

5428/T700 体系制造大厚度构件的工艺适宜性研究

李 敏 周正刚 张宝艳 陈祥宝

(北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要 对一种航空用改性双马来酞亚胺树脂/碳纤维(5428/T700)复合材料体系制造大厚度构件的工艺适宜性进行研究,通过差示扫描量热法研究了 5428 树脂的固化反应特性,并测量了 5428/T700 厚板在固化过程中的温度场。发现 5428 树脂固化反应放热缓慢而均匀,有利于制造大厚度构件;5428/T700 厚板在固化过程中其厚度方向上的温度分布均匀,没有出现明显的温度突增现象;并通过热压罐技术制造出了质量良好的厚板试件。结果表明,5428/T700 体系适合于制造大厚度复合材料构件。

关键词 改性双马来酞亚胺树脂 碳纤维 复合材料 大厚度构件 温度场 工艺适宜性

随着树脂基复合材料在航空领域越来越广泛的应用,其使用范围从初期的次承力构件/部件逐步扩大到当前的主承力构件/部件,并且需要所选用的材料体系能够适应制造大厚度(≥ 20 mm)构件。在大厚度树脂基复合材料构件的制造中,一般认为由于复合材料在厚度方向的低热导率和树脂的固化反应放热会引起在厚度方向的温度差,进而导致复合材料固化不均匀及产生残余应力,影响复合材料的质量。在大厚度树脂基复合材料成型过程中最具破坏性的表现是热尖峰,即随着温度升高,引发了放热固化反应并释放出热量,由于复合材料的热导率低,反应热不能快速地传递到表面,造成内部的温度变得更高,又引起固化反应加快,热量释放得也更快。这个过程会很快变得不稳定,产生一个热尖峰,其最高温度会非常高,甚至可能引起基体的降解^[1]。

本院研制的 5428 树脂是一种改性双马来酞亚胺(BMI)树脂,具有较高的韧性、良好的耐湿热性能。由 5428 树脂和 T700 碳纤维复合而成的 5428/T700 复合材料的冲击后压缩强度(CAI)达到了 260 MPa,长期使用温度为 170℃。目前该材料体系已用于某型号飞机平尾的制造。为促进 5428/T700 复合材料体系在先进飞机上的应用,笔者对该体系制造大厚度构件的工艺适宜性进行了研究。

1 材料与设备

1.1 材料

5428 树脂:北京航空材料研究院;

5428/T700 预浸料:理论单层压厚度为(0.125 ± 0.006) mm,北京航空材料研究院;

辅助材料:美国 Aitech 公司。

1.2 主要设备

差示扫描量热(DSC)仪:Pyris1,美国 PE 公司;

电热鼓风干燥箱:最高工作温度 300℃,南京聚立工程技术公司;

温度采集系统:自制;

热压罐:1 m × 1 m,天津市兰星油气设备制造有限公司。

2 结果与讨论

2.1 5428 树脂的动态 DSC 曲线

采用 DSC 仪测量 5428 树脂的动态固化曲线,升温速率为 2℃/min,结果见图 1。

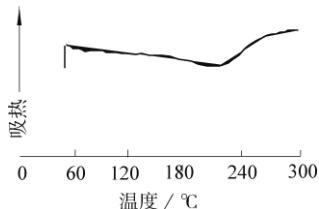


图 1 5428 树脂的动态固化 DSC 曲线

由图 1 可以看出,5428 树脂在很长的一段温度范围内(100~260℃)都有放热现象,而没有出现放热尖峰。一般认为 BMI 树脂在低于 200℃时主要发生加成等扩链反应,而在高于 200℃时主要发生交联成环反应^[2,3]。5428 树脂中主要的反应活性基团有马来酞亚胺基团上的双键、烯丙基和羟基等,其主要反应如双马来酞亚胺单体通过双键的自聚、双键与烯丙基的 Michael 双烯加成反应、双键与羟基的加成反应等在 200℃以前基本上可完成,而双键与中间体进行 Diels-Alder 反应却需要在 200℃以上进行。正是由于 5428 树脂在固化过程中存在多种不同的化学反应,而且不同化学反应发生的温度范围不同,所以从宏观上来看 5428 树脂在整个固化过程中反应放热缓慢而均匀。这一特性使得由 5428 树

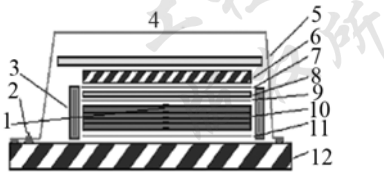
脂制造的复合材料在固化过程中产生的热量有可能逐步释放出去, 而不会因热量的快速积累而导致材料内部温度的急剧上升。

2.2 5428/T700 体系制造厚板的温度场测量

虽然 5428 树脂本身固化反应放热缓慢, 但当其与碳纤维复合制成复合材料时, 其热导率仅为 $0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右, 因此在实际的固化过程中可能会出现反应热难以释放而造成过热现象。

为了观察 5428/T700 体系制造厚板时在固化过程中是否会出现有害的温度突增现象, 笔者实时监测了 5428/T700 体系制造厚板的温度场。

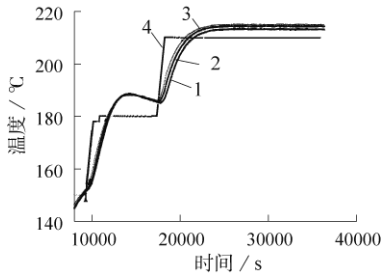
由于 5428/T700 预浸料的理论单层厚度为 0.125 mm , 要制成 20 mm 厚的构件需要 160 层。因此将 5428/T700 预浸料裁剪成 160 层, 每 40 层铺贴在一起作为一个子层, 相邻子层间用有孔膜隔开叠合成一个层板, 并在子层间及层板上下表面放置热电偶。按照复合材料成型工艺的要求将层板组装好, 组装示意图见图 2。然后抽真空至 -0.095 MPa 以上, 在烘箱中以标准工艺固化, 采集固化过程中坯料内部的温度场变化情况。



1—热电偶; 2—真空嘴; 3—档条; 4—真空袋; 5—透气毡; 6—上盖板; 7—有孔膜; 8—吸胶纸; 9, 11—脱模布; 10—坯料; 12—下模板

图 2 5428/T700 厚板在固化过程中的温度场测量示意图

5428/T700 预浸料的标准固化工艺为 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}/1 \text{ h} + (180 \pm 2)^\circ\text{C}/2 \text{ h} + (200 \sim 210)^\circ\text{C}/5 \text{ h}$, 温度场测量结果见图 3。



1—中心温度; 2—离表面 1/4 厚度处温度; 3—表面温度; 4—烘箱温度

图 3 5428/T700 体系制造厚板的温度场变化情况

由图 3 可以看到, 在整个复合材料固化过程中, 层压板中心与表面的最大温度差基本在 10°C 左右。在升温过程中温度低于 150°C 时烘箱温度均高于层

压板温度, 而层压板表面的温度比中心的温度高, 这是由于复合材料的热导率低, 传热慢, 在升温阶段厚板的内部温度确实比其表面温度低; 当烘箱温度在 150°C 保持一段时间后, 层压板的温度渐渐与烘箱温度接近, 这是由于经过了足够长的时间层压板已受热均匀; 当温度继续上升时, 层压板的温度又开始滞后于烘箱温度; 当烘箱温度在 180°C 保持约 30 min 时, 层压板温度逐渐高于烘箱温度, 这是由于树脂发生固化反应产生的热量使层压板的温度上升。但是层压板的内部温度与表面温度之差一直在 10°C 以内, 中间处没有出现温度突增。这表明在固化过程中 5428 树脂放热缓慢, 产生的热量能够较好地释放出去, 使得在整个固化过程中层板厚度方向上的温度分布基本一致, 没有形成热尖峰; 当烘箱温度在 180°C 保持 2 h 时, 层压板的温度仍高于烘箱温度, 但层压板的温度已经下降, 这表明树脂在 200°C 以下的反应已逐渐结束; 当烘箱温度继续向 210°C 上升时, 层压板温度又有所滞后, 而当烘箱温度在 210°C 保持 40 min 左右时, 层压板温度又开始超出烘箱温度, 这表明树脂在 200°C 以上的化学反应使得层压板的温度上升。而且后来层压板的温度一直高于烘箱温度, 表明树脂的后固化反应平缓而均匀。

2.3 5428/T700 厚板试件的热压罐制造

航空用复合材料承力构件的制造多在热压罐中进行。虽然上述的温度场测量结果表明, 烘箱中 5428/T700 厚板固化过程的温度场比较均匀, 没有形成热尖峰, 但能否制造出质量良好的 5428/T700 厚板, 尚需经过在热压罐中制造的验证。

将 5428/T700 预浸料铺贴成理论厚度为 20 mm 的试件, 按照树脂的标准固化工艺在热压罐中进行固化。试件出罐后, 发现其吸胶良好, 厚度为 $20.5 \sim 21.0 \text{ mm}$, 厚度偏差小于等于 5% 。经超声扫描 (见图 4), 没有发现缺陷和分层。



图 4 5428/T700 厚板试件超声扫描图

3 结论

5428 树脂固化过程中反应放热缓慢而均匀, 有利于避免制备厚板时在固化过程中的温度尖峰。温度场测量结果表明, 5428/T700 厚板在固化过程中

沿其厚度方向上温度分布均匀,内部温度与表面温度相差很小,没有形成热尖峰,表明在固化过程中产生的热量能够及时地释放出去。5428/T700 预浸料适合于制造大厚度复合材料构件,热压罐固化验证的结果表明制造的 5428/T700 厚板质量良好,厚度尺度在正常允许公差范围内。因此,5428/T700 体系适合于大厚度复合材料构件的制造。

参 考 文 献

1

Cheol Kim, Hong Teng, Charles L T, et al. The continuous curing process for thermoset polymer composites, part 1: Modeling and demonstration. J Comp Mater, 1995, 29(9) : 1222

2

益小苏,杜善义,张立同. 中国材料工程大典. 第 10 卷, 复合材料工程. 北京:化学工业出版社, 2005. 8

3

陈平,孔庆宝. 改性双马来酞亚胺基体树脂及其复合材料的研究. 纤维复合材料, 1995(1) : 21

STUDY ON PROCESS SUITABILITY OF MANUFACTURING THICK-COMPONENT
USING 5428/T700 SYSTEM

Li Min, Zhou Zhenggang, Zhang Baoyan, Chen Xiangbao
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT The process suitability of manufacturing thick-component using modified bismaleimide resin/carbon fiber (5428/T700) system was discussed. The curing characteristic of 5428 resin was studied using DSC method, and the temperature distribution during the curing process of 5428/T700 thick laminate was measured. It was found that the curing rate of 5428 resin was low and exothermic reaction was moderate which were helpful to the manufacturing of thick laminate. The temperature distribution was uniform through the thickness without the deleterious temperature peak during the curing period of 5428/T700 thick laminate. A 20 mm thick laminate with good quality was achieved using an autoclave. All the results indicated that the 5428/T700 was suitable for the fabrication of thick composite components.

KEYWORDS modified bismaleimide resin, carbon fiber, composite, thick component, temperature field, process suitability