

# 复合材料辐射固化技术与传统工艺的结合\*

包建文 陈祥宝

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100095)

**文 摘** 综述了辐射固化与复合材料手工铺叠、树脂传递模塑成型(RTM)、缠绕、拉挤和自动铺带等工艺技术的结合及其特点等,并阐述了其优越性。

**关键词** 辐射固化,电子束,紫外光,树脂基复合材料

## Combination of Radiation Curing with Traditional Processing of Composites

Bao Jianwen Chen Xiangbao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095)

**Abstract** Radiation curing (EB/UV) of resin matrix composites is a novel technology with low cost and no pollution. In order to extend its advantages, this technology has to be combined with traditional fabricating technologies, such as hand lay-up, RTM, filament winding, pultrusion, automated tape placement, and so on.

**Key words** Radiation curing, Electron beam, Ultraviolet, Resin matrix composites

树脂基复合材料的辐射固化(主要是电子束和紫外线固化)成型技术是在复合材料低成本化和无公害化的背景下发展起来的一种新的复合材料成型工艺,与热固化成型技术相比较,它具有许多独特的优点:可以实现室温或者低温固化,利于制件的尺寸控制,并减小了固化复合材料的残余应力;固化速度快,成型周期短;适于制造大型复合材料制件;可选择区域固化;减小了对环境和人体的危害;固化工艺便于实现连续化操作;改善了材料的工艺操作性<sup>[1,2]</sup>。

从某种意义上讲,复合材料的辐射固化并不能成为一种独立的成型工艺技术,它必须与传统的手工铺叠、树脂传递模塑(RTM)、缠绕、拉挤、自动铺带技术以及玻璃钢的手糊工艺等结合起来,才能成为一类完整的工艺方法,才能充分发挥辐射固化技术的各种优势。

### 1 辐射固化与手工铺叠工艺结合

当前,虽然自动铺叠技术已经发展起来,但手工铺叠技术仍然大量应用于试验层板的制备、典型件制造、小批量制件以及具有复杂形面制件的生产。手工铺叠技术既适用于织物预浸料,也适用于单向预浸带。

对于电子束固化成型技术,由于该技术还处于研究开发阶段。因此,该类材料的基本性能的研究及其典型件的制造基本采用手工铺叠方法。手工铺叠工艺必须先制备预浸料,制备预浸料的方法可分为湿法和干法。一般情况下,湿法预浸料中都含有一定量的尚未挥发完全的溶剂等挥发份,而且在固化成型过程中的固化温度较低、压力很小(抽真空),因此这些挥发份也很难在成型过程中除尽,这必将在复合材料中形成大量的空隙,从而影响复合材料的性能。然而,采用干法(热熔)工艺制备的预浸料

收稿日期:2000-07-24

\*国家自然科学基金资助项目 59 833 110

包建文,1969年出生,硕士,主要从事电子束及紫外线固化复合材料的研究工作

不含溶剂类的挥发份,成型的复合材料的空隙率低,性能更稳定。同时,电子束固化树脂在一定温度以下对热极不敏感,尤其适合于采用热熔预浸工艺。由于在电子束固化过程中的加压和加热都比较困难,树脂在固化过程中难以流动并且不容易将树脂中的挥发份排除。因此,在电子束固化前通常需要将铺叠好的预浸料在一定温度下进行预成型,以使预浸料中的树脂充分浸润纤维并排除挥发份。预成型的方法可以采用真空袋加热预压成型,必要时也可采用压机或热压罐等预压成型。北京航空材料研究院研制的 EB99—1 电子束固化环氧树脂既适合于湿法预浸,也适合于热熔预浸。在热熔预浸工艺中,EB99—1 树脂的热熔成膜性好,并能很好地浸润纤维,表现了良好的热熔预浸工艺性。EB99—1 复合材料的性能达到了国外同类材料的水平。采用 EB99—1/T700 复合材料制备了中机身下壁板口盖(手工铺叠、电子束固化成型、电子束固化粘接)典型件。机身下壁板口盖的设计从整体上看是一个非对称结构,因此,采用热固化工艺成型的该制件会发生严重的翘曲,翘曲面的弦高大于 5 mm,而采用电子束固化的该口盖基本无翘曲现象发生,这充分显示了电子束固化复合材料的固化收缩率低、残余应力小、尺寸稳定性好等优点。

## 2 辐射固化与树脂传递模塑(RTM)工艺结合

复合材料辐射固化技术和树脂传递模塑(RTM)都属于复合材料低成本制造技术,若将两种技术结合起来,将进一步提高复合材料的生产效率,降低其成本。热固化 RTM 树脂一般为双组分树脂,这类树脂在室温下的贮存期较短,尤其是在注射条件下,其适用期更短,在工艺过程中树脂即会发生固化反应,这将严重影响树脂在增强材料中的流动,甚至造成充模不完全,导致制件报废。而电子束固化树脂完全能克服上述问题。因为辐射固化树脂在一定温度下的贮存期(或工艺适用期)为无限长(在无紫外线和太阳光直射条件下),因此可以将辐射固化树脂根据制件充模要求注射树脂,以保证树脂充分地浸润增强材料,从而将大大提高制件的成品率。

与辐射固化相结合的 RTM 工艺既包括普通 RTM 工艺,也包括真空辅助 RTM(VARTM)工艺。尤其是 VARTM 工艺,其成本更低,它可以是闭模注射也可以是半模注射(另一半模具用柔性真空袋来代

替),图 1 是 VARTM 的组合示意图<sup>[3]</sup>。半模注射的 VARTM 更适合于辐射固化工艺,因为它消除了上模对辐射源的吸收,使辐射固化可以成型更厚、更复杂的制件。和热固化 RTM 工艺一样,辐射固化 RTM 工艺也可以和三维编织等技术结合起来,以进一步提高复合材料的性能<sup>[4]</sup>。美国国防高级研究计划局“经济适用”树脂基复合材料计划分别采用电子束固化 VARTM 和 RTM 技术成型机身框架演示件<sup>[5~7]</sup>,显示了应用该技术制造复合材料承力构件的众多优势。在应用 EB—VARTM 工艺成型三维编织十字加强筋和曲面板的积成演示件中采用低成本模具材料,使其模具总成本仅为 \$ 150 左右,而应用热固化 RTM 制造相同结构的制件的模具费用可达 \$ 10 000 ~ 15 000。同时,这些演示件同样显示了制件的应力小、尺寸精度高等优点。

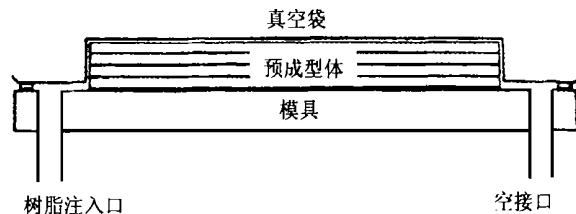


图 1 VARTM 组合示意图

Fig. 1 Schematic of VARTM Processing

辐射固化与 RTM 的结合,不仅限于与电子束的结合,RTM 工艺也可以和紫外线(UV)及太阳光(实际上利用阳光中紫外线)辐射结合<sup>[3]</sup>。但是,由于紫外线的穿透能力有限,因此要求制件及模具均为透明。UV 固化只适合于透明增强材料与透明树脂的复合材料,如玻璃纤维复合材料。由于其穿透能力的限制,UV 固化更适合于与 VARTM 结合。美国海军采用 UV—VARTM 成型了尺寸为 8 m × 6 m × 3 m、10 t 的大型船舱。

## 3 辐射固化与缠绕工艺结合

和 RTM 工艺一样,由于辐射固化树脂对热不敏感,因此它应用于缠绕成型工艺时,树脂粘度可以通过温度在很大范围内调节,以满足缠绕工艺对树脂粘度的要求。即使是在室温下粘度很大甚至呈固体状的树脂,也可以通过升高温度降低粘度,而不影响树脂的工艺适用期,从而避免使用溶剂降低树脂粘

度,这有利于提高复合材料的性能,也有利于降低成本和保护环境。同时采用电子束固化缠绕复合材料没有高温高压的工艺要求,因此其缠绕芯模可以使用泡沫塑料、石蜡、木材等低成本模具材料<sup>[8]</sup>。

实际上,最早得到应用的辐射固化复合材料制件就是法国人利用电子束固化缠绕固体火箭发动机壳体<sup>[9,10]</sup>。1987年法国Aerospatiale公司先后试验了两种直径分别为450 mm和1 150 mm的火箭发动机壳体。1 150 mm直径的发动机壳体相当于战略导弹二级发动机的尺寸,所用增强纤维为IM6碳纤维,树脂为丙烯酸酯环氧,壳体复合材料重41.8 kg,水压试验爆破压力为16.7 MPa。壳体环向应力4 100 MPa,特征系数46 km,而同样材料、同样尺寸的热固化参比壳体的值分别为3 700 MPa和41 km,可见电子束固化复合材料壳体的综合性能优于热固化复合材料。近两年,美国有关部门也研究了电子束固化缠绕复合材料(阳离子环氧树脂)在战术导弹火箭发动机壳体上的应用,并得出了与法国人相似的结论。北京航空材料研究院也探索研究了电子束固化缠绕成型回转壳体典型件。实验研究表明,北京航空材料研究院研制的电子束固化缠绕树脂的成型工艺性好,制件表面质量高,空隙率低。

为了解决电子束固化设备投资较高、电子束对材料的穿透能力有限等问题,并实现电子束固化与缠绕同步进行,意大利Proel公司开发了一种电子束固化的纤维缠绕复合材料的制造方法<sup>[11,12]</sup>,这种方法被称为“分层电子束固化”,它采用小于500 keV的低能电子束固化厚的复合材料制件。其基本原理是电子束辐射与纤维缠绕同步进行,在缠绕第二层时,第一层已固化或预固化。这种方法不但使复合材料的厚度不受限制,而且采用低能电子加速器,使设备和基建投资大大减小,进一步减小了复合材料的制造成本。图2是这种低能量电子束固化纤维缠绕壳体的工艺布置图。

同样,UV固化也可以用于纤维缠绕成型,但其增强材料必须是玻璃纤维等透明材料。针对缠绕玻璃钢复合材料,UV固化更容易实现固化与缠绕同步进行,更利于降低其成本。当然,也可以将缠绕后的制件置于阳光下“晒”(辐射)固化。

另外,如果缠绕与电子束固化不在同一地方实施,为了防止制件上的树脂在运输和存放过程中流

动,在纤维(碳纤维等不透明增强材料)缠绕完成后用紫外辐射制件,使其形成一层固化保护层<sup>[8]</sup>。

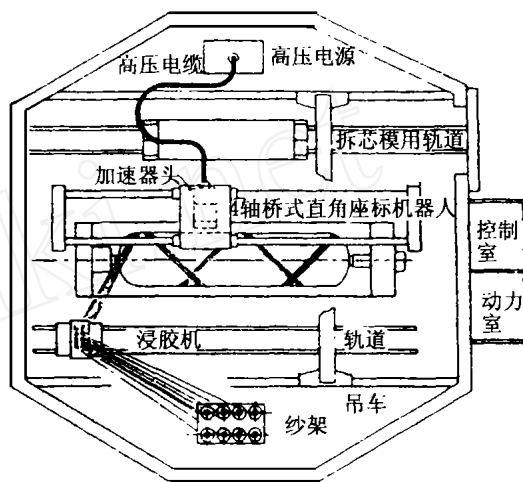


图2 低能量电子束固化纤维缠绕的工艺布置图

Fig. 2 Layout of low energy EB curing technology with filament winding unit for lager composites production

#### 4 辐射固化与拉挤工艺结合

复合材料拉挤成型技术也是制造高纤维体积分数、高性能低成本复合材料的一种重要方法。将辐射固化(EB/UV)与拉挤技术结合具有以下优势<sup>[13]</sup>:可以进一步缩短模具长度和降低模具成本,模具的缩短可以减小系统的拉力,使拉力系统简化;由于辐射技术的固化温度低,因此这种工艺方法可以减小复合材料制件的热应力裂纹,这尤其适合于拉挤成型厚截面制件;可以实现更高的拉挤速度,提高生产效率,降低成本。

在辐射固化拉挤工艺中,电子束固化的固化速度更快,穿透能力更强,而且模具材料的选择范围更宽,可以穿透对UV不透明的碳纤维复合材料。但是,EB固化中需要比UV固化复杂得多的屏蔽防护系统。因此,要真正实现EB固化拉挤技术还有一定的困难。因此,辐射拉挤的研究主要是UV固化。UV固化拉挤系统与传统的热固化拉挤系统有很大的区别,尤其是它的模具系统。UV固化拉挤系统的模具要求其上部或上下两部分均对UV透明。研究表明,最实用的UV拉挤工艺的透明模具材料是石英玻璃<sup>[13]</sup>(如图3)。模具透明窗口的长度取决于树脂体系固化速度。UV拉挤工艺的拉挤速度主

要由所使用的树脂体系、光引发体系、玻璃纤维增强材料的结构、复合材料制件的厚度和紫外灯的功率等因素决定。另一种辐射固化拉挤工艺的固化过程不是在模具内完成,而是在模具外完成<sup>[14]</sup>。这种方法的模具系统更为简单,模腔更短,而且不需要采用透明材料制作模具。模具系统的简化也导致拉力系统的简化,在这种工艺中基本不需要复杂的拉力系统,其拉力系统可以用一个机械手代替。由于模具和拉力系统的充分简化,使整套设备可以轻易搬动而变成了一套便携式的设备。而且由于固化发生在模具之外,因此可以将制品加工成各种三维不规则形状。

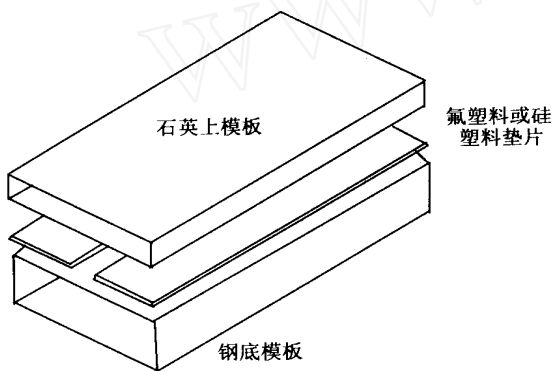


图3 UV固化拉挤工艺模具结构示意图  
Fig.3 UV curing pultrusion tool schematic

### 5 辐射固化与自动铺带技术结合<sup>[15,16]</sup>

自动铺带技术是一种高效率、高精度的成型方法,它具有劳动力成本低、预浸料使用效率高、铺放的制件坯件质量好、纤维取向精度高等特点,它特别适合于制造大型、复杂型面制件。在复合材料制件的生产达到一定的批量以后,采用自动铺带技术将大大降低复合材料的制造成本。将自动铺带技术与辐射固化技术结合将进一步降低复合材料的成本。由于铺带压辊对铺好的预浸料可以施加一个合适、均匀的压力,使铺出的坯料规整、密实、并能驱赶出夹在层间的气泡,因此可以实施铺放与电子束的原位固化。自动铺放原位电子束固化工艺中,由于电子束只需穿透刚刚铺放的几层而不需穿透整个制件,因此它只需采用低能量的电子加速器(约300 keV),这既减少了加速器本身的成本,也减少了建造加速器屏蔽室的开支。图4是自动铺放原位电子束

固化工艺的原理图。研究表明,采用原位电子束固化技术固化的复合材料基本达到了一次固化成型的复合材料的性能。据报道,NASA资助的“原位电子束固化自动铺带工艺”项目已采用该技术制造了一个C-17飞机的水平安定面,并对其进行了经济技术分析。

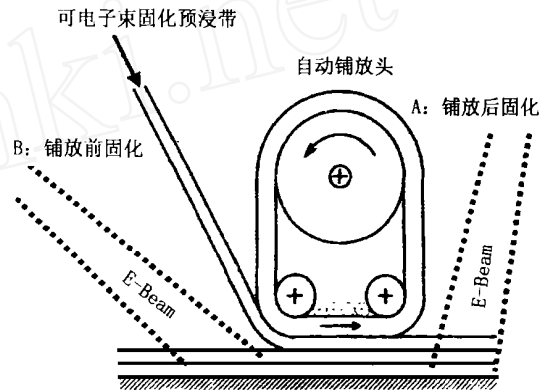


图4 自动铺放原位电子束固化工艺原理图  
Fig.4 Combining automated tape placement with EB curing

### 6 其他

辐射固化工艺还可以充分利用这类基体树脂的室温贮存期长等优点,将辐射固化与手糊、喷射等玻璃纤维复合材料成型工艺结合起来,这样既能提高玻璃纤维复合材料的性能,又能有效地降低成本和保护环境。例如,将手糊玻璃钢直接在紫外光或者太阳光下辐射固化。北京航空材料研究院研制了一种在自然太阳光下10 min~30 min(太阳光的强弱决定固化时间的长短)固化的树脂,其固化树脂的玻璃化温度在100以上,如果固化时间延长,其玻璃化温度还会上升。

#### 参考文献

- 1 Godman D L et al. Advanced electron beam curing systems and recent composite armored vehicle results. In:42nd International SAMPE Symposium, 1997:515
- 2 包建文,陈祥宝. 电子束固化复合材料进展. 高分子通报,2000;(2):69
- 3 Livesay M A. UV-VARIM fabrication of low cost composite structures. In:44th International SAMPE Symposium, 1999:1338
- 4 Roylance M E et al. Affordable composite structures via electron beam(E beam) curing. In:43rd International SAMPE Symposium, 2000年 第5期

posium, 1998:1 660

5 Vastava R B et al. An assessment of E-beam technology for aircraft application. In: 43rd International SAMPE Symposium, 1998:1 681

6 Veitch L C et al. An assessment of the DARPA affordable polymer matrix composite program. In: 29th international SAMPE Technical Conference, 1997:220

7 Frances Abrams. An analysis of E-beam potential in aerospace composite manufacturing. In: 42nd International SAMPE Symposium, 1997:548

8 Richard Foedinger et al. Electron beam curing of filament wound composite pressure vessels. In: 44th International SAMPE Symposium, 1999:248

9 Saunders C B et al. Electron-beam curing of filament-wound carbon fiber composites. In: 36th international SAMPE Symposium, 1991:546

10 林德春,张德雄. 固体火箭发动机复合材料壳体的电子束固化. 见:全国第十届复合材料学术会议论文集,

1998:190

11 Gauser T et al. Electron-beam curing of thick thermoset composite matrices. Polymer, 1999;40:5 297

12 Gausti F et al. Pressure vessels: a possible application of low energy E-beam curing. In: 44th International SAMPE Symposium, 1999:1 345

13 Fanucci J P et al. Production and repair of pultruded composite sandwich panels using UV- and E-beam cured resins. In: 44th International SAMPE Symposium, 1999:619

14 University of Warwick. Corners and Curves: New Opportunities for Pultrusion Reinforced plastics, March 2000:54

15 Godman D L et al. Automated tape placement with in-situ electron beam cure. In: 44th International SAMPE Symposium, 1999:269

16 Yen A et al. E-beam curing for in-situ automated tape placement. In: 30th International SAMPE Technical Conference, 1999:149

---

(上接第 14 页)

6 Woodward Raymond L. A simple one-dimension approach to modeling ceramic composite armor defeat. Int. J. Impact Engng, 1990;19(4):455~474

7 唐国宏. 碳化硼基多相超硬材料系统研究. 北京航空航天大学博士学位论文, 1993

8 汪庆荣. 现代军用高技术. 军事出版社, 1993:151~168

9 曾汉民. 高技术新材料要览. 中国科学技术出版社, 1993:236~580

10 王宏志,高濂,郭景坤. SiC 颗粒尺寸对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC

纳米复合陶瓷的影响. 无机材料学报, 1999;14(4):679~683

11 顾培芷,张伟儒,李勇等. 采用有机先驱体制备 SiN/SiC 纳米复相陶瓷. 硅酸盐学报, 1999;23(3):266~271

12 高濂,王宏志,洪金生. 放电等离子超快速烧结 SiC - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复相陶瓷. 无机材料学报, 1999;14(1):55~59

13 Martin Sternizke. Review: Structural ceramic nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society, 1997; 17:1 061~1 082

14 王昕,孙康宁,尹衍升等. 纳米复合陶瓷材料研究进展. 复合材料学报, 1999;16(1):105~109