

碳纤维复合材料性能研究及应用

乌云其其格 张连鸿 廖子龙

(北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要 研究了 3233 环氧树脂 (EP) 和 3233 EP/碳纤维 (CF) 布复合材料层压板的性能。结果表明,3233 EP 是一种粘度较高的 130℃ 固化树脂体系。3233 EP/CF 布复合材料层压板的力学性能和耐热性能较好,蜂窝夹层板的滚筒剥离强度高。3233 EP 具有韧性且与 CF 之间的粘接情况良好。

关键词 环氧树脂 碳纤维布 复合材料

环氧树脂 (EP) /碳纤维 (CF) 复合材料具有比强度、比模量高,密度小,结构尺寸稳定,耐热、耐低温及材料性能可设计等优点,其既可以作为结构材料承载又可以作为功能材料发挥作用,已经成为航空航天领域的首选材料。

在航空领域,CF 复合材料应用于无人机、直升机主结构、次结构件和特殊部位的特种功能部件。国外将 EP/CF 和双马来酰亚胺 (BMI) /CF 复合材料应用在战斗机和直升机的机身、主翼、垂尾翼、平尾翼及蒙皮等部位,起到了明显的减重作用,大大提高了抗疲劳、耐腐蚀等性能。在民用航空领域,飞机机体结构中大量使用 CF 复合材料。这些部件包括减速板、垂直和水平稳定器 (用作油箱)、襟翼扰流板、起落架舱门、整流罩、垂尾翼盒、方向舵、升降舵、上层客舱地板梁、后密封隔框、后压力舱、后机身、水平尾翼和副翼等。

CF 复合材料在航天领域也发挥着不可替代的作用。高模量 CF 质轻,刚性、尺寸稳定性和导热性好,因此很早就应用于人造卫星结构体及主体结构承力件、太阳能电池板、天线、导弹弹头、弹体、箭体和发动机壳体的结构部件上。CF 复合材料也被用于航天飞机舱门、机械臂和压力容器等。CF 复合材料所用的树脂基体有 EP、聚酰亚胺、BMI 和酚醛树脂等。其中 EP 牌号多,用途广,是当前 CF 复合材料所用基体树脂的主体^[1-2]。

笔者采用 3233 EP 浸渍 CF 布,并利用其制备复合材料层压板,对其性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

3233 EP/CF 布预浸料:符合北京航空材料研究院企标 Q/WZ 3014-2005 要求,自制。

1.2 仪器、设备

48"热熔预浸机、48"溶液法预浸机:自制;

热分析仪:Perking-Elmer 型,美国 PE 公司;

旋转粘度仪:DV-I 型,美国 Brookfield 公司;

动态机械热分析 (DMTA) 仪:PL-III 型,美国流变科学公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-5600 型,日本电子株式会社。

1.3 预浸料、层压板试样及夹层板的制备

(1) 预浸料的制备

3233 EP 体系既适合湿法预浸工艺又适用于热熔法预浸工艺。笔者用热熔二步法预浸工艺制备预浸料:第一步采用胶膜机制备热熔胶膜;第二步采用预浸机使胶膜浸渍纤维或织物。

(2) 层压板的制备

按层压板铺层要求裁剪预浸料,按 GB/T 4550-2005 要求单向铺层,铺层层数为 7 层,热压罐法成型。固化成型工艺:室温抽真空,真空度不小于 0.098 MPa,加压,压力为 0.2 ~0.25 MPa。以 1 ~3℃/min 升温速率升温至 125 ~135℃,保温 95 ~110 min。保压冷却至 70℃ 以下出罐,制得厚度为 (2 ±0.1) mm 的层压板,按标准要求裁切试样。

(3) 夹层板的制备

选用 16 mm 厚 NA-G5 铝蜂窝芯材。上下面板对称 ±45° 铺层,每面 2 层。布的经向与试件最大尺寸及蜂窝芯材的 L 方向平行,纬纱面与蜂窝芯材接触。组装真空袋并将其放入烘箱内,边抽真空边升温至 (125 ±5)℃,真空度为 0.08 ~0.1 MPa,在 (125 ±5)℃ 下保温 90 min,自然冷却至 60℃ 以下取出,制得夹层板。

1.4 性能测试

预浸料单位面积质量和树脂含量按 JC/T 780-1987 测试;

预浸料挥发物含量按 JC/T 776 - 1985 测试;
拉伸性能按 ASTM D 3039 - 08 测试;
压缩性能按 ASTM D 6641 - 09 测试;
面内剪切性能按 ASTM D 3518 - 07 测试;
弯曲性能按 ASTM D 790 - 07 测试;
层剪强度按 ASTM D 2344 - 06 测试;
滚筒剥离强度按 Q/6S 1145 - 1994 测试;
凝胶时间按 GB/T 6554 - 1986 测试。

2 结果与讨论

2.1 3233 EP 的性能

3233 中温固化 EP 具有固化温度低、成型周期短、贮存期长等特点。其固化温度为 100 ~150℃, 固化时间为 1 ~1.5 h。预浸料贮存期为常温下 1 个月, -18℃下 1 a^[3]。该树脂是一种粘度较高的潜伏性固化树脂,其固化反应比较缓慢,适应不同升温速率和不同加压点的成型工艺。3233 EP 具有自熄性,使用温度为 80℃。其树脂预浸料可直接和蜂窝复合制造夹层结构,不使用胶膜,能形成胶瘤,可简化工艺过程,适合制造大面积蜂窝夹心结构次承力件和舱内结构件。利用该树脂制备的玻璃纤维、CF、芳纶纤维及其织物预浸料,外观均匀,粘性适中,工艺性好^[4]。3233 EP 还具有良好的冲击性能及耐湿热老化性能,固化工艺参数适应性强,易实现与其它树脂的配合使用,合适的粘度满足复杂复合材料结构件的铺贴工艺要求。

(1) 粘度 - 温度曲线

树脂及预浸料的工艺性能主要由树脂体系的粘度 - 温度曲线决定,树脂粘度低时,不容易成膜,无法用二步热熔法制备预浸料,并且制备层压板或制件时,树脂对温度和压力敏感,不易控制工艺,易造成层压板缺胶或分层等缺陷。树脂粘度过高时,树脂不易浸透织物,并且预浸料出现变硬、粘性差、工艺性差等缺陷。因此树脂体系粘度 - 温度曲线对预浸料的制备有一定的指导意义。图 1 示出升温速率为 2℃/min 时树脂体系的粘度 - 温度关系曲线。

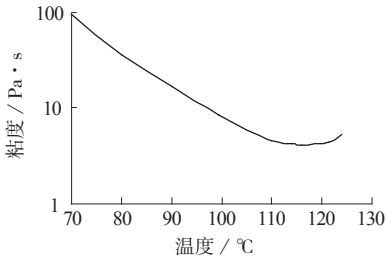


图 1 3233 EP 体系粘度 - 温度关系曲线

从图 1 可见,当温度低于 110℃时,树脂体系的粘度随温度的升高而降低,并且最低点的粘度较高,这表明树脂体系对加压点的选择不敏感,可为热熔预浸参数的选择提供较宽的温度和时间范围,具有良好的操作性及成型工艺适应性。

(2) 凝胶时间与温度的关系

温度直接影响到树脂体系凝胶时间的长短,而凝胶时间是影响固化工艺和贮存期的关键因素。测试不同温度下 3233 EP 的凝胶时间,结果见图 2。

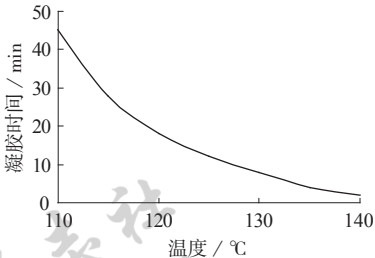


图 2 3233 EP 凝胶时间 - 温度关系曲线

由图 2 可见,树脂体系在低于 110℃下凝胶时间较长。该曲线能为热熔预浸参数的选择和固化工艺的确定提供参考。

2.2 3233 EP/CF 布预浸料的物理性能

通过热熔二步法预浸工艺制备 3233 EP/CF 布预浸料,工艺参数主要有纤维张力、速率、浸渍温度、压力等。当速率快时,则浸渍时间短,要求浸渍温度高和压力大。当浸渍温度高时,则树脂粘度小,在压力下容易浸透增强材料。但温度过高时,树脂在辊压过程中因粘度低而发生横向流动,导致树脂含量不均匀或树脂含量降低,并可能影响预浸料的贮存期。通过试验,在涂胶温度为 70℃、涂胶速率为 4 m/min、浸渍速率为 2 m/min、浸渍温度为 90℃、各辊间距恒定时,可得到符合标准指标的预浸料。预浸料的外观均匀平整、无干纱、粘性适中,其物理性能见表 1。

表 1 3233 EP/CF 布预浸料的物理性能

项 目	指标值	测试值
单位面积质量 / g · m ⁻²	598 ±63	602
树脂质量分数 / %	52 ±3	52.6
挥发分质量分数 / %	≤0.8	0.4

从表 1 可见,所制备的预浸料物理性能满足指标要求,外观和工艺性良好,可满足复杂曲面制件对预浸料柔软性和粘性的要求。

2.3 3233 EP/CF 布层压板的性能

表 2 列出 3233 EP/CF 布层压板的性能。从表 2 可见,层压板的各项性能均较高,尤其是层间剪切

强度较高,这说明 CF 与树脂之间的粘接性能较好。层压板的玻璃化转变温度为 146℃,耐热性较好。另外,所制备的铝蜂窝夹层板具有较高的滚筒剥离强度,为 40 N·mm/mm。

表 2 3233 EP/CF 布层压板的性能¹⁾

项 目	性 能
纵向拉伸强度 /MPa	859
纵向拉伸弹性模量 /GPa	66.9
纵向拉伸最大应变 /%	1.26
主泊松比	0.049
纵向压缩强度 /MPa	346
纵向压缩弹性模量 /GPa	62.8
纵向压缩最大应变 /%	0.568
横向拉伸强度 /MPa	727
横向拉伸弹性模量 /GPa	66.7
横向拉伸最大应变 /%	0.931
横向压缩强度 /MPa	330
横向压缩弹性模量 /GPa	60.2
横向压缩最大应变 /%	0.590
面内剪切强度 /MPa	77.8
面内剪切弹性模量 /GPa	3.48
面内剪切拉伸方向最大应变 /%	5
层间剪切强度 /MPa	51.3
弯曲强度 /MPa	547
弯曲弹性模量 /GPa	65.5
玻璃化转变温度 /℃	146

注:1) 热压罐法成型,成型压力 0.2 MPa。

2.4 层压板的断面形貌

3233 EP/CF 布层压板的层间剪切试样的断面 SEM 照片见图 3。

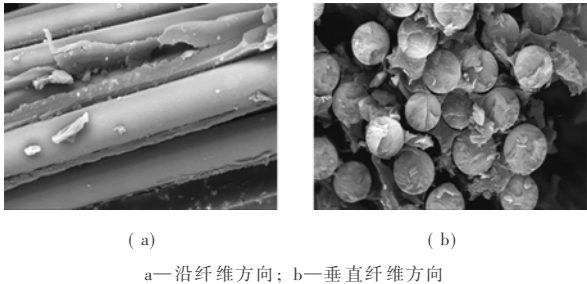


图 3 3233 EP/CF 布层压板的 SEM 照片(放大 2000 倍)

从图 3 可以看出,CF 表面粘附着树脂层,这说明两者之间的界面粘接性能较好。由图 3 还可看

出,断面处纤维的断头比较短,并且较直、齐,这说明层间剪切试样发生脆性断裂。

2.5 3233 EP/CF 布预浸料的应用

3233 EP/CF 布预浸料是锻纹布预浸料,可设计性强。预浸料的物理性能、工艺性能和力学性能均满足设计要求。预浸料可直接与蜂窝复合制造夹层结构,不使用胶膜,能形成胶瘤,简化工艺过程、减轻复合材料结构质量,适合制造大面积蜂窝夹心结构航空次承力件和舱内结构件。图 4 是 3233 EP/CF 布预浸料与铝蜂窝粘接制备的环状复合材料夹层结构零件。

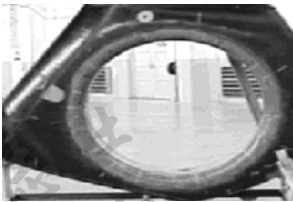


图 4 夹层结构零件

3 结论

(1) 3233 EP 预浸料的粘度较高,工艺适应性强,固化工艺简单,固化温度低,时间短,可低成本制备复合材料制件。

(2) 所制备的 3233 EP/CF 布层压板性能较好,且夹层板的滚筒剥离强度较高。

(3) SEM 照片表明,3233 EP 与 CF 之间的粘接情况良好。

(4) 3233 EP/CF 布预浸料可做成复合材料层压结构和夹层结构。

参考文献

[1] 贺福.碳纤维及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
[2] 陈祥宝.聚合物基复合材料手册[M].北京:化学工业出版社,2004.
[3] 中国航空材料手册编辑委员会.中国航空材料手册[M].北京:中国标准出版社,2002.
[4] 乌云其其格,廖子龙.3233 树脂性能研究[J].材料工程,2005(6):24-26.

STUDY ON PROPERTIES OF CARBON FIBER COMPOSITE AND IT'S APPLICATION

Wuyun Qiqige, Zhang Lianhong, Liao Zilong

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT The properties of the composites made of the 3233 and 3233 resin /carbon cloth was studied. The results showed that 3233 resin was a kind of 130℃ curing resin systems which had more high viscosity ratio. And the conventional properties and heat resistance of the 3233 resin /carbon cloth composites was excellent, the roll peel strength of the sandwich structure and the toughness of the 3233 resin system were high. The analysis of the SEM showed that bonding between the fiber and resin of composite was good.

KEYWORDS epoxy resin, carbon cloth, composite