

OoA 成型 T800/607 复合材料制备及性能

周宇 樊孟金 尚呈元 凌辉 孙宏杰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用非等温 DSC 对非热压罐(OoA)成型环氧树脂基体 607 进行了固化动力学研究,确定了树脂的固化动力学方程。制备了 T800/607 热熔预浸料和复合材料单向板,并比较了热压罐和 OoA 成型工艺下 T800/607 复合材料的性能。结果表明:该类预浸料室温储存期大于 30 d,OoA 成型质量优异,复合材料孔隙率远低于 1%。OoA 成型复合材料的弯曲强度为 1 480 MPa,层剪强度为 96.7 MPa,与在热压罐条件下固化的复合材料性能相当。

关键词 复合材料,非热压罐成型,固化动力学,预浸料

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.013

Preparation and Properties of an Out-of-Autoclave T800/607 C/E Composite

ZHOU Yu FAN Mengjin SHANG Chengyuan LING Hui SUN Hongjie

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The cure kinetics of the epoxy resin 607 for an out-of-autoclave(OoA) composite was investigated by differential scanning calorimetry(DSC), and the cure kinetic formula of the resin was established. The prepreg with dry fiber regions remaining and the OoA composites were prepared. The quality and properties of the T800/607 composite were studied. The results indicated that the T800/607 prepreg owed a tack life at room temperature over 30 days and the void content of the OoA composite is far below 1%. The short beam shear strength and flexural strength of the OoA composite are 96.7 and 1480 MPa, respectively, which can be compared with the autoclave cured ones.

Key words Composite, Out of autoclave, Cure dynamics, Prepreg

0 引言

目前,我国航天航空用树脂基复合材料构件制造主要采用热压罐固化工艺,因存在成本高、效率低等缺点,成为阻碍复合材料在航天航空领域进一步扩大应用的主要因素^[1-2]。因此,非热压罐(OoA)成型成为复合材料领域的重点研究方向。其中预浸料-真空袋压(VBO)成型技术兼具手工铺贴和自动铺贴的工艺基础,使大型或超大型复合材料构件的低成本制造成为可能^[3]。

国外经过 20 年的技术储备和发展,真空压力固化复合材料的孔隙率与性能等都达到了与热压罐产品相当的水平,并陆续推出了 MTM44-1 等适合非热压罐成型的树脂体系并在航空航天领域中得到验证和应用,如 ACG 公司的 MTM45-1 已经应用于“白骑

士-2”机翼和 ACCA 货运飞机机身等主承力结构的制造^[4]。Cytec 的 Cycom 5320-1 已经应用于 $\Phi 5.5$ m 大型复合材料低温贮箱的制造^[5]。我国在这方面研究起步较晚,北京航空材料研究院开发了高韧性复合材料体系,其力学性能和耐温等级相比于国外复合材料体系仍有差距^[6-7]。

树脂的固化反应动力学研究能帮助确定其固化工艺、为成型工艺优化和产品质量提升提供重要参考^[8]。本文研制了适合真空袋压力成型的环氧树脂 607,并对其进行了固化动力学研究,制备了 T800/607 热熔预浸料,并考察了其室温储存期和真空压力固化成型复合材料的成型质量和基本性能。

1 试验

1.1 材料

收稿日期:2016-09-09;修回日期:2017-02-08

第一作者简介:周宇,1987 年出生,博士研究生,主要从事树脂基结构复合材料研究。E-mail:zhouyu364@163.com

碳纤维 T800H-12K, 日本东丽公司; 真空成型树脂 607 及 T800/607 热熔预浸料, 均为自制。

1.2 试样制备

1.2.1 预浸料制备

先将树脂涂制成厚度均匀的树脂膜, 后将已收卷的树脂膜经过多道热辊压延后浸渍到纤维中, 其含浸程度由浸渍温度和平压辊间隙共同调控。

1.2.2 复合材料单向板制备

预浸料包覆好后, 分别在热压罐和烘箱中固化成型, 包覆方式见图 1。采用如下固化工艺: 室温抽空并保持, 升温至 180℃, 并保温 4 h。降温至 60℃ 以下取出。

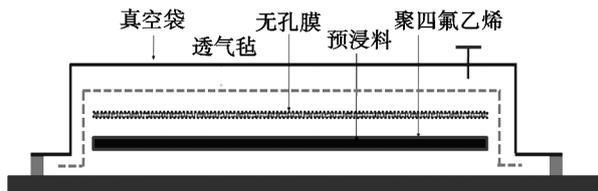


图 1 复合材料固化组装示意图

Fig.1 Scheme of vacuum bag arrangement for cure

1.3 分析与测试

1.3.1 树脂固化动力学研究

采用 Mettler Toledo DSC 1 型差示扫描量热仪对 607 树脂进行非等温测试, 得到不同升温速率 (5、10、15 和 20℃/min) 下树脂的反应曲线和固化反应热。所有测试均在 N₂ 氛围下进行。

1.3.2 预浸料储存期与浸润状态

通过 DSC 低温区 T_g、反应峰值温度和反应热对预浸料室温储存期进行考察; 通过 FEI SIRION 200 扫描电子显微镜 (SEM) 对预浸料含浸状态进行表征。

1.3.3 复合材料孔隙率与力学性能

通过超声和金相显微镜对复合材料孔隙率进行表征。超声扫描采用 5 MHz 聚焦探头, 基准 20%, 水距 300 mm; 孔隙率通过 LEICA MEF4M 金相显微镜确定, 测试参照 GB/T 3365—2008 进行。力学性能测试在 Instron 材料试验机上进行, 拉伸、压缩、弯曲和层剪性能测试分别参照 GB/T 3354—1982/1992、GB/T 3856—2005、GB/T 3356—1999 和 JC/T 773—2010 进行。

2 结果与讨论

2.1 固化动力学研究

采用不同升温速率的非等温 DSC 法研究树脂的固化动力学, 不同升温速率下树脂的 DSC 图见图 2。不难看出随着升温速率的提高, 峰形逐渐向高温区移动, 相应地, 反应峰峰值温度 T_p 相应增加。对于动态固化反应, 可用 Kissinger 方法求得动态固化反应活

化能 E_a 和指前因子 A。

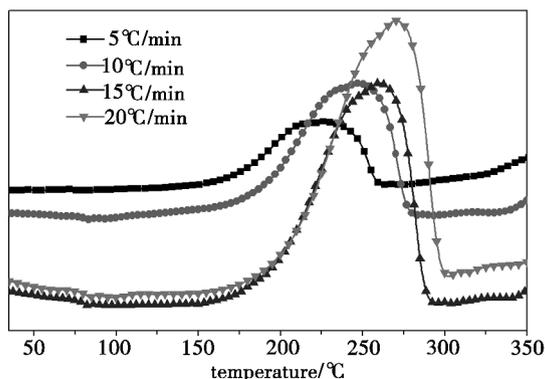


图 2 真空成型树脂体系 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of the VBO resin

由 Kissinger 方程:

$$\ln \left[\frac{\Phi}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, Φ 为升温速率, E_a 为反应活化能, A 为频率因子, R 为气体常数。

在 Kissinger 方程中, 以 $-\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图 (图 3), 采用最小二乘法进行线性拟合, 线性回归系数为 0.999 8, 得到直线斜率 $-E_a/R$ 为 -7 542.9, 截距 $\ln(AR/E_a)$ 为 4.287, 由此即可计算出该树脂的表观反应活化能 E_a = 62.7 kJ/mol, 指前因子 A = 914 9 s⁻¹, 与国际上非热压罐预浸料 Cycom 5320 的相关数值接近^[9]。

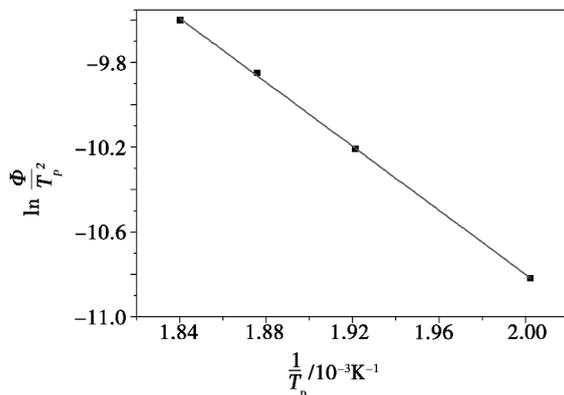


图 3 $\ln(\Phi/T_p^2)/T_p^2 - 1/T_p$ 关系图

Fig.3 $\ln(\Phi/T_p^2)/T_p^2 - 1/T_p$ curves

而固化反应的反应级数可由 Crane 方程求得:

$$\frac{d \ln \Phi}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (2)$$

以 $-\ln \Phi$ 对 $1/T_p$ 作图 (图 4) 并进行线性拟合, 线性回归系数为 0.999 9, 可知 $-E_a/(nR)$ 为 8 583.07, 易求得反应级数 $n = 0.878 8$, 接近一级反应。

将求得的动力学参数和反应活化能带入方程 $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n$, 即可求得 607 树脂体系的固化反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 9149 \exp(-62.7/RT) (1-\alpha)^{0.8788} \quad (3)$$

采用热分析数据对上述固化动力学方程进行验证,如图5所示,方程计算曲线(圆)与试验曲线(方框)吻合较好,说明607树脂的固化行为能够通过该方程较好地描述和预测。

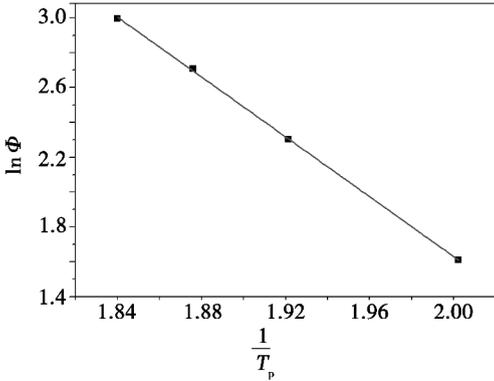


图4 $\ln\Phi-1/T_p$ 关系图

Fig.4 $\ln\Phi-1/T_p$ curves

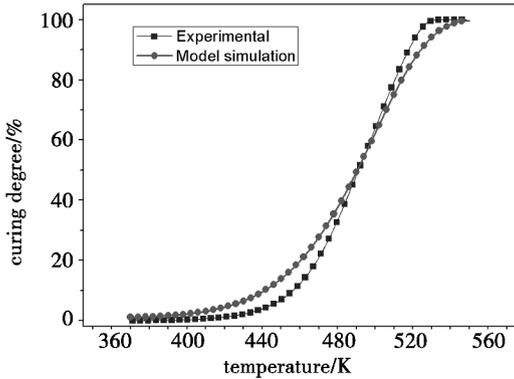
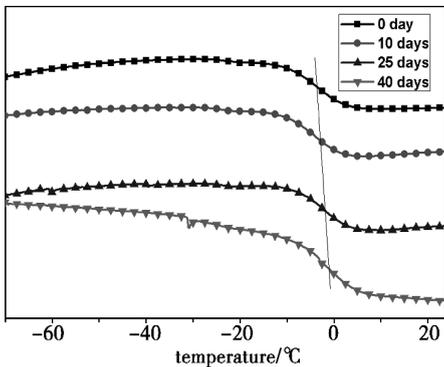


图5 固化度-温度计算模拟与试验曲线

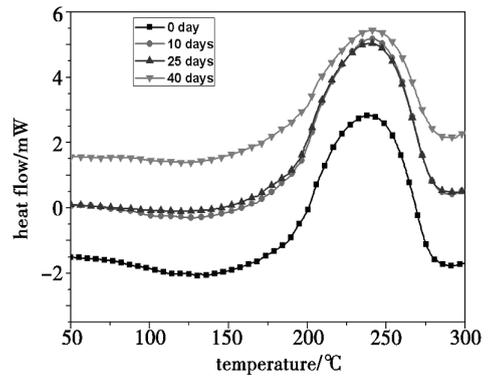
Fig.5 Simulation and experimental curing degree-temperature curves

2.2 预浸料储存期评价

OoA 预浸料突破了热压罐尺寸限制,适合大型和超大型结构件的制造,这对预浸料的室温储存期提出了更高的要求,本文通过预浸料室温储存期间 DSC 实验的低温区 T_g 、固化反应峰值温度和反应热对其室温储存期进行了考察(图6),相关数据见表1。



(a) 低温区



(b) 高温区

图6 T800/607 预浸料室温储存 DSC 曲线(10°C/min)

Fig.6 DSC curves of the T800/607 prepreg stored at room temperature

不难发现,随着储存时间延长,体系低温区的玻璃化转变温度和固化放热峰峰值温度向高温方向少量移动,反应热焓值稍微降低。40 d 后,低温区 T_g 仅增加 2°C 左右,且都在 0°C 附近,铺覆工艺良好。从反应热焓的比值可以计算出在室温储存第 40 d 时,体系的反应程度小,仅为 6%。以上结果表明,T800/607 预浸料体系具备较长的室温储存期。

表1 T800/607 预浸料室温储存 DSC 数据

Tab.1 DSC data of the T800/607 prepreg stored at room temperature

时间/d	低温 $T_g/^\circ\text{C}$	峰值温度/ $^\circ\text{C}$	反应热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
0	-3.4	238.6	263
10	-3.0	239.5	259
25	-1.9	240.6	252
40	-1.1	241.9	247

2.3 预浸料含浸状态表征

OoA 成型工艺中,孔隙和挥发分只能通过逸出的方式排出,预浸料铺层中的孔隙和挥发分的处理是该工艺的主要难点。Thorfinnson^[10] 和 Biermann^[11] 认为半浸润的预浸料将干纤维作为排出气体的通道,能够有效提高气体渗透性。因此在预浸料制备过程中,通过调节浸渍温度和平压辊间隙来调控其含浸程度,所制备预浸料的 SEM 图见图7。

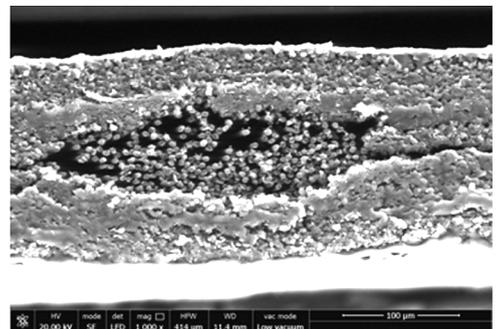


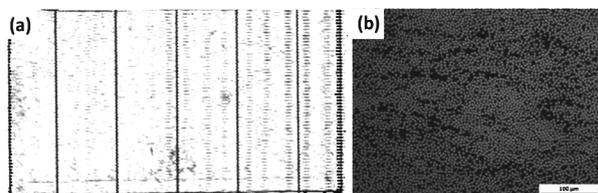
图7 部分浸润的 T800/607 预浸料 SEM 图

Fig.7 SEM micrograph of the partially impregnated T800/607 prepreg

目前,国际主要的非热压罐成型预浸料多数采用了树脂半浸润的形式^[12]。

2.4 OoA 复合材料的孔隙率

能否在真空压力下控制制件孔隙率,并使其性能达到热压罐固化层压板的性能,成为评价 OoA 预浸料及其成型工艺优劣的标准。为此,在真空压力下制备了 1.0、2.0、3.0、4.5 和 6.0 mm 五种不同厚度的单向板,采用超声 C 扫描技术对所有制备的 T800/607 层合板进行了无损检测,结果表明不同厚度板材成型质量良好,均未检测到分层、疏松和气泡等缺陷,图 8(a)为 6 mm 厚板材的超声 C 扫描图。在金相试样的微观结构检测过程中,也没有观察到明显的孔隙等缺陷,孔隙率远远小于 1%,6 mm 厚板材的金相照片见图 8(b)。上述结果表明 T800/607 预浸料具有良好的成型质量。



(a) 超声 C 扫描图 (b) 金相显微照片

图 8 6 mm 厚单向板的超声 C 扫描图及金相显微照片

Fig.8 Ultrasonic C-scan picture and the micrograph of the VBO composite with thickness of 6 mm

2.5 复合材料的力学性能

对比了 T800/607 预浸料的热压罐和 OoA 成型的复合材料力学性能,结果如表 2 所示。OoA 复合材料的 0° 弯曲强度为 1 480 MPa,层剪强度为 96.7 MPa,而采用热压罐成型的复合材料两项性能分别为 1 490 和 92.4 MPa,不难看出,两者成型条件下复合材料性能相当,这也得益于 OoA 复合材料极低的孔隙率。上述结果表明 T800/607 适合非热压罐成型。

表 2 热压罐和 OoA 成型 T800/607 层板的力学性能

Tab.2 Properties of the T800/607 laminate under the autoclave and OoA process

成型工艺	0° 弯曲强度/MPa	0° 弯曲模量/GPa	层剪强度/MPa	孔隙率/%
热压罐	1490	146	92.4	≤1%
OoA	1480	144	96.7	≤1%

3 结论

(1)通过非等温 DSC 方法确定了 607 树脂的固化动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 9149(1 - \alpha)^{0.8788} \exp(-62.7/RT)$$

计算模拟曲线与试验曲线吻合良好。

(2)制备了预留干纤维的 T800/607 预浸料,并考察了其室温储存期。T800/607 预浸料的室温放置 40 d 后,反应程度仅为 6%,利于大型结构件的制造。

(3)T800/607 是一种适合非热压罐成型的预浸料,OoA 复合材料孔隙率≤1%。性能方面,OoA 成型层板的 0° 弯曲强度为 1 480 MPa,层剪强度为 96.7 MPa,与热压罐固化的复合材料性能相当。

参考文献

- [1] 梁栋,蒋云峰,熊志建,等.树脂基复合材料关键制造技术的研究进展与制约因素分析[J].材料导报 A:综述篇,2011,25(4):5-23.
- [2] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英.先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J].中国材料进展,2009,28(6):2-12.
- [3] ACKSON K, CRABTREE M. Autoclave quality composites tooling for composite from vacuum bag only processing[A]. 47th SAMPE international symposium [C]. Long Beach: Destech Publications Inc., 2002:800-807.
- [4] 刘代军,陈亚莉.美国先进复合材料货运飞机研究进展[J].航空制造技术,2010(7):68-71.
- [5] http://www.nasa.gov/offices/oct/home/comp_cryo-tank.html
- [6] 张宝艳,陈祥宝,周正刚.消泡剂对真空压力成型复合材料质量与性能的影响[J].材料工程,2007(12):3-7.
- [7] 周正刚,张宝艳.真空袋成型复合材料体系固化动力学及性能研究[J].纤维复合材料,2009(2):9-12.
- [8] ROU D, CACAVAL C N, MUSTATĂ F, et al. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data[J]. Thermochim. Acta, 2002, 383(1):119-127.
- [9] JAMES K, KEVIN H, GORAN F, et al. Thermal models for MTM45-1 and cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins [J]. Journal of Composite Materials, 2012, 47(3):341-352.
- [10] CENTEA T, GRUNENFELDER L K, NUTT S R. A review of out-of-autoclave prepregs - Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations [J]. Composites: Part A, 2015, 70:132-154.
- [11] THORFINNSON B, BIERMANN T F. Degree of impregnation of prepregs-effect on porosity [C]//32nd International SAMPE Symposium, 1987.
- [12] GRUNENFELDER L K, NUTT S R. Air removal in VBO prepreg laminates: effects of breathe-out distance and direction [C]. Proc. 43rd Int. SAMPE Tech. Conf. Fort Worth, TX: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2011.