国——德国,几乎与 Astrium公司同时也开展了热塑性复合材料原位成型 工艺在壳体成型方面的研究。德国的慕尼黑工业大 学,MT宇航公司、Augsburg大学联合研制了热塑性 复合材料发动机壳体、裙和连接区^[15]。德国的研究 机构甚至走的更远,他们研制的发动机壳体Φ1 300 mm×2 500 mm,是阿利安6固体火箭助推火箭的二级 发动机原理样机(图5)。该原理样机的成型方法也 是激光辅助纤维铺放和缠绕工艺。材料采用了碳纤 维增强的聚苯硫醚(PPS)预浸带。平均铺放速度是 8 m/min,筒段部分的缠绕层数是32层,裙部铺放层 数是52层,连接区铺放层数是312层。图6是缠绕过 程中温度和铺放速度的变化曲线。温度数据显示, 缠绕过程中的温度变化很小甚至在缠绕封头这种复 杂型面时,温度的变化仍然能控制在20℃以内。铺 放速度的变化范围<20%。



Fig.5 Filament wound and fiber placed demonstrator for Ariane 6





总结欧洲原位成型工艺关键技术的发展情况: 铺放头方面,欧洲国家多采用激光为热源,将激光辅助的铺放头与机械臂相结合,能够实现8轴运动;铺 放级预浸带方面,以荷兰TenCate公司为代表,涌现 出Suprem、Bond Laminate等众多热塑性预浸料生厂 商,极大地推动了热塑性复合材料及其原位成型技 术在欧洲的发展。从预浸带横断面的微观形貌可以 看出:TenCate公司生产的AS4/PEEK热塑性预浸带 [图7(a)],树脂纤维分布均匀、孔隙率小、预浸带厚 度精度高、表面富树脂层厚度均匀、能够适应缠绕、 铺放等不同产品工艺的要求。另外,与TenCate公司 生产的热塑性预浸带相比,Suprem公司生产的IM7/ PEEK预浸带[图7(b)],在树脂分布均匀性、孔隙率、 表面富树脂层厚度等质量控制方面表现稍差,势必 影响热塑性复合材料构件的力学性能。



(a) AS4/PEEK预浸带,TenCate



(b) IM7/PEEK预浸带,Suprem

图 7 碳纤维增强聚醚醚酮预浸带横断面的微观形貌 Fig.7 Cross-section morphologies of carbon fiber reinforce PEEK tapes.

2 国内发展情况

国内在原位成型技术方面起步较晚,20世纪90 年代,北京航空材料研究院从热塑性预浸带^[16]和火 焰辅助的自动铺放技术^[17]入手,对原位成型技术开 - 12 - 展了一些有意义的研究工作。近年来,一些科研机 构^[18-19]采用燃气辅助型铺放头在线成型了玻璃纤维 增强的聚丙烯复合材料,并研究了铺放速度、张力、 加工温度及铺放压力等工艺参数对复合材料构件性 能的影响。但是,由于缺乏项目牵引和基础原材料 支持,加之欧美国家对先进热塑性预浸料及原位成 型相关设备的封锁,进一步造成先进热塑性复合材 料原位成型技术在国内发展缓慢。

近年来,随着深空探测任务对超大尺寸复合材 料推进系统的需求,先进超细热塑性树脂原材料的 国产化和商品化,以及大功率激光发射器研发技术 的进步,热塑性树脂基复合材料原位成型技术迎来 快速发展的机遇。

自2012年,西安航天复合材料研究所开展先进 热塑性复合材料激光原位成型技术研究,建成国内 首条悬浮分散熔融热压预浸胶带成型生产线(图8)。 已研制出T700碳纤维增强聚醚醚酮预浸带,并成功 交付卫星产品使用。自主研发的六维激光原位缠绕 成型设备(图9),已成功制备出热塑性复合材料 NOL筒。



图 8 悬浮分散熔融热压预浸胶带成型生产线 Fig. 8 Suspension and melting prepreg line

笔者通过前期开展研究,提出了激光原位成型 工艺两项关键技术的指标,见表1。

激光铺放头方面,热量的输入比例为60/40,即 热量的60%输入到入料预浸带的下表面,热量的 40%输入到已铺放基体的上表面;压辊压力在100~

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2019年 第1期

200 N内,压辊压力过小,影响层间粘接强度,压力过 大,预浸带变形风险增大;入料预浸带与已铺放基体 的切点温度高于热塑性树脂熔融温度40℃;铺放速 度应>3 m/min,否则无法保证复合材料构件的生产 效率;激光的入射角度<20°,即激光与模具(或已铺 放基体)的夹角<20°。由于压辊的存在,入料预浸 带与已铺放基体之间存在一处阴影区域,激光无法 抵达该阴影区域,造成入料预浸带与已铺放基体之 间分布不均匀。该阴影区域的范围与激光的入射角 度有关,激光的入射角度越小,阴影面积越小。



图 9 激光原位成型法制备 CF/PEEK NOL 筒 Fig.9 The manufacture process of CF/PEEK NOL cylinder prepared by laser assisted in-situ consolidation

	表1	激光原位成型工艺两项关键技术的技术指标
Tab.1	Indexes of	two key technologies for laser assisted in-situ consolidation

激光辅助铺放头的技术指标					铺放级预浸带的技术指标					
热量输入 比例	压辊压 力/N	切点温度 /℃	铺放速度 /m·min ⁻¹	激光入射 角度/(°)	厚度波 动/%	宽度波动 /mm	孔隙 率/%	纤维-树脂 分布	表面富树脂 层厚度/μm	树脂质量 分数/%
60/40	100 <i>≤f</i> ≤ 200	高于树脂熔融 温度40	≥3	≤20	≤6	-0.1~0	≤1	除表面外 分布均匀	6	32~35

铺放级预浸带方面,预浸带包括两端在内的厚度波动<6%;预浸带宽度波动范围在-0.1~0 mm;预浸带的孔隙率<1%。以上三项指标的控制与最终复合材料构件孔隙率的控制有关。预浸带厚度的变化使得加压辊施力不均,从而造成最终复合材料构件中层间存在孔隙,预浸带宽度变化也会造成层间孔隙的形成,而预浸带中的孔隙(图10)最终以复合材料构件中的层间孔隙即分层缺陷形式存在。



图 10 T700/PEEK 预浸带横截面的微观形貌 Fig.10 Morphology of cross-section of T700/PEEK tapes

在原位成型过程中,层间孔隙很难完全消除,这 是受原位成型特点的限制。主要包括两个原因:首 先,是成型时间短造成的,填充层间孔隙需要孔隙侧 面高黏度纤维/树脂混合物的宏观流动,而预浸带在 原位成型过程中受热受压的时间为50~100 ms,高黏 度纤维/树脂混合物的宏观流动很难在这么短时间内 完成;其次,是原位成型工艺特有的结构,即加压辊, 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2019年 第1期 限制了孔隙的排除。在热压罐工艺中,制品被密封 在真空袋中,真空袋底部的分压器促进了制品中树 脂的达西流动,利于排出制品中的孔隙。但是,这种 孔隙排出机制并不适用于原位成型工艺,因为加压 辊直接处于加热区域的上方,阻碍了孔隙的排出。

此外,预浸带中树脂和纤维的分布情况也是衡量预浸带质量的重要技术指标。理想的铺放级预浸 带,其内部树脂和纤维分布均匀,表面有一层厚度均 匀的富树脂层。如果树脂和纤维分布不均,树脂富 集区会降低层间和层内剪切力的传递,而纤维富集 区无法有效承载面内载荷,最终造成热塑性复合材 料构件力学性能下降。铺放级预浸带表面一层薄而 均匀的富树脂层,有利于高速铺放条件下实现层间 良好的粘接,根据研究结果,认为理想的富树脂层厚 度为6 µm,尺寸与碳纤维单丝直径相当。

3 结语

热塑性树脂基复合材料原位成型是一种非热压 罐成型工艺,适合制备超大、超厚复合材料构件,而 且与纤维自动铺放技术相结合,智能化程度高,生产 效率高,在航空航天、石油化工等领域具有广阔的应 用前景。铺放级预浸料制备技术和加热铺放头的设 计制造技术是突破热塑性树脂基复合材料原位成型 工艺的关键。作为一项新型的成型技术,热塑性树 脂基复合材料原位成型工艺还有以下研究工作需要 进行。

(1)铺放工艺研究。在原位成型过程中,涉及到加热、冷却、紧密接触、熔融、铺放压力及残余应力等— 13 —

方面的问题,这些问题的处理和解决又涉及一系列的相关学科,如传热学、结晶动力学、热力学、布朗运动及扩散现象、牛顿流体力学。通过对上述学科涉及的相关铺放工艺开展研究,为铺放工艺参数的设定提供理论依据。

(2)建立预浸料的质量评价体系。原位成型工 艺的特性决定了预浸料的质量对最终复合材料构件 的质量起主导性作用,有必要建立系统的预浸料质 量评价体系。

(3)建立铺放工艺模型。铺放工艺模型主要涉 及加热和冷却两个过程。在加热过程中,从热量传 递方向考虑,可建立一维、二维或三维的热传递模 型,研究不同时刻、温度在纤维束中不同位置的分布 情况以及时间、温度、位置三者之间的关系。在冷却 过程中,主要考虑结晶动力学模型的建立,纤维增强 材料的加入,势必改变热塑性树脂的结晶行为,从而 影响复合材料的性能。将建立模型与实验结果相结 合来研究原位成型工艺,可以在较短时间内预测产 品的最终性能,得到较为合理的工艺参数,指导实际 生产。

(4)研发在线监测系统。由于热塑性树脂加热 熔融过程是可逆的,因此,通过在线监测系统监测到 原位成型过程中发现层间分层等缺陷,可以采用再 熔融固结的方法消除缺陷。研发在线监测系统的难 点在于:如何将在线检测系统集成到铺放头中,实现 对每一层铺放预浸料的固结质量监测。

参考文献

[1] SRIVASTAVA R B, UPRETI M C, AWASTHI M, et al. Biosusceptibility studies on carbon fibre composites for aerospace applications [J]. Indian Journal of Engineering & Materials Science, 2003, 10(2):143–147.

[2] DIEZ-PASCUAL A M, NAFFAKH M, MARCO C, et al. High-performance nanocomposites based on polyetherketones [J].Progress in Materials Science, 2012, 57(7):1106-1190.

[3] NG S J, MEILUNAS R J. A review of aligned discontinuous carbon fiber systems for composites forming [J]. SAMPE Journal, 2007, 43(6):17–20.

[4] COHEN D.Influence of filament winding parameters on composite vessel quality and strength [J]. Composites Part A, 1997,28(12):1035-1047.

[5] MIGLIARESI C, NICOLI F, ROSSI S Novel, et al.Novel uses of carbon composites for the fabrication of external fixators [J].Composites Science & Technology, 2004, 64(6): 873–883. [6] VAIDYA U K, CHAWA K K, THATTAIPARTHASARTHY K B, et al. The process and microstructure modeling of long-fiber thermoplastic composites[J].Jom., 2008, 60(4):43.

[7] PETER M. High performance thermoplastic [J]. Plastics Engineering, 2007(6):18-22.

[8] TIERNEY J, GILLESPIE J W. Modeling of In situ strength development for the thermoplastic composite tow placement process [J].Journal of Composite Materials, 2006, 40 (16):1487-1506.

[9] JENSEN B, KINNEY M, CANO R, et al. Materials for Heated Head Automated Thermoplastic Tape Placement: NASA Technical Reports [R / OL]. (2012–06–02) [2018–06–26]. https://ntrs. nasa. gov / archive / nasa / casi. ntrs. nasa. gov / 20120009354.pdf.

[10] LAMONTI M A, GRUBER M B, JENSEN B J.Optimal composite material for low cost fabrication of large composite aerospace structures using NASA resins or POSS nanoparticle modifications: NASA Technical Reports [R/OL]. (2006-01-01) [2018-06-26].https://ntrs.nasa.gov/search.jsp? R=20080013571

[11] LEON G F, HALL J C, KELLY J J, et al. Affordable thermoplastic processing of marine structures [J]. Composites Manufacturing, 1995(6):193-199.

[12] LAMONTIA M A. Heated head automated tape and ribbon placement and dry material forms development: report to the Boeing Company and NASA-LaRC[R].1999.

[13] Thermoplastic composites technology: A view from Europe[N/OL]. Composites World, 2015-06-01(2)[2018-06-26]. https://www.compositesworld.com/articles/thermoplasticcomposites-technology-a-view-from-europe.

[14] REGNIER G, Verdu J, NICODEAU C, et al. Modeling of the continuous welding of thermoplastic matrix composites [J]. Toro. Bravo.,2008(2):21–22.

[15] DUCROS D.Ariane 6 concepts under investigation.[EB/ OL].(2013-04-09)[2018-06-26].http://www.esa.int/spaceinimage/ Images/2013/04/Ariane_6_concepts_under_investigation.

[16] 张凤翻,李元珍,付瑛,等.制备预浸料的JFY-1静 电粉末预浸机及其制备工艺[J].航空制造工程,1995(9): 19-20.

[17] 唐邦铭.热塑性预浸带缠绕工艺参数及加热方式对成型质量及内应力的影响[J].复合材料学报,1999,16(2):21-28.

[18] 宋清华,肖军,文立伟,等.热塑性复合材料自动纤 维铺放装备技术[J].复合材料学报,2016,33(6):1214-1222.

[19] 咸梦蝶,闫宝瑞,信春玲,等.热塑性复合材料自动 铺放成型工艺[J].塑料,2017,46(5):66-80.