

目 次

□ 综述

- SiO₂气凝胶骨架增强改性研究进展李承东 陈照峰 姚伯龙 程琳 樊世璞(1)
非热压罐预浸料成型技术研究进展凌辉 周宇 尚呈元 张东霞 蒋文革(6)

□ 计算材料学

- 电弧风洞加热条件下聚四氟乙烯烧蚀热响应特性郝金波 那伟 陈政伟(12)
基于遗传优化算法的微通道紫铜热交换器扩散连接工艺叶建华 陈明和 谢兰生 苏楠 罗峰(16)
基于零厚度内聚力单元单向碳纤维增强树脂基复合材料微观切削机理研究
.....刘泉鹏 李鹏南 李树健 牛秋林 邱新义(22)
高速切削GH4169高温合金时的残留变形及切削力仿真卜居安 黄树涛 于晓琳 许立福(27)

□ 新材料新工艺

- 隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料的制备与性能吴文军 肖鹏 曾凡 高志勇 李俊宁(35)
碳/石英耐热复合材料烧蚀性能赵小程 杨凯威(39)
不同黏度树脂基复合材料软模成型设计与缺陷控制郭鸿俊 高杨 辛红 高小方 李桂洋(43)
纤维织物增强三元乙丙橡胶绝热材料的制备及性能刘永兴 赵元 张维海 刘伟 吴战鹏(48)
卫星结构板涂装无机热控涂层工艺周华珍 吴琼 高国立 董理 白晶莹(53)
航天器用钛合金表面镀覆技术陈学成 程德 佟晓波 徐俊杰 白晶莹(58)
高精度反射器蜂窝拼接工艺邱保强 刘图远 张娟娟 魏海旭 王伟(63)

□ 测试分析

- PBO纤维复丝制备与可靠性分析包艳玲 刘爱华 张承双 王百亚 常雪梅(68)
C/SiC复合材料螺钉拉伸强度分布模型袁建宇 逢锦程 王影 谢国君 卢克非(74)
2024-T351铝合金搅拌摩擦搭接焊接头疲劳性能与寿命预测雷星海 王瑞杰 米鹏(79)
宽容度照相模式射线检测灵敏度分析蔡国生 高红月 何川龙 邢文涛(85)
1420铝锂合金底遮板表面亮斑分析刘宗杰 李煦 李丽 逢锦程 王志河(89)

□ 工程实践

- 多钎缝喷注器真空钎焊工艺王文平 张志伟 武胜勇 贾春林 张汝俊(92)

□ 信息

- 《宇航材料工艺》征订启事(57)

宇航材料工艺

YUHAN CAILIAO GONGYI

1971年创刊 双月刊
第49卷 2019年第5期
总第285期 2019年10月出版

编委会名单

(以姓名笔画为序)

顾问 于翹 王岩 王国庆 包为民
刘宝镛 沈维伟 杜善义 巫世杰
吴人洁 周玉 徐惠彬 曾汉民
彭艳萍

主任 厉克勤

副主任 马杰 王晓明 孙国斌 李京苑
李仲平 郭国长 曹辉 富大欣

委员 刁训刚 王一光 王先荣 王全忠
王俊山 刘立平 刘志华 刘钧
刘欣 刘春立 邢丽英 阳志光
杨锐 李宏运 李洪泉 李建林
李雪 何涛 陈伟明 陈金存
陈桂才 张东 张幸红 张勇
张铁军 林大庆 周延春 孟凡新
孟松 赵彤 郭立杰 郭全贵
敖明 徐樛华 崔红 黄诚
曾金芳 戴棣 戴德海

主管单位 中国航天科技集团有限公司
主办单位 航天材料及工艺研究所
出版单位 《宇航材料工艺》编辑部
北京9200信箱73分箱
邮编100076 电话68383269
E-mail:703@china.com

主编 周延春
编辑部主任 李洪泉
印刷单位 北京科信印刷有限公司

刊号 ISSN 1007-2330
CN 11-1824/V

发行范围 公开发行
国内定价 20.00元
国外定价 20.00美元
发行代号 1356BM
网址 http://www.yhclgy.com

Authority China Aerospace Science & Technology Corporation

Sponsor Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology

Publisher Aerospace Materials & Technology Editorial Office

Address P.O.Box 9200-73
Beijing, 100076
P.R.China

Chief Editor Zhou Yanchun

Printery Beijing Kexin Printing Co.,Ltd.

Journal Number ISSN 1007-2330
CN 11-1824/V

Price RMB¥20.00(domestic)
US \$ 20.00(abroad)

AEROSPACE MATERIALS & TECHNOLOGY

(Bimonthly)

Vol.49 No.5 October 2019

MAIN CONTENTS

Research Progress of Reinforced Skeleton of Silica Aerogel	LI Chengdong et al(1)
Research Progress of Out-of-Autoclave Prepreg Processing Technology	LING Hui et al(6)
Thermal Effect Analysis of Polytetrafluoroethylene Under Arc Heater High Temperature Environment	HAO Jinbo et al(12)
Diffusion Bonding Process of Microchannel Copper Heat Exchanger Based on Genetic Optimization Algorithm	YE Jianhua et al(16)
Microscopic Cutting Mechanism of Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on Zero Thickness Cohesive Element	LIU Xiaopeng et al(22)
Simulation of Residual Deformation and Cutting Force in High Speed Cutting of GH4169 Nickel-Based Superalloy	BU Juan et al(27)
Fabrication and Properties of Insulating Tiles/SiO ₂ Aerogels Composite	WU Wenjun et al(35)
Ablation Properties of Carbon/Quartz Heat-Resistant Composites	ZHAO Xiaocheng et al(39)
Soft Molding Process Design and Defect Control for Two Composites With Different Viscosity Epoxy Resin	GUO Hongjun et al(43)
Fabrication and Performances of Fabrics Reinforced Ethylene-Propylene-Diene Monomer Insulations	LIU Yongxing et al(48)
Inorganic Thermal Control Coatings on Structural Slab	ZHOU Huazhen et al(53)
Investigation of Plating Technology on Surface Titanium Alloy Spacecraft	CHEN Xuecheng et al(58)
Honeycomb Splicing Technology of High Precision Reflector	QIU Baoqiang et al(63)
Manufacture and Reliability Analysis of Impregnated Poly-p-phenylenebenzobisthiazole Multifilament	BAO Yanling et al(68)
Tensile Strength Distribution Model of C/SiC Composite Material Bolts	YUAN Jianyu et al(74)
Fatigue Performance and Lifetime Prediction of 2024-T351 Aluminum Alloy Friction Stir Lap Welded Joint	LEI Xinghai et al(79)
Sensitivity Analysis for Radiographic Detection of Tolerance Photography	CAI Runsheng et al(85)
Analysis of The Bright Spot on The Surface of 1420 Al-Li Alloy Bottom Cover Plate	LIU Zongjie et al(89)
Vacuum Brazing Technology of Multi-Brazing Injector	WANG Wenping et al(92)

SiO₂气凝胶骨架增强改性研究进展

李承东^{1,2} 陈照峰³ 姚伯龙^{1,2} 程琳^{1,2} 樊世璞^{1,2}

(1 江南大学化学与材料工程学院合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122)

(2 江南大学化学与材料工程学院“光响应功能分子材料”国家级国际联合研究中心, 无锡 214122)

(3 南京航空航天大学材料科学与技术学院绝热与节能材料国际实验室, 南京 211106)

文 摘 分析SiO₂气凝胶骨架增强改性的特点,阐述了共前驱体、化学添加剂、老化、表面改性和热处理工艺在SiO₂气凝胶骨架增强方面的国内外研究动态和未来发展趋势,以期设计并优化SiO₂气凝胶的微结构及性能提供理论依据和方法。

关键词 气凝胶,骨架增强,共前驱体,化学添加剂,老化,表面改性,热处理

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.001

Research Progress of Reinforced Skeleton of Silica Aerogel

LI Chengdong^{1,2} CHEN Zhaofeng³ YAO Bolong^{1,2} CHENG Lin^{1,2} FAN Shipu^{1,2}

(1 Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(2 International Joint Research Center for Photoresponsive Molecules and Materials, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(3 International Laboratory for Insulation and Energy Efficiency Materials, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106)

Abstract The characteristics of silica aerogel skeleton reinforced modifications are described in detail. Research progress and future development trend of reinforced skeleton of silica aerogel by co-precursor, chemical additive, aging, surface modification and heat treatment technique are described. The aim of this paper is to provide theoretical bases and methods for designing and optimizing the microstructure and properties of silica aerogel.

Key words Aerogel, Skeleton reinforcement, Co-precursor, Chemical additive method, Aging, Surface modification, Heat treatment

0 引言

SiO₂气凝胶是以气体为分散介质,由胶体粒子或纳米颗粒相互聚集而形成的一种纳米多孔固体材料^[1],因具有超轻、超低热导率、高透光及高比表面积等优异特性在隔热保温、声屏蔽、吸附、气体净化和催化等领域具有广阔的应用前景^[2-3]。然而, SiO₂气凝胶强度低、韧性差、易碎和易吸湿等性能缺陷严重地制约了其在不同潜在领域中的应用。目前,提高SiO₂气凝胶力学性能的方法主要有材料复合改性和骨架增强改性。材料复合改性是在气凝胶的制备过

程中掺入适量的增强相(如纤维、颗粒、泡沫、纳米管和石墨烯等)或交联剂(反应性单体或聚合物),通过形成多相掺杂、敷形涂层或互穿网络结构使气凝胶受到的应力转移到其他材料上,以减少外部应力对气凝胶结构破坏的方法^[4]。然而,掺入增强相会影响气凝胶的透光性,掺入交联剂会干扰SiO₂溶胶的胶体状态和稳定性,易形成颗粒絮凝体,在提高气凝胶力学性能的同时会提高其密度、堵塞孔结构并降低绝热性能^[5-6]。此外,材料复合改性无法改变SiO₂气凝胶较脆的本质,一旦SiO₂气凝胶与复合组分产生

收稿日期:2019-05-13

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP11812)

第一作者简介:李承东,1989年出生,博士,副研究员,主要从事气凝胶、真空绝热材料及功能涂料的研究工作。E-mail:li690612564@126.com

相分离必将影响材料各方面的性能^[7]。与材料复合改性不同,骨架增强改性主要通过调节气凝胶的成分和合成工艺来优化气凝胶的孔结构,以提高其本体力学性能,是构建轻质、强韧、完整和功能化气凝胶的有效途径,近年来得到了越来越广泛的应用^[8]。

本文基于前人的研究成果分析SiO₂气凝胶骨架增强改性的特点,将其归纳为共前驱体、化学添加剂、老化、表面改性和热处理工艺五大类,分别阐述其国内外研究动态和未来发展趋势,以期为设计并优化SiO₂气凝胶的微结构及性能提供理论依据和方法。

1 骨架增强改性的特点

目前, SiO₂气凝胶主要通过凝胶整体成型工艺(图1)制备,包括溶胶-凝胶和湿凝胶后处理两个阶段。首先,硅源在水和催化剂的作用下经水解和缩聚得到无序、连续、枝状的湿凝胶(胶质颗粒网络),随后经老化、溶剂交换和表面改性等过程增强湿凝胶网络结构,再通过干燥去除湿凝胶内的水和溶剂,最终得到低密度、非晶态、纳米多孔的气凝胶。SiO₂气凝胶的微结构类似于相互缠绕的珍珠项链,具有脆性大和强度低等缺点,其结构薄弱点在颈区。

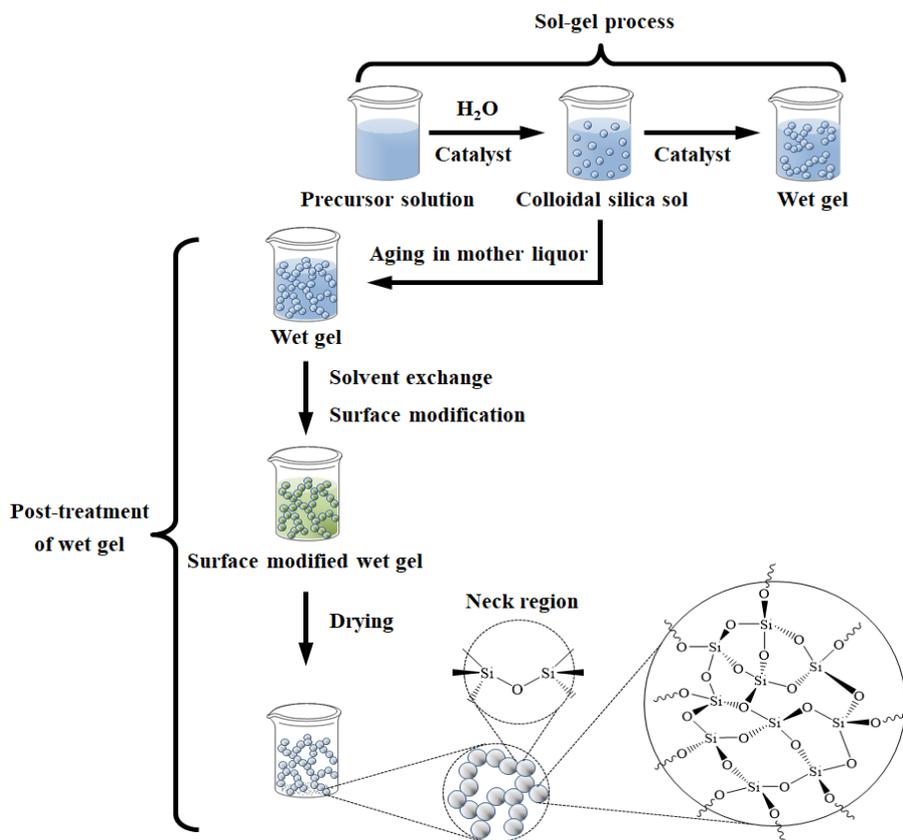


图1 SiO₂气凝胶的制备工艺流程

Fig. 1 Flowchart for the preparation of silica aerogel

骨架增强改性是通过调控并优化气凝胶的成分及合成工艺使气凝胶的骨架结构(尤其是颈区强度)得以增强并改善其孔结构,以提高气凝胶本体力学性能的方法^[9]。该工艺的优点在于:(1)反应温度低,不会破坏气凝胶中各组分的物化性能,同时不涉及高温反应,可避免副反应,易制得高纯度和高均匀度的气凝胶;(2)所涉及的反应都在溶液中进行,可通过优化工艺使各组分在原子水平上保持化学均匀性,防止相分离;(3)化学计量准确,易于改性和加工成型,可控制掺杂成分的种类和含量;(4)工艺简单、生产设备低廉,是目前气凝胶大规模工业化生产的主要方法。

2 骨架增强改性的分类及研究现状

2.1 共前驱体工艺

硅源按成分可分为有机硅源和无机硅源。有机硅源的反应温度低,制得的SiO₂气凝胶纯度高、均匀性好,但价格昂贵且具有一定的毒性。无机硅源的成本低、毒性小,但需去除其中的杂质原子、离子或分子才能获得优质的SiO₂气凝胶。硅源因其成分、结构及纯度的不同展现出不同的反应活性。由单一硅源制备的SiO₂气凝胶的结构和性能单一,应用局限。为解决这一问题,现有文献通常在溶胶-凝胶阶段将两种及两种以上的硅源按一定比例复配,并根据各硅源的反应特性调节工艺参数,使其共同水解和缩聚,以形成网络结构更复杂、更精细的SiO₂气凝胶^[10]。共前驱体工艺简单,可根据需要引入相应的基团,对于提高SiO₂气凝胶的疏水性、功能性和力学性能非常有利。

共前驱体工艺的典型应用是将单官能团的有机硅烷(结构为 $RSiX_3$,其中,X为烷氧基和卤素等可水解的官能团,R为烷基、芳基和乙烯基等功能基团,如MTMS)与无官能团的有机硅烷(如TEOS)或无机硅源(如水玻璃)混合,通过选择合适的R基团并调节各硅源的比例,使湿凝胶形成后无需表面改性便可得到高疏水性的 SiO_2 气凝胶^[11]。

同济大学周斌课题组将高浓度的 SiO_2 溶胶与低浓度的 SiO_2 溶胶复配(图2),分别采用共凝胶^[12]和连续成型^[13]等技术制备出微结构高度可控和浓度呈梯度分布的 SiO_2 气凝胶。结果表明,由该工艺制得的 SiO_2 气凝胶强度高、透光性好,在捕获颗粒物等方面具有巨大应用价值。

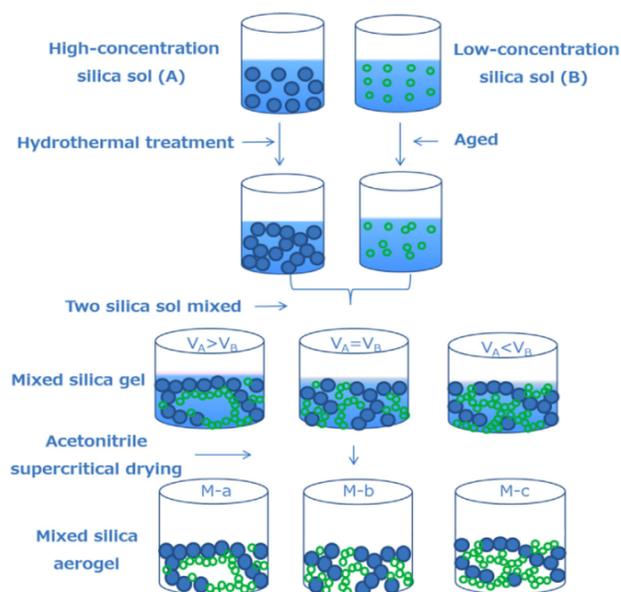


图2 不同浓度梯度的 SiO_2 杂化气凝胶形成机理示意图

Fig. 2 Schematic of the formation mechanism of silica hybrid aerogels with different concentration gradients

2.2 化学添加剂工艺

化学添加剂工艺是在溶胶-凝胶过程中加入适量的化学添加剂,以调控硅源的水解和缩聚反应过程,改善凝胶骨架和孔结构均匀性,降低凝胶在干燥时产生的内应力差,减少气凝胶裂纹并提高其强度的方法^[14]。该工艺常用的化学添加剂包括甲酰胺、乙酰胺、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、丙三醇、乙二醇、聚乙二醇、六亚甲基四胺和草酸等。

ALIE等人^[15-17]发现,将带有氨基和烷基的形核剂加入到硅源中可大大提高前驱体溶液的凝胶速度,经凝胶整体成型工艺后可形成收缩小、干燥应力低、核壳结构的 SiO_2 气凝胶。

VAREDA等人^[18]发现,乙烯基三甲氧基硅烷改性的 SiO_2 气凝胶不仅具有轻质、柔性大和疏水性高等优

点,还在干燥过程中收缩率小。十六烷基三甲基溴化铵和十二烷基硫酸钠对 SiO_2 气凝胶的综合性能有利,而Pluronic F-127对 SiO_2 气凝胶的综合性能不利^[19]。

2.3 老化工艺

刚形成的 SiO_2 湿凝胶的交联程度低;若将其直接进行干燥处理,湿凝胶将因骨架强度低而产生收缩和开裂等不良现象^[14]。通过老化(将湿凝胶浸泡在老化液中或放入硅烷化剂蒸汽中)可延续溶胶的凝胶化过程,促进湿凝胶进一步缩聚、交联和骨架加固,从而提高湿凝胶的强度和刚度,减少其收缩与开裂程度^[20]。影响湿凝胶老化效果的因素主要包括老化液成分、老化时间、pH、温度和压强等。

EINARSRUD等人^[21]发现,调控老化液的成分比延长老化时间更能增强湿凝胶的骨架结构。当湿凝胶在含有硅氧烷的老化液中老化时, SiO_2 湿凝胶的颈区强度和刚度都能提高,但其粒径将更粗大,密度将更高。ISWAR等人^[22]发现,提高老化温度不仅能提高溶胶形成及溶胶-凝胶转变速度,还能降低 SiO_2 气凝胶的线性收缩率和体积密度。但是当老化温度超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时,气凝胶的强度和韧性将降低。基于此问题,河南工业大学何方等人^[8]将湿凝胶放入高压釜内,通过高压使TEOS产生的多聚体压入凝胶网络内,并在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下进行老化,以提高反应活性和反应速率,使其无需溶剂交换便能获得轻质、无裂纹的 SiO_2 气凝胶。

2.4 表面改性工艺

未经处理的 SiO_2 湿凝胶孔洞内残留着较多表面张力较大的水相溶液,且凝胶骨架表面存在大量的—OH基团;若将其直接进行干燥处理,将因表面—OH基团的不可逆缩聚而产生较大的毛细管力,引起凝胶结构的大幅度收缩,甚至结构坍塌。表面改性工艺是在湿凝胶形成后,采用低表面张力的溶剂替换湿凝胶孔洞内的水相溶液,并加入疏水改性剂,通过调整凝胶表面—OH数量及表面电性使凝胶骨架表面具有疏水性,以降低溶剂张力对凝胶结构破坏的一种方法。该工艺常用的表面改性剂包括三甲氯硅烷(TMCS)、六甲基二硅氮烷、六亚甲基二异氰酸酯、二甲基二乙氧基硅烷、丙三醇和甲基三甲氧基硅烷等。

HWANG等人^[23]采用异丙醇(IPA)/TMCS/正己烷(n-Hexane)混合溶液替换 SiO_2 湿凝胶孔隙内的溶剂,并对其进行表面改性(图3),通过调控硅源及TMCS量使湿凝胶经常压干燥得到块状、无裂纹、高孔隙率和疏水性的 SiO_2 气凝胶。

HE等人^[24]发现,经TMCS改性后的 SiO_2 气凝胶表面具有更多的甲基基团,其弹性模量相较于未改

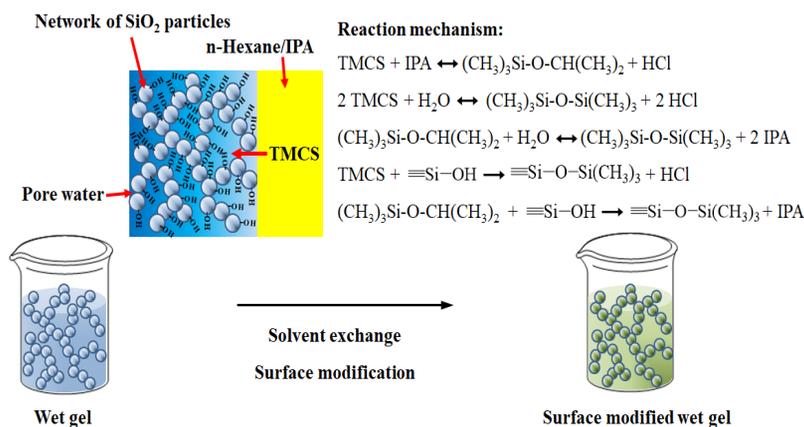


图3 SiO₂湿凝胶的表面改性示意图

Fig. 3 Schematic diagram of surface modification of SiO₂ wet gel

性的SiO₂气凝胶更大,可实现可逆收缩。

2.5 热处理工艺

通过热处理工艺可提高SiO₂气凝胶的力学性能。低温(≤350℃)热处理可使SiO₂颗粒或凝胶发生缩聚脱水反应,产生Si—O—Si应变键,在保持原有网络结构的基础上增强网络骨架的强度^[25-26]。中温热处理(350~950℃)一方面会使SiO₂初级颗粒团聚,造成SiO₂气凝胶比表面积和绝热性能的降低;另一方面能大幅提高SiO₂气凝胶的强度和韧性^[27],因此其热处理参数需根据SiO₂气凝胶的成分及其应用领域综合设计。高温热处理(≥950℃)则能使SiO₂初级颗粒烧结并发生晶型转变,使之形成致密陶瓷或玻璃粒子,严重地损伤SiO₂气凝胶的骨架结构,不能作为SiO₂气凝胶的骨架增强方法。KANG等人^[28]发现, SiO₂气凝胶经300~350℃热处理之后,其比表面积和总孔容将大幅增加。若继续升温,其孔结构将坍塌;若在N₂中热处理, SiO₂气凝胶将呈疏水性;若在空气中热处理, SiO₂气凝胶将呈亲水性。LUCAS等人^[29]发现,未老化的SiO₂气凝胶在900℃热处理30 min后可呈块状,平均孔径低至16 nm,同时弹性模量(3.8 GPa)和硬度(0.42 GPa)均能大幅增加。在甲醇溶液中老化的SiO₂气凝胶孔径大、累计孔体积多,在900℃热处理30 min后其密度低,能承受浸没式压力,适用于制备多功能SiO₂气凝胶。

3 存在的问题及发展趋势

近年来,采用骨架增强改性来提高SiO₂气凝胶的力学性能已有了快速发展,但其仍面临成本高、制备周期长、溶剂消耗量大、污染多等技术瓶颈,阻碍了其产业化进程及更广泛的应用。共前驱体工艺对功能基团的引入量有一定限度,过量的功能基团不仅影响溶胶-凝胶过程,还难以形成高强度的块状气凝胶^[30]。表面改性工艺的改性效果易受环境温湿度影响,疏水基团难以均匀地分布在气凝胶的骨架结构上。更高性能、更多功能和更低成本的SiO₂气凝

胶是未来的发展趋势,具体列举如下所述。

(1)基于超级隔热性能骨架增强制备技术。目前, SiO₂气凝胶的高端应用主要集中在航空航天(如宇航服、火星车、月球车等)、军事装备及石油管道等领域中的防隔热材料。而这些领域通常要求SiO₂气凝胶在极端环境,尤其是超高温和超低温条件下仍具备长期、高效的绝热性能。因此,进一步优化SiO₂气凝胶的成分与结构,改进制备工艺,开发更先进的表面改性及后处理技术,使其具有高强、低导热和耐温变等优异性能是今后的主要发展方向。

(2)基于结构-功能一体化骨架增强制备技术。在科技发展的今天,人们对物质的追求已逐渐向轻便、易携、性能优质化和功能多元化的方向发展。开发兼具轻质、高强和多功能的SiO₂气凝胶已成为必然。采用离子液体作为老化液能免除因溶剂蒸发所引起的凝胶网络收缩,使湿凝胶在常压干燥之后仍能保持稳定的微结构^[31]。共前驱体工艺不仅能在SiO₂气凝胶的表面接枝功能基团,还能避免气凝胶易掉粉等问题^[30]。采用共前驱体并通过离子液体老化工艺有望提高凝胶网络柔韧性并获得更多功能,实现结构-功能一体化SiO₂气凝胶的可靠制备。

(3)基于快速、低成本和清洁生产骨架增强技术。目前, SiO₂气凝胶仍存在生产成本低、制备周期长和污染大等缺陷,难以满足我国对制造业提出的清洁生产要求。开发廉价、无毒无害和高性能的原料(如硅源和改性剂)及少废、无废的新工艺和新技术,缩短表面改性和溶剂交换过程,改善并强化生产操作和控制技术,提高物料的回收利用和循环利用率是今后的主要发展方向。

4 结语

骨架增强改性是优化SiO₂气凝胶微结构、提高其本体力学性能,推动其功能化和产业化制备的重要途径。为促进SiO₂气凝胶更广泛应用,骨架增强

改性将朝着超高绝热性能、结构-功能一体化及快速、低成本和清洁生产的方向发展。

参考文献

- [1] RANDALL J P, MEADOR M A B, JANA S C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3):613-626.
- [2] AMONETTE J E, MATYÁŠ J. Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 250:100-119.
- [3] LEI Y, HU Z, CAO B, CHEN X, et al. Enhancements of thermal insulation and mechanical property of silica aerogel monoliths by mixing graphene oxide[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 187:183-190.
- [4] ZHAO S, MALFAIT W J, DEMILECAMPS A, et al. trong, Thermally superinsulating biopolymer-silica aerogel hybrids by cogelation of silicic acid with pectin[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(48):14282-14286.
- [5] KATTI A, SHIMPI N, ROY S, et al. Chemical, physical, and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amine-modified silica aerogels[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(2):285-296.
- [6] MAHADIK D B, JUNG H, HAN W, et al. Flexible, elastic, and superhydrophobic silica-polymer composite aerogels by high internal phase emulsion process[J]. Composites Science and Technology, 2017, 147:45-51.
- [7] SABOKTAKIN A, SABOKTAKIN M R. Improvements of reinforced silica aerogel nanocomposites thermal properties for architecture applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72:230-234.
- [8] 何方, 赵红雨, 徐三魁. 硅石气凝胶老化的新方法[J]. 河南化工, 2008, 25(8):19-20.
- [9] 王宝民, 韩瑜, 宋凯. SiO₂气凝胶增强增韧方法研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(12):55-58.
- [10] 王妮, 任洪波. 不同硅源制备二氧化硅气凝胶的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(1):42-45.
- [11] RAO V, KALESH R. Comparative studies of the physical and hydrophobic properties of TEOS based silica aerogels using different co-precursors[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 4(6):509-515.
- [12] LIU G, ZHOU B, DU A, et al. Greatly strengthened silica aerogels via co-gelation of binary sols with different concentrations: A method to control the microstructure of the colloids[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436:763-774.
- [13] LIU G, ZHOU B. Synthesis and characterization improvement of gradient density aerogels for hypervelocity particle capture through co-gelation of binary sols[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, 68(1):9-18.
- [14] 王飞, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. SiO₂气凝胶的制备方法及其应用研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(6):84-92.
- [15] ALIÉ C, PIRARD R, LECLoux A J, et al. Preparation of low-density xerogels through additives to TEOS-based alcogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 246(3):216-228.
- [16] ALIÉ C, PIRARD R, PIRARD J, et al. The use of additives to prepare low-density xerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1/2):135-141.
- [17] ALIÉ C, FERAUCHE F, PIRARD R, et al. Preparation of low-density xerogels by incorporation of additives during synthesis[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 289(1/2/3):88-96.
- [18] VAREDA J P, MATIAS T, DURÃES L. Facile preparation of ambient pressure dried aerogel-like monoliths with reduced shrinkage based on vinyl-modified silica networks[J]. Ceramics International, 2018, 44(14):17453-17458.
- [19] VAREDA J P, MAXIMIANO P, CUNHA L P, et al. Effect of different types of surfactants on the microstructure of methyltrimethoxysilane-derived silica aerogels: A combined experimental and computational approach[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 512:64-76.
- [20] HE F, ZHAO H, QU X, et al. Modified aging process for silica aerogel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(3):1621-1626.
- [21] EINARSRUD M, BRITT KIRKEDELEN M, NILSEN E, et al. Structural development of silica gels aged in TEOS[J]. 1998, 231(1/2):10-16.
- [22] ISWAR S, MALFAIT W J, BALOG S, et al. Effect of aging on silica aerogel properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 241:293-302.
- [23] HWANG S, JUNG H, HYUN S, et al. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2):139-146.
- [24] HE S CHEN X. Flexible silica aerogel based on methyltrimethoxysilane with improved mechanical property[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 463:6-11.
- [25] GURAV J L, JUNG I, PARK H, et al. Silica aerogel: synthesis and applications[J]. Journal of Nanomaterials, 2010:1-11.
- [26] ISMAIL A A, IBRAHIM I A. Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 346(1/2):200-205.
- [27] BALKIS AMEEN K, RAJASEKAR K, RAJASEKHARAN T, et al. The effect of heat-treatment on the physico-chemical properties of silica aerogel prepared by sub-critical drying technique[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008, 45(1):9-15.
- [28] KANG S, CHOI S. Synthesis of low-density silica gel at ambient pressure: Effect of heat treatment[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(19):4971-4976.
- [29] LUCAS E M, DOESCHER M S, EBENSTEIN D M, et al. Silica aerogels with enhanced durability, 30 nm mean pore-size, and improved immersibility in liquids[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350:244-252.
- [30] MATIAS T, VARINO C, DE SOUSA H C, et al. Novel flexible, hybrid aerogels with vinyl- and methyltrimethoxysilane in the underlying silica structure[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(14):6781-6792.
- [31] DORCHEH A S, ABBASI M H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1/2/3):10-26.

非热压罐预浸料成型技术研究进展

凌 辉 周 宇 尚呈元 张东霞 蒋文革

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 非热压罐成型(out of autoclave process, OoA)技术是实现结构复合材料低成本制造的有效途径,是当前复合材料研究领域的热点之一。本文介绍了OoA成型复合材料国内外的研究前沿以及在航空航天领域的应用现状,从材料体系和成型工艺两大方面总结了OoA成型过程中的缺陷控制方法。在OoA预浸料成型技术中,可通过尽量减少树脂体系中挥发物含量、精细调控树脂体系反应和流变特性、控制预浸料中纤维和树脂的浸润程度、优化成型工艺等手段有效降低复合材料的孔隙率等缺陷。

关键词 非热压罐,热熔预浸料,航空航天应用,低成本成型工艺

中图分类号:TB33;TH89

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.002

Research Progress of Out-of-Autoclave Prepreg Processing Technology

LING Hui ZHOU Yu SHANG Chengyuan ZHANG Dongxia JIANG Wenge

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

Abstract Out of autoclave process (OoA) technology is an effective way to achieve low cost manufacturing of structural composites and one of the hotspots in the field of composite materials research. The research frontiers and applications of OoA composites in aerospace field at domestic and overseas are introduced and the defect control methods in OoA forming process are summarized from two aspects of material system and forming process. In the process of OoA prepreg forming, the void fraction of composites can be effectively reduced by minimizing the volatile content in the resin, fine controlling the reaction and rheological properties of the resin, controlling the infiltration degree of fibers and resins in the prepreg and optimizing the forming process.

Key words Out-of-autoclave, Hot-melt prepreg, Aerospace applications, Low cost processing technology

0 引言

在国内外航空航天领域,先进复合材料的用量已成为航空航天产品先进性程度的一个重要标志,对促进产品轻量化、小型化和高性能化起到了至关重要的作用^[1]。目前,航空航天用复合材料成型仍以热压罐固化工艺为主,但热压罐固化工艺存在设备成本高、运行能耗大、成型效率低、构件尺寸受限及工装模具费用高等固有缺点,成为复合材料降低成本和进一步推广应用的主要障碍^[2]。在复合材料构件快速发展应用及低成本、超大型的制造需求下,低成本的非热压罐成型(out of autoclave process, OoA)技术已经成为世界复合材料研究领域的热点和核心问题。而在众多非热压罐成型技术中,非热压罐-预浸料技术(OoA技术,也叫 Vacuum Bag Only技术, VBO技术)的铺贴和包覆过程与热压罐工艺相近,只是将固化场所转移到造价更便宜、尺寸受限更小的

烘箱或固化炉中,基本继承了热压罐成型工艺的优点,被认为是最有可能大规模实现的非热压罐成型技术^[3-5]。本文从国内外研究前沿及应用和OoA预浸料成型技术缺陷控制方法两方面综述近些年的研究进展。

1 国内外研究前沿及应用

1.1 国外现状

国外很重视低成本复合材料技术的发展和运用,制定了很多预先研究计划和发展规划,开发了多种低成本的材料和工艺体系^[6]。

Hexcel在19世纪80年代率先发展了第一个适合真空压力成型的树脂体系46-1,之后通过技术改进又推出了综合性能更好的HX-1567树脂体系。20世纪90年代中期,在美军方机构的支持与参与下,OoA技术开始进入快速发展期,开发了一系列OoA预浸料,发展至今,大致可以分为三代。

收稿日期:2019-04-26

第一作者简介:凌辉,1984年出生,硕士,高级工程师,主要从事结构复合材料研究工作。robertlinghui@163.com

第一代 OoA 材料是由英国先进复合材料集团 (ACG) 研制并推广应用。典型的例子为 ACG 的 LTM45 材料,用在了多款无人机的翼身蒙皮,如洛马公司的 dark star 无人侦察机,波音公司的 X45A 无人战斗机等。而美国在 Delta 3 运载火箭研制中,也是采用了 LTM45 低温成型材料体系、真空袋包覆、加热毯加热的固化工艺技术,制备了大型复合材料箭体级间段结构件,如图 1 所示。但是这些早期的预浸料孔隙率没有得到有效控制,制件机械性能较差,不能满足承力要求,未能大批量投入生产,因此第二代 OoA 材料诞生。



图 1 Delta 3 运载火箭级间段
Fig. 1 Interstate section of launch vehicle Delta 3

第二代 OoA 预浸料解决了第一代 OoA 预浸料制件成型过程中孔隙率高的问题,并且预浸料外置时间大幅增长,达到了主承力结构的制造要求,因此也得到了更广泛的验证和应用,代表性产品有 ACG 公司的 MTM 系列预浸料、Cytec 公司的 Cycom5215 预浸料等。MTM44-1 和 MTM45-1 是 ACG 开发的面向低成本成型的增韧环氧树脂体系,损伤容限性能好,通过了空客的材料规范认证,并在相关领域取得了应用。比如 MTM44-1 预浸料应用在了 A350 飞机的机翼、整流罩和发动机的反推罩等结构部件。在未来 A320 相似结构上的应用(图 2)也在规划和验证当中,在已开展的翼身整流罩应用试验中,采用非热压罐 MTM44-1 预浸料工艺制造的蜂窝夹芯结构整流罩相比原方案质量减少 15%,且成型质量良好,制件孔隙率 < 1%。

MTM45-1 则成功应用在先进复合材料货运飞机 (ACCA) 18 m 长的全复合材料机身制造上(图 3),该机身由 8 块 17 m × 3 m 大型机身壁板组装而成,而机身壁板则是采用了 MTM-45 预浸料在固化炉成型的,全复合材料机身使得其金属零件和紧固件减少了近 90%,有效地降低了制造成本。此外,MTM45-1 预浸料还应用于一些样机、教练机的复合材料机身和机翼的制造。

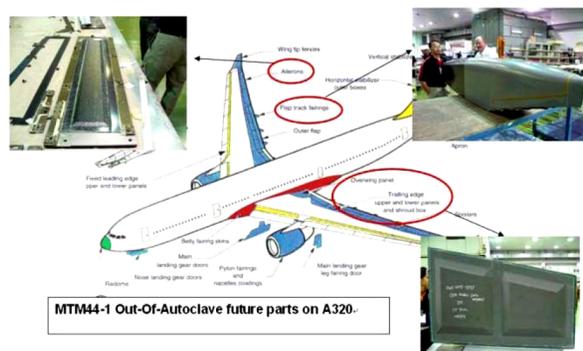


图 2 MTM44-1 材料及 OoA 工艺在未来 A320 飞机结构上的应用

Fig. 2 Applications of MTM44-1 material and OoA technology in future parts on A320



图 3 MTM45-1 材料用于 ACCA 大型整体化机身结构
Fig. 3 Application of MTM45-1 material in ACCA aircraft fuselage structure

第二代 OoA 材料比第一代材料性能和孔隙率控制都有了大幅提升,但与热压罐固化仍存在一定差距,且室温外置时间偏短,不利于大型件的制造,因此诞生了第三代 OoA 材料。典型代表是 Cytec 公司的 5320 系列,是定位于主承力结构制造应用的非热压罐热熔预浸料,产品孔隙率很低,外置时间长,适用于复杂外形结构,具备灵活的固化过程选择,推荐的固化模式为低温固化结合高温的脱模后固化,可以降低零件成型工装要求,降低整个产品的成本,提高产品的竞争力。CYCOM T40/5320-1 预浸料采用 OoA 工艺与热压罐工艺所制备复合材料的压缩/开(填)孔压缩、冲击后压缩等力学性能均相当(图 4)。

波音公司已经采用该材料制作了带帽型加筋的机翼蒙皮验证件和复合材料翼梁等主承力构件。“利尔喷气”85 公务机的整个机身(机头、主机身和机尾)制造都采用了 Cycom5320 预浸料-真空袋固化工艺,主机身长 9.1 m,是 OoA 工艺制造的最大的零件之一,标志着非热压罐技术正式用于主承力结构的制造。CYCOM 5320 和 5320-1 预浸料正在进行相关技术认证,将应用于庞巴迪公司 Learjet 85 公务机机身

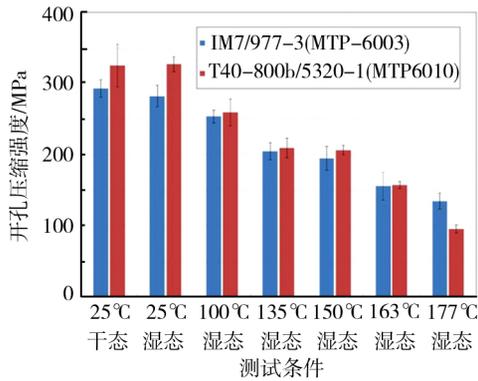


图4 IM7/977热压罐成型与T40-800b/5320-1非热压罐成型开孔压缩性能

Fig. 4 Open-hole compression strength of IM7/977 and T40-800b/5320-1

和其他主/次承力构件的制造。在航天方面,NASA与波音合作,利用 Cycom5320-1/IM7通过真空袋成型方式制造了直径为2.4 m和5.5 m的低温贮箱[图5(a)],与金属贮箱相比,减重超30%,成本降低

25%,未来将发展直径为8.4和10 m的更大尺寸贮箱。复合材料贮箱已通过了地面试验考核,如图5(c)所示。不仅如此,NASA采用非热压罐技术研发更大尺寸的燃料贮箱和其他大型航天器复合材料构件,如10 m直径的太空发射系统的整流罩等。

国外经过多年的技术储备和发展,形成了成熟的OoA预浸料货架产品,但目前主要以环氧树脂为主,见表1,其制造工艺性和力学性能都可达到航空航天领域结构复合材料的技术要求,也在次承力和主承力结构件上得到了广泛的应用。

在更高耐高温等级的双马树脂预浸料方面,美国Renegade公司研发了适合真空压力成型的RM-3004 OoA预浸料,制备了6.35 mm厚的零件,孔隙率仅为0.5%,其各方面力学性能与热压罐工艺成型的复合材料相当,已经在飞机翼梁上验证。NASA langley研究中心开发了更高耐热等级的OoA聚酰亚胺材料,LaRCTM PETI-9/IM7预浸料通过真空袋和烘箱所得材料的性能与热压罐成型所得的性能相近。



(a) 2.4 m非热压罐低温贮箱

(b) 5.5 m自动铺丝液氢贮罐

(c) 运抵试验基地贮箱

图5 OoA预浸料在航天贮箱的应用

Fig. 5 Applications of OoA prepreg in space tank

表1 国际高性能碳纤维/环氧树脂OoA预浸料货架产品

Tab. 1 High performance shelf products of carbon fiber/epoxy OoA prepreg

公司	树脂体系	固化条件	应用
ACG (Cytec)	IM7/MTM44-1	130°C/2h + 180°C/2h	A350副翼、襟翼、翼盒壁板、整流罩等
	IM7/MTM45-1	130°C/2h + 180°C/2h	ACCA机身,白色骑士飞机机身和机翼
	T700/MTM46	120°C/1h + 180°C/1h	Columbia 400
Cytec	IM7/CYCOM 5320-1	121°C/2h + 177°C/2h	液氢储箱,庞巴迪里尔飞机主承力结构
Hexcel	IM7/M56	110°C/1h + 180°C/2h	A320整流罩
Toray	T700/2510	93°C/2h + 132°C/2h	西锐SR飞机翼梁,通飞AG300
Tencate	TR50S/TC275	135°C/2h	西锐SF50飞机机体

1.2 国内现状

北京航空材料研究院在国内率先开展OoA预浸料的研制工作。张宝艳、陈祥宝等首先开发了适于真空压力成型的低温固化环氧树脂LT-03体系,之后通过设计新型固化剂和树脂制备技术的优化,延

长了预浸料的室温储存期,研制了综合性能更好的LTVB-01/T700SC非热压罐预浸料体系。之后继续开发了成型周期<4 h的真空成型复合材料树脂体系VB-90,制备的复合材料孔隙率低、性能高。典型的真空成型T700/VB90复合材料孔隙率不到1%,室

温层剪强度为 76.5 MPa。并且该材料在高温湿态 (90 ℃) 条件下弯曲和层间性能保持率均大于 55%。应用方面,采用 LT-03A 制备的长为 10.5 m 的无人机机翼通过了静力考核。利用 VB-90/T700 真空压力成型制备的直升机后行李舱门复合材料构件通过了静力考核,承载和抗变形能力与热压罐成型构件相当^[7]。

航天材料及工艺研究所报道了 OoA 成型 T800/607 热熔预浸料及其复合材料性能,预浸料制备时预留了部分干纤维作为排气通道,真空条件下制备的 1~6 mm 层压板成型质量好,孔隙率远小于 1%,性能与热压罐固化的复合材料相当^[8]。目前,该预浸料已经在支座盖板、锥壳蒙皮、T 型桁条、网格蒙皮等典型结构形式构件上获得验证,制件孔隙率 < 1%,成型质量良好。

在民用领域,航天材料及工艺研究所开发了无卤阻燃的 610B 系列 OoA 预浸料,真空压力成型复合材料孔隙率低,目前已经在轨道交通复合材料车体和车头罩等领域取得应用。百合航太复合材料公司开发了 BAC310 阻燃 OoA 预浸料用于车辆内饰和地

板制造。威海光威复合材料公司研制的 9A16 等 OoA 预浸料在汽车、风机叶片上取得应用。

总的说来,国内 OoA 材料起步较晚,但发展迅速,在民用领域的推广应用水平要优于航天航空领域。尽管材料及性能水平已经与国际主流水平相当,但在基础数据积累、构件验证和工程应用上与国外存在明显的差异,这成为 OoA 预浸料推广应用的主要障碍。

2 缺陷控制方法

高性能复合材料大多采用热压罐成型的原因是因为热压罐可以在预浸料固化成型过程中提供足够大的外部压力,以此抑制孔隙的生成。而在真空袋成型工艺中,预浸料压力最大为一个标准大气压(约 0.1 MPa),挥发组分只能通过逸出的方式排出。因此如何有效降低成型复合材料的孔隙率是 OoA 预浸料成型技术需要突破的主要难点^[9]。如图 6 所示,复合材料孔隙的主要来源是陷入预浸料铺层中的空气,如何有效和快速地除去大部分陷入的空气是需要解决的关键问题,针对这一问题,可以通过设计合适的树脂及预浸料体系和成型工艺的优化得到有效解决。

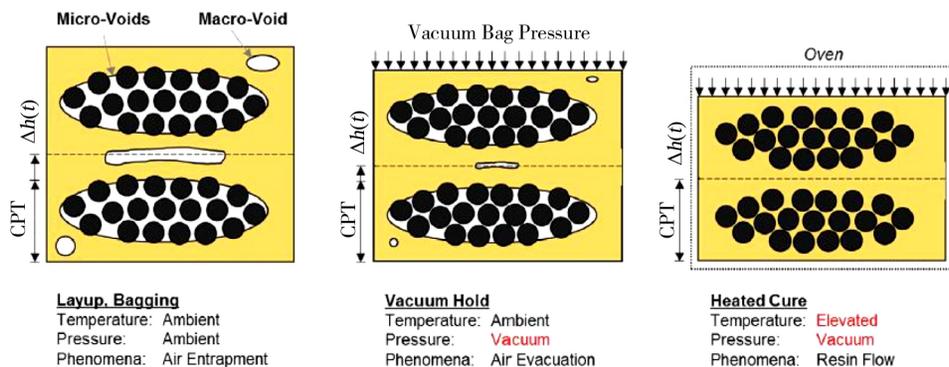


图 6 复合材料成型过程气泡的形成与消除

Fig. 6 Formation and elimination of bubbles in composite forming process

2.1 OoA 树脂

树脂基体基本决定了预浸料的工艺和使用性能,除了具备良好的流动性、浸润性和足够长的贮存寿命外,OoA 树脂相比于热压罐成型树脂自身挥发物含量应该更低、流变行为更精细可控。因此在树脂制备过程中,尽量采用真空条件制备,尽可能除去树脂体系中夹杂的空气、水汽和易挥发物,如果需要保存,则注意密封。有研究表明在树脂中添加少量消泡剂,能提升真空压力成型的复合材料质量与性能,但这种方法并不具备普适性,因为需要针对不同的树脂体系,选择到理想的消泡剂很难^[10]。

在固化过程中,树脂体系的流动是夹杂气体排出的有效途径。图 7 则为 ACG 真空固化树脂的黏

度-温度曲线。可以看出,树脂体系有相似的流变行为^[11]。在常温时树脂黏度不宜过低,介于 $10^4 \sim 10^5$ Pa·s 比较合适,树脂过黏,容易在铺覆过程中包裹大量空气,且堵塞排气通道,太高了则预浸料铺覆性太差。而在升温固化过程中,树脂要有足够的流动性以充分浸润纤维,所达到的最低黏度介于 1~10 Pa·s 比较合适,最低黏度过低,则树脂流动过快,可能导致夹杂气体有效导出前树脂已将导气通道堵塞,如果最低黏度过高,则在有限的一个大气压下,树脂流动性不足,不足以充分浸润纤维,复合材料孔隙率会增加。另外树脂应该在合适的黏度区域保持一段时间,以保证足够的时间让夹杂气体和挥发物排出^[12]。

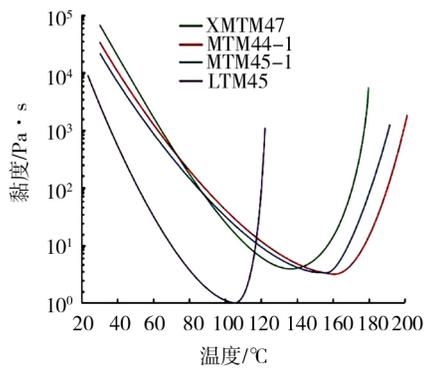


图7 OoA树脂黏度-温度曲线

Fig. 7 Viscosity-temperature curves of OoA resin

2.2 OoA预浸料

预浸料是复合材料重要的中间体,其性能对最终复合材料的成型质量和性能关系重大,相比于仅热压罐成型预浸料,OoA预浸料在浸渍程度和室温储存期两方面应具备更高的要求。对于自动铺丝和自动铺带技术的OoA预浸料,与热压罐成型预浸料类似,应尽可能浸渍纤维使预浸料中干纤维的量最少。而对于手工铺层的OoA预浸料,研究表明部分浸润的预浸料能够将干纤维作为挥发物的排除通道,提高预浸料的气体渗透性^[13]。江苏恒神陈帅金等系统研究了单面浸渍的非热压罐预浸料浸渍程度对复合材料成型质量的影响。结果表明,织物预浸料浸渍度为22.2%时,复合材料的综合性能最佳,达到热压罐的水平^[14]。乌云其其格等也提到,针对非热压罐成型预浸料3233VB/EW180B玻璃布预浸料,胶膜对纤维的浸渍程度应控制得当,最好在织物厚度的90%以内,以保证成型过程中未浸透的干纤维起到排气作用^[15]。事实上,Cytec的5320预浸料就采用了树脂部分浸润的形式(图8)。

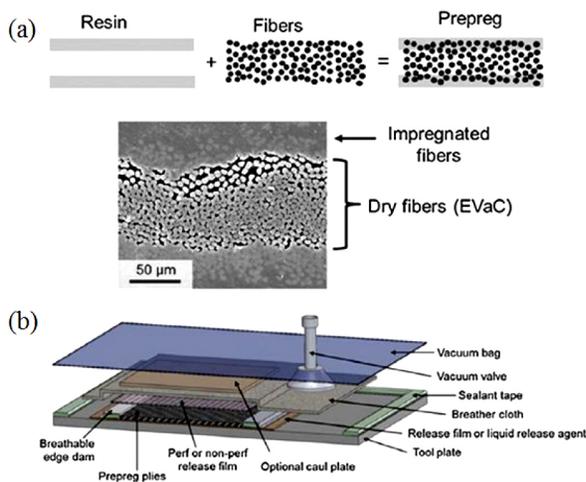


图8 Cytec 5320/IM7预浸料浸润状况

Fig. 8 Partly impregnated Cytec 5320/IM7 prepreg

真空成型工艺对树脂及预浸料的流变性质有了苛刻的要求,因此对于OoA预浸料流变特性的稳定性及室温储存期提出了更高的要求。另外,OoA成型技术突破了热压罐尺寸限制,适合于制造大型和超大型结构件,考虑到制造工期,预浸料应具备更长的室温储存期,目前主流OoA预浸料室温储存期一般都不少于30d。

2.3 成型工艺

2.3.1 固化工序

OoA预浸料制备复合材料时,应该根据树脂的流变特性制定合适匹配的固化制度,包括升温速率、恒温温度和恒温时间等固化工序参数,应确保在树脂凝胶前气体排除通道是畅通的,由此尽可能多的排除体系内的挥发物,同时又确保树脂在固化后期黏度降低、完全浸润纤维。陈帅金等详细研究了第一阶段固化温度和恒温时间对复合材料成型质量的影响,见图9,选择130°C时,黏度低利于树脂浸渍纤维,但凝胶时间短限制树脂充分浸渍纤维,选择110°C时,黏度过高,不利于树脂浸渍纤维,最终确定第一阶段固化温度为120°C,兼顾了树脂的流动性和流动时间,而固化时间,则是选择足够浸渍程度的最短时间,最终确定为2h,得到的复合材料性能最佳^[14]。另外,足够的固化真空度,可保证足够的气体排除和树脂流动驱动力。

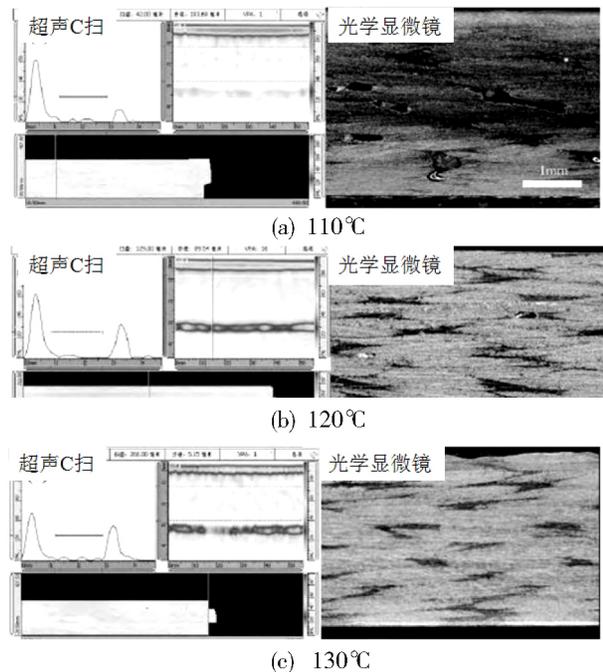


图9 不同第一阶段固化温度下层压板的超声C扫和光学显微镜图片

Fig. 9 Ultrasound C-scan and optical microscope images of laminates curing at different first stage temperatures

2.3.2 铺覆和包封工艺

真空固化成型工艺步骤基本与热压罐固化工艺步骤相同,但需在预浸料铺覆时尽量减少夹杂、包裹气体,国际上常用的做法是长时间的预压实过程,每铺覆几层,即抽一次真空压实一定时间,尽可能多地排除铺层中夹杂的气体,但预压实过程会导致产品成型周期延长,有悖于降低成本的初衷。近期的研究成果表明,长时间的预压实过程并非必需步骤,可以用较低温度的短时恒温来替代漫长的预压实过程^[16]。

预浸料面内(沿着纤维束方向)透气性远大于厚度方向,因此采取合理的真空袋包封方式,合理设置导气通道,可有效提高复合材料成型质量。双真空袋(DVB)则是一种适合 OoA 的包封方式,具体如图 10 所示。两层真空袋之间放置一导气工装,两层均与真空系统连接,在复合材料固化过程中,首先内外同时抽真空使预浸料铺层暴露在真空中但不承受压实的作用力,利于挥发分逸出,随后将外层真空撤掉,内真空袋施压加到制件上。研究表明,DVB 相比单真空袋,成型质量显著提升^[17]。

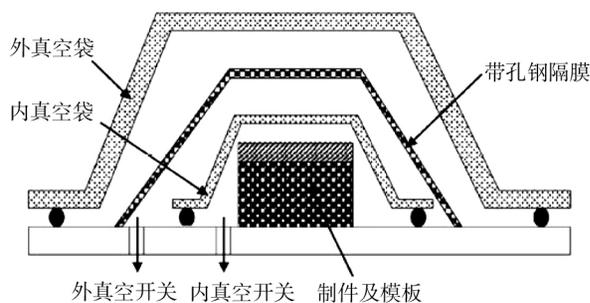


图 10 DVB 工装示意图

Fig. 10 Drawing of DVB tooling

2.3.3 其他

OoA 构件制备过程中,环境的温、湿度等会对最终制件的孔隙率有影响。因此要控制好预浸料的储存和使用环境条件,尽量降低环境中湿度,减少预浸料在储存和铺贴包覆过程中的吸湿;控制好预浸料的室温储存时间,以免预浸料流变特性变化太大影响制件成型质量和性能。

3 结语

OoA 成型复合材料在降低成本、超大型制件等方面具有明显优势。国际上 OoA 预浸料研制起步较早,已有众多成熟的 OoA 预浸料货架产品,涵盖了不同耐温等级的树脂体系,也在航空航天主承力结构上获得了广泛的应用验证,积累大量的基础数据;相比之下,国内起步较晚,材料体系性能基本达到国际水平,但在产品验证上严重不足,无法给予设计方

足够的信心,阻碍了其推广应用。OoA 预浸料成型技术中,可通过尽量减少树脂体系中挥发物含量、精细调控树脂体系反应和流变特性、控制预浸料中合理的纤维和树脂浸润程度、优化成型工艺等手段有效降低复合材料的孔隙率和其他缺陷。随着 OoA 预浸料体系和相关成型技术的不断验证和日渐成熟,其应用前景必然更加广阔。

参考文献

- [1] 赵云峰,孙宏杰,李仲平. 航天先进树脂基复合材料制造技术及其应用[J]. 宇航材料工艺,2016,46(4):1-7.
- [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(6):2-12.
- [3] 唐见茂. 航空航天复合材料非热压罐成型研究进展[J]. 航天器环境工程,2014(6):577-583.
- [4] 王旭. 非热压罐预浸料成型技术的研究与发展[J]. 纤维复合材料,2009(2):9-12.
- [5] 刘亚威. 基于真空袋的预浸料非热压罐制造技术的发展[J]. 国防制造技术,2013(5):17-21.
- [6] MARK S, THOMAS C, ANDREW G. The development of out-of-autoclave composite prepreg technology for aerospace applications [C]. Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE), Long Beach CA, 2011.
- [7] 陈祥宝,张宝艳,李斌太. 低温固化高性能复合材料技术[J]. 材料工程,2011(1):1-6.
- [8] 周宇,樊孟金,尚呈元,等. OoA 成型 T800/607 复合材料制备及性能[J]. 宇航材料工艺,2017,47(3):57-60.
- [9] CENTEA T, GRUNENFELDER L K, NUTT S R. A review of out-of-autoclave prepreps-material properties, process, phenomena, and manufacturing considerations [J]. Composites: Part A, 2015, 70: 132-154.
- [10] 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
- [11] 罗云烽,彭公秋,曹正华,等. 航空用热压罐外固化预浸料复合材料的应用[J]. 航空制造技术,2012(18):26-31
- [12] 杨茂伟,刘建,刘振濮,等. 非热压罐成型低孔隙率复合材料技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(6): 21-25.
- [13] THORFINN SON B, BIERMANN T F. Degree of impregnation of prepreps-effect on porosity [C]//32nd International SAMPE Symposium, 1987.
- [14] 陈帅金,徐辰,吴国庆,等. 非热压罐预浸料制备及成型工艺研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2017(3):90-95.
- [15] 乌云其其格. 一种非热压罐成型高性能玻璃布复合材料性能研究[J]. 高科技纤维与应用,2017(2):41-45.
- [16] RIDGARD C. Process selection and optimization for out-of-autoclave prepreg structures [P]. SAMPE, 2017: 54.
- [17] 李斌太,张宝艳,邢丽英,等. 复合材料双真空袋成型工艺研究[J]. 航空材料学报,2006(3):222-225.

电弧风洞加热条件下聚四氟乙烯烧蚀热响应特性

郝金波 那 伟 陈政伟

(北京航天长征飞行器研究所, 北京 100076)

文 摘 高温加热条件下,由于聚四氟乙烯的热解,对烧蚀温度场计算结果有较大影响,为了提高聚四氟乙烯烧蚀温度场计算精度,建立了聚四氟乙烯烧蚀温度场计算方法,对电弧风洞加热条件下聚四氟乙烯表面烧蚀热响应特性进行了验证研究。理论计算和试验测量结果对比表明:230~323 ℃升温区间内,随时间增长,温度逐渐升高,理论计算与试验测量结果变化趋势一致;323~680 ℃升温区间内,随时间增长,试验测量温度逐渐升高,理论计算温度为定值,理论计算与试验测量结果存在一定偏差;680~390 ℃降温区间内,随时间增长,温度降低,理论计算高于试验测量值,这与理论计算烧蚀量存在偏差有关。采用聚四氟乙烯材料烧蚀温度场计算方法,可以有效模拟高温加热条件下聚四氟乙烯热响应特性,从而为产品设计提供参考。

关键词 聚四氟乙烯,烧蚀热响应,温度场

中图分类号:TQ12

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.003

Thermal Effect Analysis of Polytetrafluoroethylene Under Arc Heater High Temperature Environment

HAO Jinbo NA Wei CHEN Zhengwei

(Beijing Institute of Space Long March Vehicle, Beijing 100076)

Abstract Under high temperature heating condition, calculation result of the temperature profile of the the polytetrafluoroethylene was effect by the dynamic ablation pyrolysis greatly. To improve the computing precision of the temperature profile, the method for computing the ablation temperature field for polytetrafluoroethylene has been set up, which has been tested by the thermal response characteristic of the polytetrafluoroethylene under arc heater high temperature environment. By comparing the theoretical and the experimental results under arc heater high temperature environment, the results show that the temperature increases with the time passes during 230 ℃ to 323 ℃ temperature rising zone. The theoretical result changes in the same tendency with the experimental result. During 323 ℃ to 680 ℃ temperature rising zone, the temperature of experiment increases with the time passes. When the theoretical temperature is fixed, the theoretical result deviates from the experimental result. During 680 ℃ to 390 ℃ temperature reducing zone, the temperature of experiment decreases with the time passes. The theoretical temperature is higher than that of the experimental result. It is associated with the computing deviation of the ablative data. By using ablation temperature computing method, it can simulate the thermal response characteristics of the polytetrafluoroethylene under the arc heater high temperature environment effectively. It can provide reference for the design of products.

Key words Polytetrafluoroethylene, Ablation thermal effect, Temperature profile

0 引言

聚四氟乙烯制品对各种强酸、强碱、氧化剂具有绝对惰性,介电性能良好且稳定,加工性能及隔热性能优异,广泛应用于中低马赫数飞行器局部透波窗口。聚四氟乙烯受热会发生热解,不会发生碳化,高

温受热的情况下,会发生升华烧蚀。当加热到327 ℃时,聚四氟乙烯由于晶相转变需要吸收较多的热量;在温度高于400 ℃时,聚四氟乙烯会产生较明显的分解,但主要是分子主链发生断裂。升华烧蚀与熔化烧蚀的区别在于前者烧蚀材料与边界层气体相互作用

收稿日期:2018-12-16

第一作者简介:郝金波,1969年出生,博士,高级工程师,主要从事飞行器防热结构设计工作。E-mail:haojinbo@china.com.cn

用更加显著。由于材料本身热容、升华潜热和热解吸收了部分气动加热,降低了加热物体表面温度。因此,聚四氟乙烯可广泛用于透波窗口设计。

有关研究聚四氟乙烯烧蚀热解的文献很多。胡开达等^[1]采用热红联用分析方法,研究了悬浮聚四氟乙烯细粉热解规律,并对裂解产物进行了表征。梁翹翹^[2]研究了聚四氟乙烯热解过程特征。夏睿全等^[3]研究了影响PTFE废料热解过程主要原因。朱颀等^[4]针对聚四氟乙烯颗粒,建立了热解动力学方程。郭晓娟等^[5]利用差热热重分析仪研究了PTFE基材热解规律。曲丽君等^[6]应用锥形量热仪法研究了PTFE织物的燃烧特性。E. M. Tolstopy^[7]采用激光技术研究了聚四氟乙烯的烧蚀特性。Jennfifer Congdon^[8]采用聚四氟乙烯热响应模型对电弧加热条件下试验件的烧蚀后退率等进行了研究。Clyde W. Winters等^[9]采用燃气流试验技术研究了聚四氟乙烯材料在飞行马赫数8.48、飞行高度7620 m时的烧蚀特性。Bilal A. Bhutta等^[10]采用一种新的考虑化学反应的超声速流场技术研究了从海平面到76200 m高度、不同马赫数飞行的飞行器飞行特性。研究表明,从海拔25560 m到76200 m高度,采用聚四氟乙烯理论计算模型与经验计算公式计算结果相比,误差在10%以内。Bilal A. Bhutta等^[11]研究了低海拔到高海拔飞行器三维烧蚀再入飞行流场,研究开发了聚四氟乙烯烧蚀计算模型,并将其与流场计算进行耦合,从而对结构表面烧蚀速率进行模拟仿真。Norio Arai^[12]研究了聚四氟乙烯在高温对流、辐射加热条件下的计算模型。K. Kindler等^[13]研究辐射传递对聚四氟乙烯计算结果的影响。Ronald B. Pope^[14]研究了计算聚四氟乙烯的烧蚀计算程序,该程序可以对气动加热条件下聚四氟乙烯的烧蚀速率和表面温度进行模拟,准确计算聚四氟乙烯烧蚀温度场可为产品设计提供重要参考依据。但上述研究多是在热分析仪或热解反应器等加热条件下研究聚四氟乙烯的热解特性。针对聚四氟乙烯在电弧风洞高温瞬态气动加热条件下的热响应特性,在国内研究未见报道,该使用特性对飞行器电磁窗设计具有重要意义。本文通过电弧风洞加热试验研究了聚四氟乙烯烧蚀热响应特性,建立了数值模拟聚四氟乙烯表面烧蚀温度场仿真方法,对聚四氟乙烯表面电弧风洞高温加热条件下温度和烧蚀特性进行数值仿真分析。

1 温度场计算

1.1 能量守恒方程

传热微分方程式是描写传热过程共性的数学表达式,求解传热问题,实质上归结为对传热微分方程式的求解。根据聚四氟乙烯传热的特点,考虑材料热解吸热,不考虑辐射情况下,列出能量守恒方程为^[12]:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_p + \tilde{Q} \quad (1)$$

$$Q_p = -A_p \rho H_p(T) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, ρ 为材料的密度, C 为材料比热容, k 为材料的热导率, Q_p 为材料分解热, T 为材料温度, t 为时间, A_p 为有效碰撞频率, H_p 为分解热, E 为活化能, R 为摩尔气体常量。 \tilde{Q} 为由于其他原因引起的热量变化。

1.2 考虑热解烧蚀计算

考虑聚四氟乙烯烧蚀时,表面热平衡方程^[11]:

$$Q_0 \left(1 - \frac{H_w}{H_{RE}}\right) - Q_R = \rho \dot{s} \left[C(T_w - T_0) + \beta(h_{RE} - h_w) + H_V \right] \quad (3)$$

式中, Q_0 为物面冷壁热流, h_w 为空气壁焓, h_{RE} 为恢复焓, Q_R 为壁面辐射热流, \dot{s} 为材料的烧蚀速率, T_w 为表面温度, T_0 为材料内部温度, H_V 分解热, β 为发汗系数,可以近似表示如下:

$$\beta = \tilde{N} \left(\frac{29}{M}\right)^{\tilde{\alpha}} \quad (4)$$

式中, \tilde{M} 为引射气体分子量,其中 $0.67 \leq \tilde{N} \leq 0.72$, $0.25 \leq \tilde{\alpha} \leq 0.4$ 。对于聚四氟乙烯气体组元 C_2F_4 , $\beta = \frac{2}{3} \left(\frac{29}{100}\right)^{\frac{1}{4}} = 0.49$ 。

对聚四氟乙烯作准定常烧蚀假设,假定平行于试验件方向温度变化可以忽略,仅考虑试验件法向的温度变化,不考虑试验件热物性参数随温度的变化。一维结构温度场可通过以下传热方程求解:

$$\rho C (-\dot{s}) \frac{dT}{dx} = k \frac{d^2T}{dx^2} \quad (5)$$

通过积分方程,得到:

$$\rho C (-\dot{s}) T = k \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

$$\rho C (-\dot{s}) dx = k \frac{dT}{T} \quad (7)$$

$$d(\ln T) = (-\dot{s}) \frac{\rho C}{k} dx \quad (8)$$

$$d(\ln T) = (-\dot{s}/a) dx \quad (9)$$

式中, $a = \frac{k}{\rho C}$ 。对式(9)进行积分:

根据给定边界条件 $T(0) = T_w$, $T(\infty) = T_0$

$$\frac{T - T_0}{T_w - T_0} = \exp(-\dot{s}x/a) \quad (10)$$

在 $x = 0$ 处,将上式线性展开,得到:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_w} \left[1 + \left(1 - \frac{T_0}{T_w}\right) \frac{\dot{s}}{a} x \right] \quad (11)$$

聚四氟乙烯的热解反应速率公式:

$$\frac{\dot{W}}{\rho} = B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

由公式(11)和(12),得出烧蚀速率 \dot{s} 的表达式:

$$\dot{s}^2 = \frac{aB \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right)}{\frac{E}{RT_w} \left(1 - \frac{T_0}{T_w}\right)} \quad (13)$$

式中, B 为指前因子,烧蚀速率和表面温度 T_w 为未知量。烧蚀情况下,采用固定坐标系内移动节点坐标方法,将烧蚀计算所得外边界温度作为边界条件,进行结构内部的温度场求解。

1.3 无烧蚀温度场计算

对于由 n 层材料构成的结构,将每层材料分别划分成 $M(i)$ 层,每一层用一个节点代替,节点的温度代表不同层的温度,根据能量守恒原理给出方程组。

对于外边界节点:

$$Q_0 \left(1 - \frac{H_w}{H_{RE}}\right) - Q_R = \frac{k_{(i)}}{\Delta x_{(i)}} (T_m - T_{m+1}) + \frac{(Cp\Delta x)_{(i)}}{2\Delta t} (T_m - T_m^0) \quad (m=1, i=1) \quad (14)$$

对于内部节点:

$$\frac{k_{(i)}}{\Delta x_{(i)}} (T_{m-1} - T_m) = \frac{k_{(i)}}{\Delta x_{(i)}} (T_m - T_{m+1}) + \frac{(Cp\Delta x)_{(i)}}{\Delta t} (T_m - T_m^0) \quad (15)$$

$$m = \sum_{j=1}^i M_{(j-1)} + 2, \sum_{j=1}^i M_{(j-1)} + 3, \dots, \sum_{j=1}^i M_{(j)}$$

$$i=1, 2, 3, \dots, n, M_{(0)} = 0$$

对于不同材料交界面节点:

$$\frac{k_{(i)}}{\Delta x_{(i)}} (T_{m-1} - T_m) = \frac{k_{(i+1)}}{\Delta x_{(i+1)}} (T_m - T_{m+1}) + \frac{(Cp\Delta x)_{(i)} + (Cp\Delta x)_{(i+1)}}{2\Delta t} (T_m - T_m^0) \quad (16)$$

$$(m = \sum_{j=1}^i M_{(j)} + 1, i = 1, 2, \dots, n-1)$$

内边界节点:

$$\frac{k_{(i)}}{\Delta x_{(i)}} (T_{m-1} - T_m) = \frac{(Cp\Delta x)_{(i)}}{2\Delta t} (T_m - T_m^0) \quad (17)$$

$$(m = \sum_{j=1}^i M_{(j)} + 1, i = n)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{(i)}}{M_{(i)}} \quad (18)$$

联立方程组,可以得到不同时刻结构温度场。

2 试验研究

为了研究聚四氟乙烯在大气层内高超声速飞行条件下的热响应特性,利用电弧加热器试验设备开展了聚四氟乙烯烧蚀热响应特性试验研究。

试验件结构为3 mm厚聚四氟乙烯+壳体。试验采用电弧加热器亚声速导管试验技术,试验在电弧导管设备中进行。试验设备示意如图1所示。

在靠近矩形喷管出口位置,将试验模型平行于

气流方向放置于导管内,模拟流场参数主要有恢复焓、表面冷壁热流密度等。利用点温仪测量聚四氟乙烯在气流加热情况下的表面温度变化。根据试验流场调试及热参数模拟量分析最终确定的试验状态参数见表1。采用单色点温仪对聚四氟乙烯表面温度进行了测量,单色点温仪量程230~1450℃,聚四氟乙烯表面温度测量结果见图2。

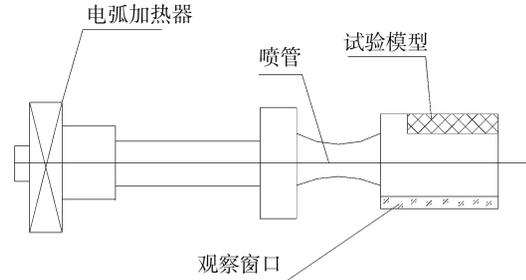


图1 试验设备示意图

Fig. 1 Test equipment sketch

表1 试验流场调试结果

Tab. 1 Test fluid field parameters

轨道台阶	试验时间/s	平均热流/ $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	恢复焓/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	18	≈ 200	≈ 490
2	12	≈ 500	≈ 1020
3	8	≈ 1900	≈ 2180
4	6	≈ 1160	≈ 800

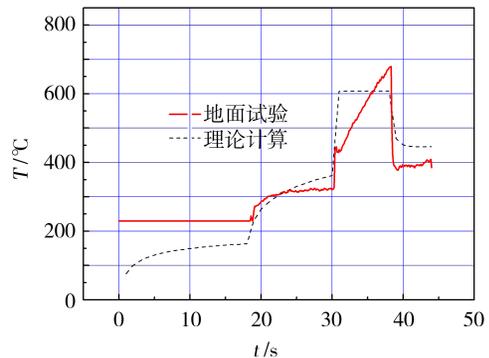


图2 聚四氟乙烯表面温度变化曲线

Fig. 2 Surface temperature curves of the polytetrafluoroethylene

试验过程中对试验件表面烧蚀热响应状态进行了监测记录,各加热台阶表面状态及温度计算与实测结果对比分析如下。

(1)在第1加热台阶(试验时间18 s)时,试验件表面温度为150℃左右,聚四氟乙烯未发生明显变化;由于单色点温仪测量温度下限为230℃,因此当温度低于230℃时,表面温度测量值与实际情况不符合,表面温度测量值为230℃,这是由于试验件表面温度低于测量仪器的量程,造成测量误差,而表面温度随时间的推移,应该逐渐升高。

(2)在第2加热台阶(试验时间12 s)时,试验件

表面温度为320℃左右,聚四氟乙烯已经开始软化升华,聚四氟乙烯表面呈熔融状。理论计算结果与地面试验结果变化趋势一致,随着加热时间增加,温度缓慢上升,理论计算的数值略高于地面测量值,这是由于理论计算中假定物性参数保持不变,因此计算结果存在一定误差。

(3)在第3加热台阶(试验时间8 s)时,聚四氟乙烯继续软化、大面积烧蚀升华。试验结果表明聚四氟乙烯表面温度不断升高,而理论计算温度保持在608℃左右,这与本文理论计算模型中所设的烧蚀判据及稳态假设相关,当聚四氟乙烯开始烧蚀后,理论计算结果存在一个温度保持不变的区间,这与实际的测温结果存在一定差异。试验测量的温度数值随时间推移,温度以一定的速率上升。

(4)在第4加热台阶(试验时间6 s)时,表面温度降低至400℃左右。理论计算结果高于实际测量结果,理论计算存在一定误差。这是由于理论建模计算过程中,理论计算烧蚀量低,从而导致温度结果产生误差。

试验件烧蚀前表面为白色且光滑平整,烧蚀后表面状态如图3所示。聚四氟乙烯烧蚀后退量约为2 mm,理论计算烧蚀后退量为1 mm,理论计算值低于实测值。可见在高温热解区域,理论计算表面温度与测量结果偏差较大。整体上看,理论计算结果与地面试验结果变化趋势一致。



图3 试验件烧蚀后照片

Fig. 3 Photographs of the ablation test model

3 结论

考虑烧蚀热解影响聚四氟乙烯烧蚀温度场计算方法,可以对电弧风洞加热条件下聚四氟乙烯表面温度及烧蚀量进行有效模拟,与地面试验结果相比,不同温度区域,温度变化规律不同:230~323℃升温

区间内,随时间增长,温度逐渐升高,理论计算与试验测量结果变化趋势一致;323~680℃升温区间内,随时间增长,试验测量温度逐渐升高,理论计算温度为定值,这与本文理论计算模型中所设的烧蚀判据及稳态假设相关;680~390℃降温区间内,随时间增长,温度降低,理论计算高于试验测量值,这与理论计算烧蚀量存在偏差有关。采用聚四氟乙烯烧蚀温度场计算方法,可以有效模拟高温加热条件下聚四氟乙烯热响应特性,从而可为产品设计提供参考。

参考文献

- [1] 胡开达,宋海秋,郭艳红,等. 悬浮聚四氟乙烯的热解规律与产物表征[J]. 有机氟工业,2009(1):6-9.
- [2] 梁翩翩. 填充聚四氟乙烯热解规律的试验研究[J]. 化工科技,2008,16(2):20-23.
- [3] 夏睿全,张小平. 聚四氟乙烯废料的热解实验[J]. 化工进展,2008,27(1):98-103.
- [4] 朱颀,汪宝,张德立,等. 聚四氟乙烯热解新动力学方程[J]. 化工生产与技术,2008,15(5):7-9.
- [5] 郭晓娟,张于峰,魏莉莉,等. 聚四氟乙烯印刷线路板的热解实验[J]. 华中科技大学学报,2008,36(10):121-124.
- [6] 曲丽君,张明霞,郭肖青,等. 聚四氟乙烯织物的燃烧性能分析[J]. 棉纺织技术,2010,38(4):213-215.
- [7] TOLSTOPYATOV E M. Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO₂ laser beam[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, 38: 1993-1999.
- [8] CONGDON J, BECK R, PRABHU D. Ablation analysis of teflon reference samples tested in the Arc-Jets of NASA/ARC [R]. AIAA 2008-3804, 40th Thermophysics Conference, 2008.
- [9] WINTERS C W, WITTE W G. A flight investigation ablation on a blunted cylinder-flare configuration to a Mach number of 8. 48[R]. NASA TN D-2354, 1964.
- [10] BHUTTA B A, LEWIS C H. A new technique for low-to-high altitude predictions of ablative hypersonic flowfields[R]. AIAA-91-1392, 40th Thermophysics Conference, 1991.
- [11] BHUTTA B A, LEWIS C H. Low-to-high altitude predictions of three-dimensional ablative reentry flowfields[R]. AIAA-92-0366, 40th Aerospace Science Meeting Exhibit, 1992.
- [12] ARAI N. Transient ablation of Teflon in intense radiative and convective environments[J]. AIAA. J., 1979, 17(6):634-640.
- [13] KINDLER K. Influence of the partial optical transmittance on transient ablation of polytetrafluoroethylene [R]. AIAA-9-77-785, 12th Thermophysics Conference, 1977.
- [14] POPE R B. Simplified computer model for predicting the ablation of teflon[J]. J. Spacecraft, 1975, 12(2):83-88.

基于遗传优化算法的微通道紫铜热交换器扩散连接工艺

叶建华 陈明和 谢兰生 苏楠 罗峰

(南京航空航天大学机电学院, 南京 210016)

文 摘 基于遗传优化算法,进行了T2紫铜同种材料扩散连接工艺研究。采用正交试验方法,结合BP神经网络和多目标遗传算法,以扩散连接时的温度、压力、保温时间为输入变量,以扩散连接后的试样焊合率和变形量为输出变量,对扩散连接工艺参数进行优化,并实施相应的扩散连接验证试验。结果表明:T2紫铜合适的扩散连接工艺参数为:温度780℃、压力7.5 MPa、保温时间120 min,此条件下焊合率可达95.26%,变形量为0.166 mm。采用此工艺参数进行微通道热交换器零件制造,厚度方向变形量0.162 mm,经超声C扫描后连接情况良好,经耐压防漏检测后满足密封性及设计要求。

关键词 微通道热交换器,T2紫铜,扩散连接,多目标遗传算法

中图分类号: TG457.1

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.004

Diffusion Bonding Process of Microchannel Copper Heat Exchanger Based on Genetic Optimization Algorithm

YE Jianhua CHEN Minghe XIE Lansheng SU Nan LUO Feng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Based on genetic optimization algorithm, the diffusion bonding process of T2 copper was studied. Used orthogonal test method and combined with back propagation (BP) neural network and multi-objective genetic algorithm, the temperature, pressure and holding time of the diffusion bonding are taken as input variables and the bonding rate and deformation of the sample were taken as output variables after diffusion bonding. The process parameters of diffusion bonding were optimized, and the corresponding diffusion bonding verification test was carried out. The results show that the appropriate diffusion bonding process parameters of T2 copper are: the temperature is 780 °C, the pressure is 7.5 MPa and the holding time is 120 min. Under this condition, the bonding rate can reach 95.26% and the deformation is 0.166 mm. The above-mentioned process parameters are used to manufacture the parts of the microchannel heat exchanger, and the deformation in the thickness direction is 0.162 mm. After ultrasonic C-scanning, the bonding condition is good, and the sealing and design requirements are satisfied after the pressure-proof and leak-proof detection.

Key words Microchannel heat exchanger, T2 copper, Diffusion bonding, Multi-objective genetic algorithm

0 引言

微通道热交换器是从电子换热领域发展而来进行微型化创新得到的大尺度微通道冷却装置,相比于常规换热器具有很大的优势:微尺度传热传质技术、换热速度快、运行稳定、制造成本低和使用寿命长等,使得微通道热交换器迅速向航空航天、微型核反应堆、相控阵雷达、燃料电池动力系统等重大领域拓展^[1-2]。

微通道热交换器常采用传热效率高的材料制造,如T2紫铜,相比于其他材料,T2紫铜具有导热率

高、优良的延展性以及抗腐蚀性能等优点。但由于其导热率高,在焊接过程中,容易出现焊缝难融合、易变形、热裂纹和气孔倾向问题^[3]。目前,用于T2紫铜的焊接方法主要有TIG焊、钎焊、激光焊和搅拌摩擦焊等。马闯等^[4]研究了T2紫铜板对接TIG焊接工艺,分析了焊接工艺参数对焊接接头的影响,并在合适的工艺参数下得到了良好的焊接效果。ZAHARINIE等^[5]研究了T2紫铜板上的钎焊试验,分析了表面粗糙度对紫铜钎焊的影响,通过使用平均表面粗糙度,得到了较好的T2紫铜钎焊接头。何力

收稿日期:2018-10-29

第一作者简介:叶建华,1994年出生,硕士,研究方向为材料加工工程。E-mail:18851177579@163.com

佳等^[6]对2 mm厚T2紫铜板进行了未预热和不同温度预热(100, 150, 200 ℃)的激光焊接,研究了焊前预热对焊接接头组织和性能的影响。贺地求等^[7]采用搅拌摩擦焊的方法研究了T2紫铜和不锈钢异种金属的焊接,通过对焊接接头的微观组织观察分析,得到了成形良好、变形小的焊接接头。

扩散连接技术作为一种新型的固态连接工艺,在一定的温度、压力、时间和真空度下,使焊接面两侧材料通过原子相互扩散,从而实现连接,得到的焊接接头质量较好^[8]。目前,国内外期刊对T2紫铜同种材料扩散连接的研究报道较少,大多数都是研究T2紫铜作为中间层或者异种材料的扩散连接^[9-12]。本文为弥补这方面不足,研究了T2紫铜同种材料扩散连接,采用多目标遗传算法对其扩散连接工艺参数进行优化,对焊后扩散连接质量进行检测,并对微通道热交换器进行扩散连接制造工艺验证。

1 实验

T2紫铜,试样尺寸为10 mm × 10 mm × 2 mm,其化学成分如表1所示,原始金相组织如图1所示。试验前需对焊接试样进行表面预处理,使用砂纸进行沾水轻微打磨,在经过酸洗、碱洗去除表面氧化膜。

表1 T2紫铜化学成分
Tab. 1 Chemical composition of T2 copper

							w/%
Cu	Fe	Pb	S	Sb	As	Bi	其余
99.90	0.005	0.005	0.005	0.002	0.002	0.001	0.08

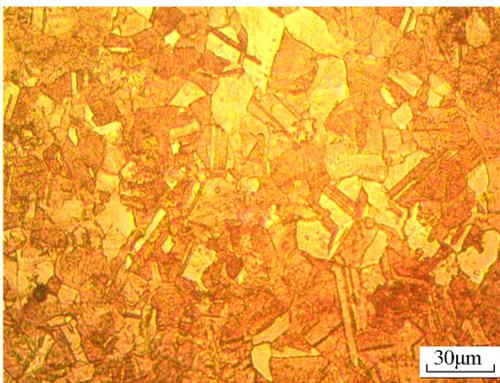


图1 T2紫铜原始金相组织

Fig. 1 Microstructure of T2 copper 200×

以正交试验为基础,利用BP神经网络高度非线性拟合和遗传算法处理非解析表达函数优化问题的特性,以扩散连接时的温度、压力、保温时间为输入变量,以扩散连接后的试样焊合率和变形量为输出变量,对试验输入输出数据先运用BP神经网络进行非线性拟合,再利用多目标遗传算法对试验输入变量所构成的解空间进行最佳工艺参数的全局并行搜索,其流程如图2所示。根据得到的合适工艺参数进

行扩散连接试验,对焊后试样进行焊合率和变形量的检测,并在此工艺参数下进行微通道热交换器制造工艺验证。

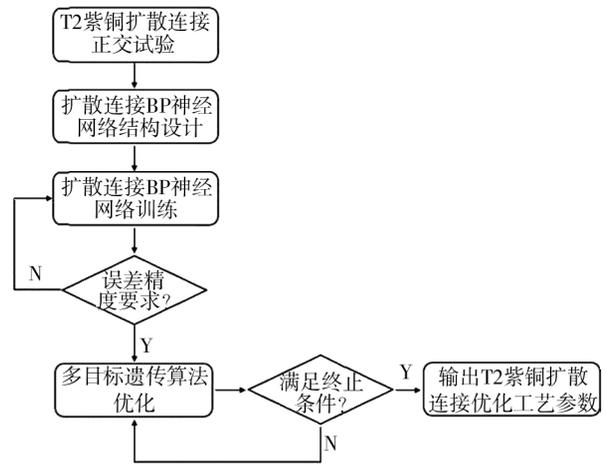


图2 T2紫铜扩散连接多目标遗传算法优化流程图

Fig. 2 Optimization flow chart of multi-objective genetic algorithm for T2 copper diffusion bonding

扩散连接界面的焊合率是衡量焊接接头质量的一个重要依据,通常焊合率越高,焊接质量越好。在实际零件扩散连接制造时,不仅要考虑到焊合率的高低,同时还要注意零件变形量的大小,以防变形量过大,不符合零件的加工制造要求。焊后试样先采用式(1)计算变形量。再用线切割截取一部分,并置于金相显微镜下观察连接界面的结合情况,采用式(2)计算焊合率。

$$\Delta h = h_0 - h_1 \quad (1)$$

$$l = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Δh 为焊接试样的变形量, h_0 为焊接前两个试样总高度, h_1 为焊接后试样总高度, l 为焊合率, l_0 为焊接面上焊缝总长度, l_1 为焊缝上未焊合区域总长度。

2 结果与讨论

2.1 建立训练样本

采用神经网络建立T2紫铜扩散连接工艺参数与试样焊合率及变形量之间的映射关系需要一系列的训练样本,而且训练样本数量足够大或者样本点具有代表性,能够使神经网络模型训练得更加准确^[13]。本文采用正交试验方案设计3因素4水平的扩散连接试验。正交试验法可以减少样本点的数量,使样本点的分布更加均匀、全面,根据正交性原则选出典型的试样点进行试验。根据每个条件下得到的扩散连接后的试样,按公式(1)计算试样变形量,焊后试样经打磨、抛光腐蚀后,按公式(2)计算其焊合率,正交试验方案安排及其结果如表2所示。

表2 扩散连接试验结果

Tab. 2 The results of diffusion bonding test

序号	温度/°C	压力/MPa	时间/min	焊合率/%	变形量/mm
1	720	5.5	60	32.12	0.032
2	720	6.5	90	42.61	0.045
3	720	7.5	120	45.49	0.062
4	720	8.5	150	60.23	0.098
5	750	5.5	90	57.86	0.087
6	750	6.5	120	61.22	0.121
7	750	7.5	150	69.34	0.162
8	750	8.5	60	68.73	0.224
9	780	5.5	120	77.61	0.159
10	780	6.5	150	91.03	0.218
11	780	7.5	60	88.12	0.135
12	780	8.5	90	94.59	0.287
13	810	5.5	150	88.7	0.162
14	810	6.5	60	90.08	0.237
15	810	7.5	90	92.35	0.265
16	810	8.5	120	97.68	0.350

2.2 BP神经网络建模

在进行T2紫铜扩散连接工艺参数优化时,需要建立输入输出变量之间的数学模型。由于扩散连接过程是一个高度的非线性过程,普通方法难以建立焊接工艺参数与焊后焊合率和变形量之间的映射关系,所以本文引入了BP神经网络模型。以扩散连接时的温度、压力、保温时间为输入变量,以扩散连接后的试样焊合率和变形量为输出变量,在Matlab内建立一个3-8-2型的BP神经网络模型,对试验的输入输出变量进行非线性拟合。任取正交试验表内的14组数据作为训练样本,对BP神经网络进行训练,当训练精度满足要求(小于0.001)达到稳定时,停止训练,训练完成后,用剩余2组数据验证网络的可靠性。神经网络模型相关系数可达98.56%,模型预测输出值及实验值之间的相对误差如图3所示,误差相对较小,均在5%以下。

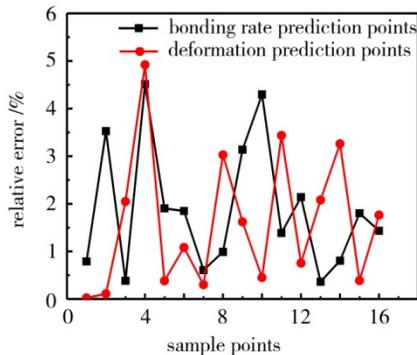


图3 BP神经网络模型预测相对误差

Fig. 3 The predictive relative error of BP neural network model

2.3 多目标遗传算法优化

T2紫铜扩散连接的优化目标有焊合率和变形量两个,是一个多目标优化的问题。对于多目标优化问题,并不能满足所有的目标函数同时达到最优的要求,当某一个目标函数越接近其最优解时,必然导致另一个目标函数越远离其最优解,不存在一个解使得两个目标函数同时达到最优。多目标优化问题往往不存在唯一的最优解,而是有很多个不存在大小关系的解组成的集合,即此集合中的每一组解均与其他解没有优劣关系(即不受其他解支配),该集合称为非支配解集或者非劣解集(Pareto解)^[14]。本文对T2紫铜扩散连接后的要求为焊合率达到90%以上,变形量在0.2 mm以下,由于多目标遗传算法是一个全局寻优最小值的过程,所以构建以下函数:

$$M = 1 - l(0 \leq M < 10\%)$$

$$N = \Delta h(0 < N < 0.2)$$

据此,建立扩散连接优化变量和优化目标如下:

$$\text{优化变量 } F = (T, P, t)$$

$$\text{优化目标 } \begin{cases} \min: M = g_{\text{ANN}}(F) \\ \min: N = f_{\text{ANN}}(F) \end{cases}$$

根据2.2节建立的优化变量和优化目标之间的映射关系(即优化模型),在此基础上,利用Matlab软件里的多目标遗传算法(Gamultiobj)对T2紫铜的扩散连接工艺参数进行优化,得到了一组近似Pareto解,如图4所示。根据焊接质量的要求,得到满足条件的解如表3所示,对输出的优化参数按正交试验表水平值就近取整。

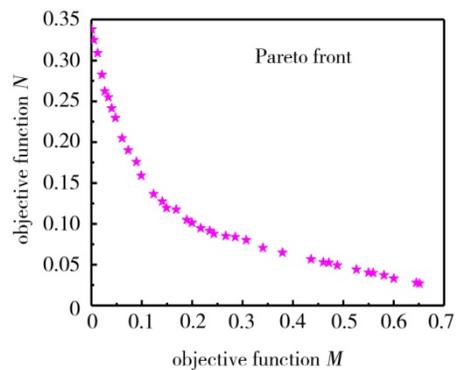


图4 多目标遗传算法的Pareto解

Fig. 4 The Pareto solution of multi-objective genetic algorithm

表3 根据Pareto解得到的优化工艺参数

Tab. 3 Optimized process parameters based on Pareto solution

温度/°C	压力/MPa	保温时间/min
810	6.5	150
780	7.5	120

采用表3两组合适的工艺参数,进行T2紫铜的扩散连接试验验证,焊后的扩散连接试样金相图如图

图5所示,采用公式(1)和(2)计算表3中两组工艺参数下的变形量和焊合率,结果如表4所示。

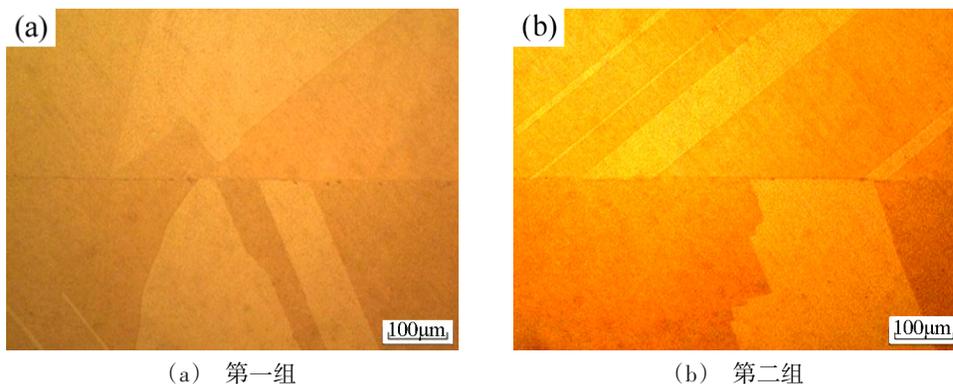


图5 两组合适工艺参数条件下的金相图

Fig. 5 Metallographic diagram of two groups under suitable process parameters 200×

表4 两组合适工艺参数下的焊接质量

Tab. 4 Bonding quality of two sets suitable process parameters

组别	变形量/mm	焊合率/%
第一组	0.213	94.82
第二组	0.166	95.26

通过扩散连接试验验证,两组合适工艺参数条件下的焊合率都达到了要求,但第一组的变形量相对较大,超过了T2紫铜焊接质量要求,所以选择第二组工艺参数作为T2紫铜扩散连接最终的工艺参数。

2.4 微通道热交换器制造工艺验证

采用2.3节中最终的工艺参数,本节对内部为0.1 mm的矩形微通道热交换器零件进行扩散连接制造。焊接前热交换器零件如图6(a)所示,焊后零件如图6(b)所示。其厚度方向的变形量为0.162 mm。

保压15 min后无渗漏情况发生,且两侧散热表面没有鼓包产生,说明经扩散连接后的微通道热交换器满足耐压密封性要求。

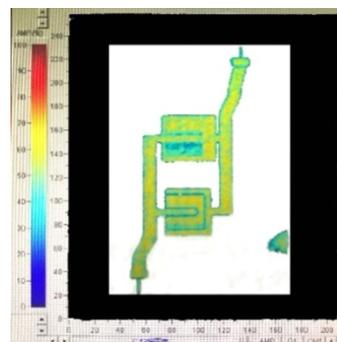
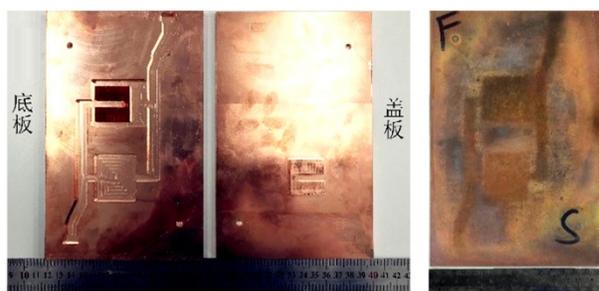


图7 微通道热交换器扩散连接后的超声C扫描图

Fig. 7 Ultrasonic C-scan diagram after diffusion bonding of microchannel heat exchanger



(a) 焊接前零件 (b) 焊接后零件

图6 微通道热交换器焊接前后零件

Fig. 6 The parts of microchannel heat exchanger before and after diffusion bonding

对焊接后零件进行超声C扫描,如图7所示,从图中可以看出,微通道热交换器经扩散连接后,仅右边缘存在部分缺陷区域,后期进行精加工时右侧缺陷区域会被切掉,故可认为连接情况良好。对焊后零件进行耐压防漏检测,设定通水压力为1.6 MPa,

2.5 T2紫铜扩散连接界面结合过程

T2紫铜扩散连接在高于铜再结晶温度而低于铜熔化温度的加热温度下,加压保温一定时间,实现T2紫铜板的固态连接。由于T2紫铜在焊接前需进行加工和除去表面氧化膜工作,导致被焊接的两个表面形成凹凸不平的界面孔洞,界面孔洞消失过程就是连接界面结合过程,整个过程在以塑性流动为主的蠕变变形机理和以原子扩散为主的扩散机理共同作用下完成的^[15]。

通常钛合金和不锈钢等材料的扩散连接界面结合过程有四个阶段:室温装配阶段、两个被焊表面物理接触阶段、界面变晶界阶段以及晶界转移阶段,如图8所示。而对于T2紫铜来说,其界面结合的过程却只包含前三个阶段,而不包括界面消失阶段(即晶界转移阶段)。根据多目标遗传算法优化得到的合适工艺参数,保持温度、压力不变,以30 min为间隔做四次扩散连接试验,对焊后试样的连接界面进行

观察,如图9所示。

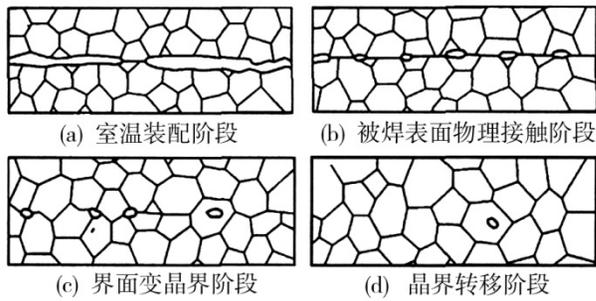


图8 扩散连接界面的结合过程
Fig. 8 The bonding process of diffusion bonding interfaces

分析连接界面不能消失的原因,主要有以下两点。

(1)由于T2紫铜是单相组织,在高温条件下不会发生相变,导致T2紫铜的晶粒异常增大。而原子在晶界的扩散速度要大于晶内,晶粒粗大会降低扩散速度,减小扩散系数。另外,根据金属学理论^[16],晶界能是晶界转移的动能,它与晶界的曲率半径成反比。晶粒越大界面越平直,其曲率半径越大,界面能越小,晶界转移也就越困难。

(2)T2紫铜接头界面可能含有氧化物夹杂,氧化物夹杂的晶界能比紫铜晶粒的晶界能低,阻碍晶界发生转移。对扩散连接界面进行能谱的点扫描分析,如图10所示。可以看出,扩散连接界面处铜元素占有很大的比重,其中氧元素的存在说明连接界面处氧化物夹杂存在的可能性,而碳和硅元素可能是经打磨抛光后研磨粉在试样表面上的残留。

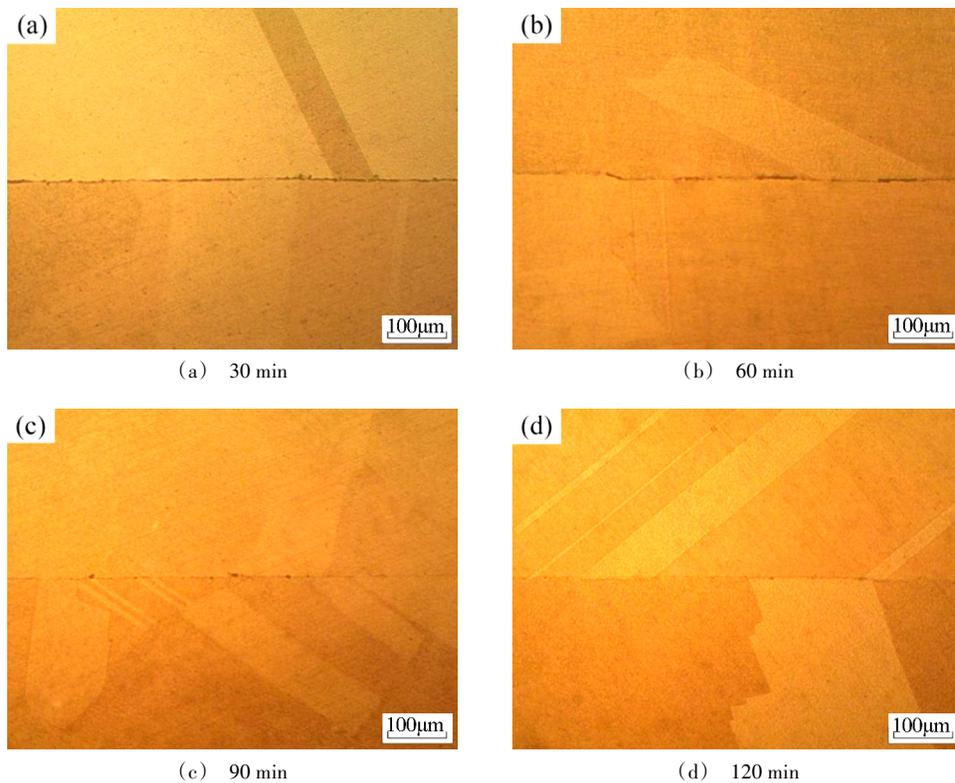


图9 不同时间下扩散连接后的微观金相组织
Fig. 9 Microscopic metallographic structure after diffusion bonding at different times 200×

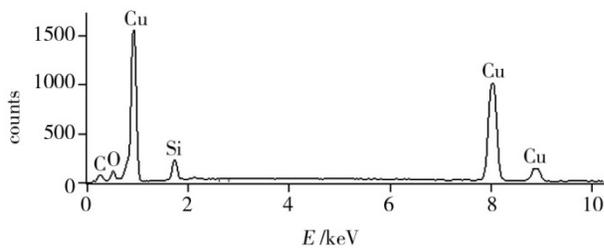


图10 T2紫铜的扩散连接界面处点扫描图
Fig. 10 The dot scan picture of T2 copper diffusion interface

3 结论

(1)以正交试验为基础,基于BP神经网络和多目标遗传算法得到了T2紫铜合适的扩散连接工艺参数:温度780℃、压力7.5MPa、保温时间120min,此条件下焊合率可达95.26%,变形量为0.166mm,达到了T2紫铜扩散连接的质量要求。

(2)在合适的工艺参数条件下进行微通道热交换器的扩散连接制造,得到的微通道热交换器焊接质量较好,厚度方向变形量为0.162mm,超声C扫描

后连接情况良好,经耐压防漏检测后,无渗漏情况发生,表面无鼓包,满足耐压气密性要求,同时,也验证了采用扩散连接技术制造微通道热交换器的工艺可行性。

(3)分析了T2紫铜扩散连接界面不能消失的原因:高温条件下T2紫铜晶粒异常增大,导致界面能越小,晶界转移就越困难,以及接头界面可能存在的氧化物夹杂阻碍晶界发生转移。

参考文献

- [1] 葛洋,姜未汀. 微通道换热器的研究及应用现状[J]. 化工进展,2016,35(s1):10-15.
- [2] 邓大祥,陈小龙,谢炎林,等. 航空航天冷却微通道制造技术及应用[J]. 航空制造技术,2017,60(23):16-24.
- [3] 宁杰,张兴军,张林杰. 激光在紫铜焊接中的应用研究进展[J]. 激光杂志,2015,36(3):1-6.
- [4] 马闯,杨立军,许芙蓉,等. 薄铜板对接TIG焊工艺试验研究[J]. 电焊机,2008,38(3):12-14.
- [5] ZAHARINIE T, HUDA Z, IZUAN M F, et al. Development of optimum process parameters and a study of the effects of surface roughness on brazing of copper [J]. Applied Surface Science, 2015, 331: 127-131.
- [6] 何力佳,王函,张泽洲,等. 焊前预热对T2紫铜激光焊接接头组织和性能的影响[J]. 机械工程材料,2016,40(8):49-52.
- [7] 贺地求,徐少华,彭建红,等. 铜与不锈钢搅拌摩擦焊搭接接头的显微组织[J]. 中国有色金属学报,2012(9):2608-2613.
- [8] KUMAR S S, RAVISANKAR B. Destructive and non-destructive evaluation of copper diffusion bonds [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2016, 23: 13-20.
- [9] 姚智,孔见,孙宁,等. 连接温度对Ti中间层铜/铜异种金属扩散焊接接头组织性能的影响[J]. 热加工工艺,2017(21):244-246.
- [10] ABOUDI D, LEBAILI S, TAOUNET M, et al. Microstructure evolution of diffusion welded 304L/Zircaloy 4, with copper interlayer [J]. Materials & Design, 2017, 116: 386-394.
- [11] KOU H, GUAN H, WANG J, et al. Diffusion bonding between Zr-based metallic glass and copper [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2016, 45(1):42-45.
- [12] LEE K S, KWON Y N. Solid-state bonding between Al and Cu by vacuum hot pressing [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2):341-346.
- [13] 杨会志. 基于BP网络和遗传算法的正交实验分析[J]. 计算机工程与应用,2001,37(20):16-18.
- [14] 曹志勇,幸俊龙,夏巨谏,等. 基于改进的BP-NSGA II算法的注塑工艺参数优化[J]. 锻压技术,2016,41(11):135-142.
- [15] 焦雅丽. 大尺寸无氧铜软导体分子扩散焊原理及工艺研究[D]. 江苏科技大学,2012.
- [16] 崔忠圻,刘北兴. 金属学与热处理原理[M]. 哈尔滨工业大学出版社,1998.

基于零厚度内聚力单元单向碳纤维增强树脂基复合材料微观切削机理研究

刘泉鹏 李鹏南 李树健 牛秋林 邱新义

(湖南科技大学机电工程学院, 湘潭 411201)

文 摘 为探究碳纤维复合材料(CFRP)微观切削机理,通过有限元法,采用零厚度内聚力单元模拟界面相,碳纤维建模呈圆柱状并随机分布于基体中,以此来真实反应CFRP的微观结构。通过对各组成相设置不同的材料本构、材料失效和演化准则,对4种典型角度(0° 、 45° 、 90° 、 135°)进行直角切削仿真,探究不同纤维角度下单向碳纤维增强树脂基复合材料(UD-CFRP)在切削过程中的微观切削机理。结果表明:不同纤维角度下CFRP的微观破坏形式不同,切削 0° CFRP时破坏主要以界面开裂和纤维折断为主,切削 45° 和 90° CFRP时主要是刀具的侵入破坏,切削 135° CFRP时则发生纤维的断裂和沿纤维方向的裂纹,纤维断裂点在刀刃下方。最后,通过实验验证了微观模型的准确性。

关键词 UD-CFRP,零厚度内聚力单元,微观建模,微观切削

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.005

Microscopic Cutting Mechanism of Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on Zero Thickness Cohesive Element

LIU Xiaopeng LI Pengnan LI Shujian NIU Qiulin QIU Xinyi

(College of Electromechanical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract In order to explore the microscopic cutting mechanism of carbon fiber reinforcement plastics (CFRP), the zero thickness cohesive element was used to simulate the interface phase by finite element method. The carbon fibers were cylindrical and randomly distributed in the matrix to reflect the microstructure of CFRP. Different constitutive rules, material failure and evolution criteria were set up for each constituent phase. Four typical orientation (0° , 45° , 90° and 135°) were simulated to investigate the microscopic cutting mechanism of unidirectional carbon fiber reinforced plastics (UD-CFRP) under different fiber orientation. The results show that the microcosmic damage of CFRP is different at different fiber orientation. Interfacial cracking and fiber breakage are the main failure modes in cutting 0° CFRP, tool invasion is the main failure mode in cutting 45° and 90° CFRP, fiber breakage and cracks along fiber direction occur in cutting 135° CFRP, fiber breakage point is below the edge of the tool. Finally, the accuracy of the microscopic model is verified by experiments.

Key words UD-CFRP, Zero thickness cohesive element, Microscopic modeling, Microscopic cutting

0 引言

碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)由于其优越的力学性能以及设计的灵活性,在航空航天工业等领域应用广泛,多种研究方法包括实验、经验和数值分析等已被应用于复合材料的研究中^[1-3],其中有限元分析技术是非常有前景的研究方法之一。大多数文献报道的复合材料有限元分析多为宏观和微观尺度,这两种尺度分别从不同角度对材料成型阶段

进行解释^[4-5]。为了更深层次的探究复合材料切削机理,需从微观尺度入手,借助有限元模型对复合材料的微观去除过程进行仿真模拟,从而为实验以及微观研究提供参考。CFRP在微观上呈现纤维、树脂(基体)及界面相组成的混合态,微观结构复杂,因此在建模过程中难度很大。目前国内外学者多借助有限元分析技术探究复合材料微观切削机理,R. Rentsch等^[6]利用Abaqus/Explicit建立二维CFRP微

收稿日期:2018-12-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51775184,51275168,51605161)

第一作者简介:刘泉鹏,1991年出生,硕士研究生,主要从事复合材料切削仿真研究工作。E-mail:liu_0846@163.com

观模型来模拟复合材料切削过程,该模型中考虑了界面单元对材料破坏的影响,但由于将材料简化为“壳体”,几何信息并不完整,导致实际切削中基体和纤维的失效、三维切屑的形成、层间效应等在仿真过程中都难以体现^[7]。齐振超^[7]通过建立CFRP直角切削三维多相有限元模型探索复合材料微观切削机理,但该模型并未对界面相进行单独建模。LI和SRIDHARAN^[8]分别采用零厚度和有限厚度界面单元,对复合材料在静载作用下的分层扩展进行数值模拟,他们指出有限厚度界面单元不能准确预测裂纹的扩展。A. Abena^[1]在R. Rentsch的基础上建立了三维单向碳纤维增强树脂基复合材料(UD-CFRP)正交切削模型,分别使用有限厚度内聚力单元和零厚度界面内聚力行为来模拟界面相,发现界面内聚力行为使得基体与纤维连接更强,且对于所有纤维取向几乎不存在脱粘缺陷或脱粘缺陷非常低。

目前国内外对于复合材料的微观研究仍需要借助有限元分析技术,对CFRP复合材料所构建的微观模型并不完善,模型中各组成相的微观形貌多为矩形形状,纤维与基体依次排列,这与实际中纤维呈圆柱状且被基体包裹的形貌仍有差距。为使模型更贴近真实CFRP微观形貌,本文采用零厚度内聚力单元来模拟界面相,建立圆柱状纤维且随机分布于基体当中,利用Abaqus/Explicit有限元分析软件对模型进行仿真分析,通过对4种典型纤维角度(0°、45°、90°、135°)下的微观模型进行切削仿真,探究微观尺度下不同纤维角度UD-CFRP的切削机理。

1 UD-CFRP 微观建模

内聚力单元被应用于模拟纤维与基体连接的微观力学中,但在界面相中引入厚度并不能恰当地表示复合材料的真实界面形貌^[9]。事实上,通常是将纤维浸渍在树脂中来形成复合材料^[10],因此基体与纤维

之间的结合纯粹是由于粘性贴合而不是具有有限厚度的单独的第三相,出于这个原因,基于牵引分离法则的界面内聚力行为更能够真实的模拟纤维与基体间的界面相。

经典Hashin^[11]失效准则对于宏观碳纤维复合材料失效分析已得到验证和认可,但由于微观CFRP复合材料分别由微观碳纤维和基体组成,因此Hashin失效准则对于这种微观结构是否仍然适用尚无定论。为了探究CFRP复合材料微观切削机理,在建模时纤维与基体分开建模,在定义其失效准则时也应分开定义,纤维被定义为横向各向同性的弹性材料,采用最大主应力失效准则,基体被定义为各向同性的弹塑性材料,采用剪切失效准则^[12],材料参数如表1所示。

表1 材料参数^[1]
Tab. 1 Material parameters^[1]

材料	属性	数值
碳纤维	弹性常数	$E_1=235 \text{ GPa}, E_2=E_3=14 \text{ GPa}$ $\nu_{12}=\nu_{13}=0.2, \nu_{23}=0.25$ $G_{12}=G_{13}=28 \text{ GPa}, G_{23}=5.5 \text{ GPa}$
	纵向强度	$X_t=3.59 \text{ GPa}, X_c=3 \text{ GPa}$
环氧树脂	弹性常数	$E=2.96 \text{ GPa}, \nu=0.4$
	屈服强度	$\sigma_y=74.7 \text{ MPa}$
界面相	法向强度	$\sigma_{max}=167.5 \text{ MPa}$
	剪切强度	$\tau_{max}=25 \text{ MPa}$
	断裂能	$G^c=0.05 \text{ N/mm}^2$

选用Abaqus/Explicit分析模块进行模型构建,模型参数如表2所示。模型底部和背部施加固定约束,纤维和基体相单元类型为C3D8R,单元大小为 $1 \mu\text{m}$,接触类型为通用接触,摩擦因数为 0.3 ^[13],纤维与基体间的界面相均采用界面内聚力行为,纤维随机分布,体积分数为60%,刀具设为刚体壳单元,不同纤维角度模型如图1所示。

表2 模型参数
Tab. 2 Model parameters

模型尺寸 / μm	纤维角度 / $^\circ$	纤维直径 / μm	纤维体积 分数/%	刀具			切削速度 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	切削深度 / μm
				刀尖圆弧 / μm	前角 / $^\circ$	后角 / $^\circ$		
60×60×15	0, 45, 90, 135	6	60	2	25	10	600	30

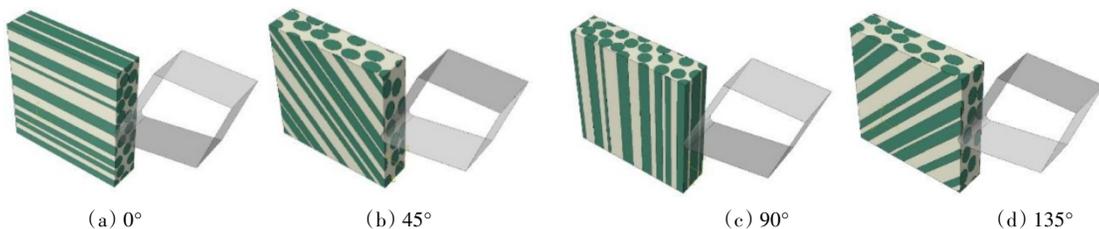


图1 不同纤维角度模型

Fig. 1 Different fiber orientation models

2 仿真结果分析

0°纤维角度CFRP切削仿真结果如图2(a)~(c)所示。当刀具接触材料时,纤维沿着切削方向承受挤压作用力,当压缩应力达到压缩强度时,单元失效并被删除,如图2(a)所示。随着刀具前刀面向前推

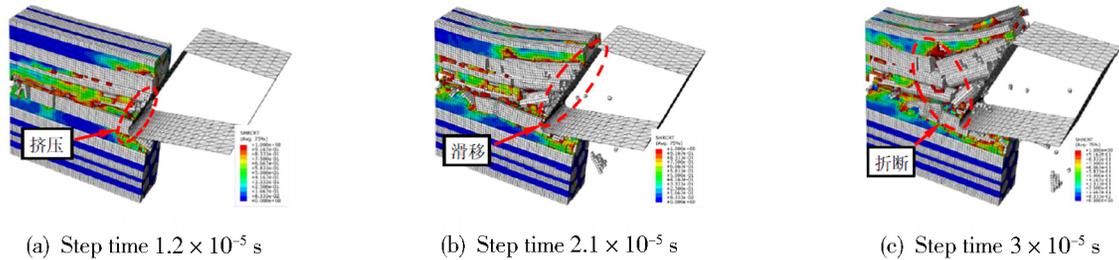


图2 0°纤维角度CFRP切削仿真结果

Fig. 2 Simulation results of CFRP cutting failure of 0° fiber orientation

在单独观察基体切削时发现,部分基体单元在刀具没有完全接触时就已经被破坏删除,如图3所示。这说明基体损伤并不完全是由于刀具切削引起的。在刀具切削过程中,一部分基体在刀具的切削作用下形成切屑,而另一部分则是由于在纤维束的挤压作用下被破坏,这是因为碳纤维复合材料由脆性的碳纤维和韧性的树脂基体组成,两者强度极限相差较大,前者是后者的若干倍,当刀具进行切削时,基体比纤维更快地达到破坏强度而失效,此时的碳纤维并未完全达到破坏强度而得以留存,这部分纤维束在力的作用下变形剧烈,在此过程中对周围基体造成强烈挤压,导致周围基体被破坏。

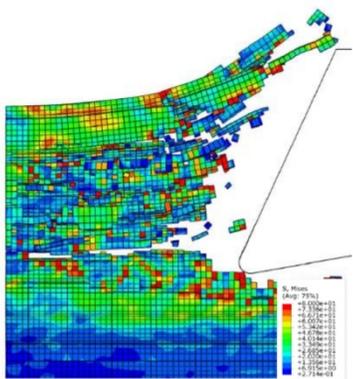


图3 基体切削仿真结果

Fig. 3 Simulation results of matrix cutting

45°纤维角度CFRP切削仿真结果如图4(a)~(c)所示。当刀具接触到材料时,基体在剪切力的作用下达达到剪切强度后产生裂纹,如图4(a)所示,随着裂纹的扩展材料进而发生断裂。材料边界上的纤维束沿纤维方向受到来自前刀面的力,致使纤维相对于包裹的基体有沿纤维方向滑动的趋势,此时界面承受来自纤维与基体间的剪切作用,当剪切力达到

移,界面开裂,脆性纤维开始逐渐弯曲,并且前端纤维束由于在力的作用下沿前刀面不断滑移,在滑移与刀具进给的双重作用下纤维束所承受的弯曲程度不断加大,最终导致纤维束被折断,如图2(b)~(c)所示。

剪切极限时界面相被破坏,界面相发生脱粘失效,如图4(d)所示,此时纤维与基体分离,纤维在力的作用下被“顶出”,被去除的材料随着刀具的进给最终形成块状切屑,如图4(b)~(c)所示。

90°纤维角度CFRP切削仿真结果如图5(a)~(d)所示。随着刀具的进给纤维主要受到垂直于纤维方向的挤压作用,当其达到纤维所承受的最大压缩强度时纤维发生断裂,断裂的位置主要集中于三处,I处为纤维与刀尖接触的地方,此处由于受到来自刀尖的强烈挤压,因此最先达到破坏极限而断裂,如图5(a)所示。

随着接触点纤维的断裂与刀具的进给,位于纤维与刀具接触点两端的II处和III处发生弯折并相继断裂,如图5(b)所示,随后的纤维束在刀尖与前刀面的不断挤压下也先后发生刀尖接触部位及两端的折断,II处与III处折断位置距离I处为5~21 μm。

135°纤维角度CFRP切削仿真结果如图6(a)~(c)所示。由图6(a)可以看出随着刀具的进给,接触点的纤维与基体间发生脱粘,纤维在刀具的挤压下沿界面开裂,开裂最大长度为35 μm,在此过程中纤维束承受较大弯曲变形,当弯曲达到破坏极限时产生断裂,其断裂点发生在刀刃下方,如图6(b)所示。刀具对前端材料的推挤作用导致基体在刀尖接触部位产生较大裂纹,且裂纹上方部分纤维束由于受到来自前刀面力的作用,相互间挤压剧烈,并沿垂直于纤维方向产生滑移,因此刀刃上方所作用的基体,其承受的应力大于刀刃下方的基体,这使得刀刃上方的基体更快地被破坏;同时由于刀具的作用,基体在刀尖接触部位会产生较大的裂纹,且随着刀具的进给裂纹沿纤维方向不断扩展,如图6(d)所示。

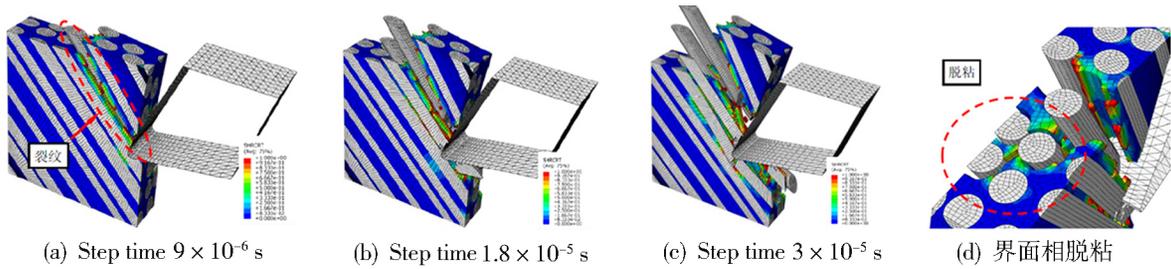


图4 45°纤维角度CFRP切削仿真结果

Fig. 4 Simulation results of CFRP cutting failure of 45° fiber orientation

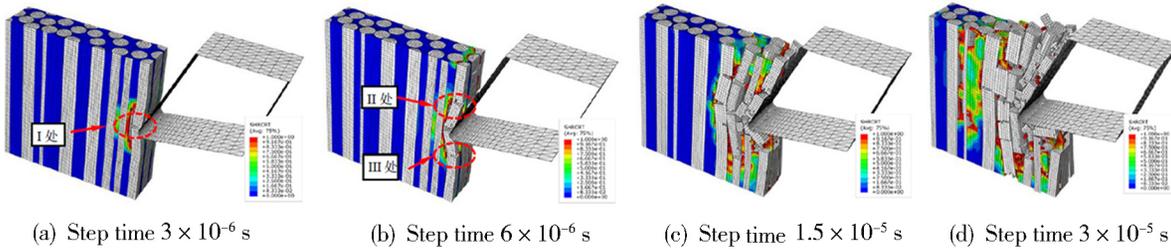


图5 90°纤维角度CFRP切削仿真结果

Fig. 5 Simulation results of CFRP cutting failure of 90° fiber orientation

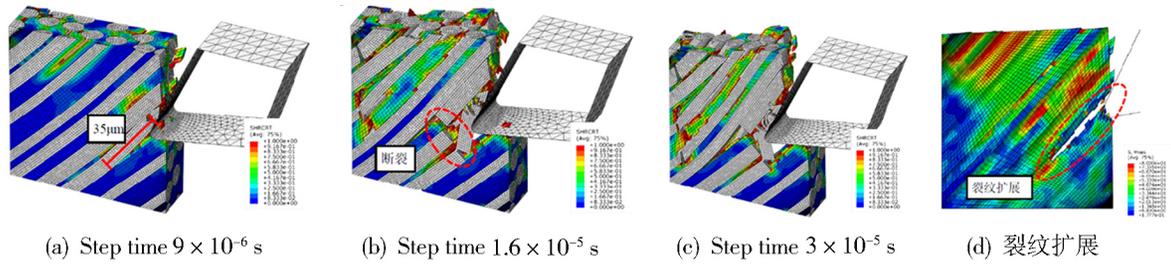


图6 135°纤维角度CFRP切削仿真结果

Fig. 6 Simulation results of CFRP cutting failure of 135° fiber orientation

3 实验验证

以CFRP单向板为实验对象,实验平台包括长征四轴三联动立式加工中心 KVC800/1, Kistler-9253B 三向压电式测力仪。实验采用与仿真相同的加工参数,其中刀具转速为 2 000 n/min、进给速率 30 mm/min、切深 0.1 mm,以此对不同纤维角度 CFRP 单向板进行切削实验并采集切削力。由于实验与仿真模型尺度相差较大,因此实验与仿真结果均取单位厚度上的切削力进行比较,对比结果如图 7 所示。

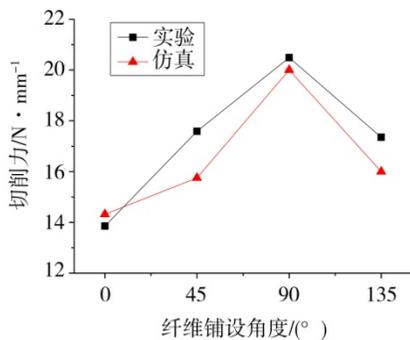


图7 实验与仿真结果对比

Fig. 7 Comparison of experiment and simulation results

由图 7 可知,实验与仿真所得结果变化趋势吻合,但仿真所得到的切削力普遍比实验小,这是由于模型结构复杂,在仿真过程中,当单元达到破坏强度后将自动被删除,不再承受任何方向的力,而在实际切削过程中,破坏的材料形成切屑后,部分切屑仍会留存于纤维束间继续承受力的作用。分析图 7 切削力可知,切削力随着纤维角度的增加先增大后减小,当纤维角度为 90° 时达到最大。从材料微观角度分析,当切削 0° 纤维时,由于刀具进给方向与纤维铺向相同,此时主要发生界面相开裂,由于界面相破坏强度较低,因此切削所得到的力也较小。随着纤维角度的增大,被切削到的纤维占比不断增加,越来越多的纤维束与基体被破坏,而破坏纤维与基体所需要的力要比界面相大得多,因此切削力逐渐增大。当纤维角度达到 90° 时,被切削纤维占比达到最大,且在切削过程中,刀具的进给方向垂直于纤维方向,纤维之间的挤压最为剧烈,此时破坏纤维所需要的力达到最大。切削 135° 纤维时,纤维在刀具的挤压作用下,主要以断裂为主,因此切削力比 90° 纤维小。

实验结束后,采用扫描电子显微镜(JMS-6308LV)对切削表面形貌进行观察,结果如图8所示。通过观察不同纤维角度微观破坏形貌可以发现,在相同切削条件下,不同纤维角度导致不同形式的微观破坏,由于纤维破坏强度比基体高出两个数量级,因此在切

削过程中导致基体被破坏而纤维裸露的微观形貌;同时由于纤维是脆性材料,因此在刀具作用下纤维多处发生断裂,这与仿真结果所得到的纤维破坏形式相同。

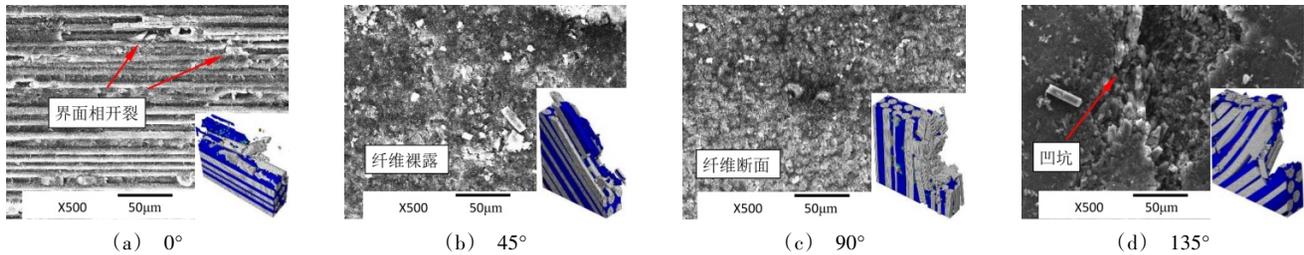


图8 不同纤维角度切削实验微观破坏形貌图

Fig. 8 Microscopic destruction topography of different fiber orientation cutting experiments

4 结论

通过零厚度内聚力单元来模拟界面相,并采用圆柱状纤维随机分布等方法对真实CFRP复合材料进行建模,通过四种典型纤维角度进行切削仿真,探究了不同纤维角度下UD-CFRP复合材料的微观切削机理,最终通过实验得到验证,得出以下结论:

(1)不同纤维角度下CFRP的微观破坏形式不同,切削0° CFRP时破坏主要以界面开裂和纤维折断为主,切削45°和90° CFRP时主要是刀具的侵入破坏,大量的纤维束在此过程中被折断,切削135° CFRP时则发生纤维的断裂和沿纤维方向的裂纹,纤维断裂点在刀刃下方;

(2)结合UD-CFRP的微观仿真及实验可知,在复合材料切削过程中切削力随着纤维角度的增加先增大后减小,当纤维角度为90°时达到最大;

(3)在复合材料切削过程中,由于基体相对于纤维来说过于脆弱,当部分基体过早的被破坏后,未达到破坏强度的纤维束在刀具的作用下会对周围基体形成强烈挤压,致使纤维束周围的另一部分基体被破坏,即基体的破坏分为两部分,一部分是由于刀具切削的作用,另一部分则是由于各个纤维束间的变形挤压。

参考文献

[1] ABENA A, SOO S L, ESSA K. Modelling the orthogonal cutting of UD-CFRP composites: development of a novel cohesive zone model[J]. *Composite Structures*, 2017, 168: 65-83.
 [2] USUI S, WADELL J, MARUSICH T. Finite element modeling of carbon fiber composite orthogonal cutting and drilling [J]. *Procedia Cirp*, 2014, 14(14): 211-216.
 [3] KAHWASH F, SHYHA I, MAHERI A. Modelling of cutting fibrous composite materials: current practice [J].

Procedia Cirp, 2015, 28: 52-57.

[4] DANDEKAR C R, SHIN Y C. Modeling of machining of composite materials: A review [J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2012, 57(2): 102-121.

[5] ABENA A, SOO S L, ESSA K. A finite element simulation for orthogonal cutting of UD-CFRP incorporating a novel fibre-matrix interface model [J]. *Procedia Cirp*, 2015, 31: 539-544.

[6] RENTSCH R, PECAT O, BRINKSMEIER E. Macro and micro process modeling of the cutting of carbon fiber reinforced plastics using FEM [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 10(7): 1823-1828.

[7] 齐振超, 刘书暖, 程晖, 等. 基于三维多相有限元的CFRP细观切削机理研究[J]. *机械工程学报*, 2016, 52(15): 170-176.

[8] LI Y, SRIDHARAN S. Performance of two distinct cohesive layer models for tracking composite delamination [J]. *International Journal of Fracture*, 2005, 136(1-4): 99-131.

[9] FEITO N, LÓPEZ-PUENTE J, SANTIUSTE C, et al. Numerical prediction of delamination in CFRP drilling [J]. *Composite Structures*, 2014, 108(1): 677-683.

[10] 辛志杰. 先进复合材料加工技术与实例[M]. 化学工业出版社, 2016.

[11] HASHIN Z. Fatigue failure criteria for unidirectional fiber composites [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1980, 47(2): 329-334.

[12] CALZADA K A, KAPOOR S G, DEVOR R E, et al. Modeling and interpretation of fiber orientation-based failure mechanisms in machining of carbon fiber-reinforced polymer composites [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2012, 14(2): 141-149.

[13] FEITO N, LÓPEZ-PUENTE J, SANTIUSTE C, et al. Numerical prediction of delamination in CFRP drilling [J]. *Composite Structures*, 2014, 108(1): 677-683.

高速切削 GH4169 高温合金时的残留变形及切削力仿真

卜居安 黄树涛 于晓琳 许立福

(沈阳理工大学汽车与交通学院, 沈阳 110159)

文 摘 应用 ABAQUS 有限元分析软件建立了高速切削镍基高温合金 GH4169 的二维切削仿真模型, 对切削过程进行了模拟, 获得了切削过程中的应力变化及分布情况、切削速度和切削深度对切出端应力分布、残留变形及切削力的影响。研究表明: 在切削过程不同的切削阶段中第一变形区的最大等效应力大小总体变化不大; 切削速度对工件切出端应力分布的影响不大, 切削深度增大使得较大应力分布面积明显增大; 刀具切出工件后在工件切出端处会形成塑性延伸变形, 塑性延伸长度在切削速度较低时较大, 而在切削速度较大时较小且变化不大, 塑性延伸长度随着切削深度的增加而增加; 切削分力 F_x 随切削速度和深度的增大而增大, F_y 随切削深度的增加而有所增大, 但切削速度对 F_y 的影响较小。切削深度对 F_x 的影响较切削速度更大。

关键词 高速切削, 镍基高温合金, 应力分布, 变形, 切削力

中图分类号: TG506.1

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.006

Simulation of Residual Deformation and Cutting Force in High Speed Cutting of GH4169 Nickel-Based Superalloy

BU Juan HUANG Shutao YU Xiaolin XU Lifu

(School of Automobile and Communications, Shenyang University of Technology, Shenyang 110159)

Abstract A two-dimensional cutting simulation model of high speed high temperature alloy GH4169 was established by using ABAQUS finite element analysis software, and the cutting process was simulated. The stress change and distribution in the cutting process, the effects of cutting speed and cutting depth on stress distribution, residual deformation and cutting force at cutting end were obtained. The results show that the maximum equivalent stress of the first deformation zone varies little in different cutting stages of the cutting process. The cutting speed has little influence on the stress distribution at the cutting end of the workpiece. The larger stress distribution area increases obviously with the increase of cutting depth. Plastic extension deformation will be formed at the cutting end of the workpiece after the cutter cut out of the workpiece. When the cutting speed is low, the plastic extension length is large, while when the cutting speed is high, it is small. The plastic extension length increases with the increase of cutting depth. The cutting force F_x increases with the increase of cutting speed and depth. The cutting force F_y increases with the increase of cutting depth, but cutting speed has little effect on F_y . The effect of cutting depth on F_x is greater than cutting speed.

Key words High speed cutting, Nickel-based superalloy, Stress distribution, Deformation, Cutting force

0 引言

镍基高温合金 GH4169 含有大量熔点高、活化能高的合金元素, 结构稳定, 耐高温和抗氧化性能好, 工作范围宽 (20 ~ 1 123 K), 瞬时温度可达到 1 273 K, 在航空、航天和能源领域应用广泛^[1]。但 GH4169 在切削过程中具有切削力大、切削温度较高、刀具磨

损严重等一系列问题。因此对镍基高温合金的高效精密加工就成为一个重要的研究方向。

国内外对镍基高温合金 GH4169 在切削加工方面都进行了较多的研究, 杨振朝等^[2]采用有限元法对 GH4169 高温合金的高速车削加工进行了模拟, 研究了切削用量对切削力的影响。胡自化等^[3]运用正交

收稿日期: 2019-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51775356); 辽宁省特聘教授资助项目; 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (No. LG201710)

第一作者简介: 卜居安, 1992 年出生, 硕士, 研究方向为装甲车辆设计、性能检测及制造技术。E-mail: 1257633936@qq.com

通信作者: 黄树涛, 1964 年出生, 博士, 教授, 博导。E-mail: sythst@163.com

实验方法和有限元模拟研究了PCBN刀具车削GH4169时切削参数(切削速度 v 、切削深度 a_c 、进给量 f)对切削力的影响。王志冰等^[4]建立了微细铣削有限元模型,得出了主轴转速和每齿进给量等参数对铣削力的影响。S. E. M. Chien等^[5]采用有限元方法,模拟氮化钛涂层硬质合金刀具球头铣削,通过多元线性回归,建立了刀具最大切削力的二次多项式模型和刀具峰值温度响应的线性多项式模型。MA J W等^[6]通过对718铬镍铁合金的侧铣或槽铣试验,得到了不同试验条件下的最佳加工参数。YANG Z C等^[7]采用金属切削加工有限元软件,对718铬镍铁合金的车削过程进行了数值模拟,分析了切削速度、进给量和切削深度对切削力和温度场的影响。R. S. Pawade等^[8]对各种工艺和刀具相关参数对切削力的影响进行了实验研究。M. Nalbant等^[9]研究了切削速度和刀具几何参数对切削力的影响。R. S. Pawade等^[10]通过对高温合金表面完整性分析的综合研究,分析了加工表面的变形性质。总体上,目前在高温合金切削力及切削温度方面的研究较多,而对高速切削工程中的应力变化及切出时的边界残留变形研究较少。

与切削实验相比有限元仿真在节约试验时间、降低实验成本及切削应力分布研究方面更具优势^[11-14]。本文应用ABAQUS有限元仿真软件研究二维高速切削镍基高温合金GH4169不同切削阶段切削区的应力变化以及应力分布情况、试件切出端的应力分布及变形特点、切削过程中切削力变化和切削速度、切削深度对切削力的影响规律。

1 有限元模型建立

1.1 工件材料定义

工件材料是镍基高温合金GH4169,仿真所用工件材料的物理参数如表1所示^[15]。

表1 工件材料的物理参数¹⁾

Tab. 1 Physical parameters of workpiece materials

热导率 /W·(m·K) ⁻¹	比热特性 /J(Kg·K) ⁻¹	线胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹
14.7(373 K)	450(373 K)	11.8(293~373 K)
15.9(473 K)	480(473 K)	13.0(293~473 K)
17.8(573 K)	481.4(573 K)	13.5(293~573 K)
18.3(673 K)	493.9(673 K)	14.1(293~673 K)
19.6(773 K)	514.8(773 K)	14.4(293~773 K)
21.2(873 K)	539(873 K)	14.8(273~873 K)
22.8(973 K)	573.4(973 K)	15.4(273~973 K)
23.6(1073 K)	615.3(1073 K)	17.0(273~1073 K)
30.4(1273 K)	707.4(1273 K)	18.7(273~1273 K)

注:1)密度为8.24 g/mm³,弹性模量为199.9 GPa,非弹性热分数为0.9,泊松比为0.3。

1.2 几何模型建立

所建二维切削有限元仿真模型如图1所示。

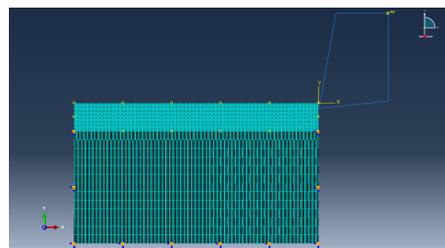


图1 二维正交切削有限元模型

Fig. 1 Two-dimensional orthogonal cutting finite element model

所建模型工件尺寸为140 mm×80 mm,刀具前角10°,后角6°,刃口半径0.01 mm。在建模时,工件类型为二维平面可变形,切削过程对刀具的影响暂不考虑,因此刀具选用二维平面解析刚体。在刀具右上方设置参考点RP用于设定刀具的切削速度。由于温度对于工件加工的影响十分明显,所以分析步选用动力温度位移显示。在网格划分时,工件均选用CPE4RT单元类型,选二次精度。由于刀具选用的是解析刚体,所以本次仿真不需要划分网格。为同时保证仿真精度和仿真时间,所以对工件进行了分区,对切削层及邻近区域进行了局部网格细化,网格大小取为0.2 mm×0.2 mm;远离切削区域网格大小取为0.2 mm×5 mm。在预定义场设定工件未加工之前温度为室温293 K。在工件下端进行全自由度约束。在刀具上的RP参考点设定刀具运动参数即刀具旋转速度和进给速度。在接触部分,定义刀具与工件的接触方式。

1.3 材料本构关系

材料本构关系描述了工件变形过程中强度随应变、应变速率以及温度的变化^[15]。仿真采用Johnson—Cook模型,其表达式^[16]为

$$\sigma = (A + B\bar{\epsilon}^n) \left(1 + C \ln \frac{\dot{\epsilon}^p}{\dot{\epsilon}_0} \right) \left[1 - \left(\frac{T - T_0}{T_{\text{melt}} - T_0} \right)^m \right]$$

式中, σ 是屈服极限, $\bar{\epsilon}^p$ 是等效塑性应变, $\dot{\epsilon}^p$ 是等效塑性应变率, $\dot{\epsilon}_0$ 是初始应变率, A 是材料的初始屈服应力, B 是硬化系数, C 是应变率系数, m 是温度软化系数, n 是加工硬化系数, T 是变形温度, T_0 是室温(293 K), T_{melt} 是材料熔点。

从文献^[17]得到GH4169的Johnson—Cook本构模型的数据。 T_0 取293 K, T_{melt} 取1 593 K, ϵ 取1.0。采用Johnson—Cook破坏准则,这个破坏准则考虑了应变、应变率等因素,并且破坏参数需要通过实验来获取。GH4169镍基高温合金的Johnson—Cook模型参数和失效模型参数分别见表2^[17]和表3^[18]。

表2 Johnson—Cook 模型参数

Tab. 2 Johnson—Cook model parameters

A/GPa	B/GPa	C	m	n
0.98	0.137	0.017	1.03	0.02

表3 Johnson—Cook 损伤参数

Tab. 3 Johnson—Cook damage parameters

D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
0.239	0.456	-0.3	0.07	2.5

2 仿真方案

仿真采用单因素法,总共进行了10组仿真,即只改变切削深度和切削速度中的一个因素,研究切削

表4 仿真方案数据

Tab. 4 Simulation scheme data

仿真序号	切削速度/ $m \cdot s^{-1}$	切削深度/mm
1	1	
2	2	
3	3	1
4	4	
5	5	
6		1
7		1.5
8	3	2
9		2.5
10		3

力的变化规律。由于GH4169镍基高温合金的难加工特性,目前切削实验所研究的切削速度基本在0.5~2 m/s^[19-20],考虑研究GH4169镍基高温合金在更高速切削速度条件下的应力及变形特点,选取切削速度范围为1~5 m/s。具体仿真方案如表4所示。

为研究在整个切削过程中切削力随着时间的变化规律,选定其中一个切削过程,输出工件沿着x和y方向所受到的切削分力,进而得到切削力的时域曲线。从中选出有代表性的多个分析步(Step13, Step15, Step27, Step35, Step40, Step50, Step405, Step409, Step411, Step414, Step417, Step425),得出所对应的应力分布结果。

3 仿真结果及分析

3.1 应力分布及变化特点

从仿真方案中选择切削速度为2 m/s、切削深度为1 mm为例,得到切削过程中应力分布如图2所示。

刀具刚接触工件,应力主要集中在工件与刀尖接触位置,如图2(a)所示。

随着刀具的不断进给,刀具对工件切削层的剪切角为正值且压力持续增加,如图2(b)所示。当第一变形区压力达到工件材料屈服强度(1.26 GPa)时,被切削层发生剪切滑移变形,开始产生切屑,如图2(c)所示。随着刀具进给开始形成稳定的切屑,如图2(d)、2(e)、2(f)所示,最大等效应力出现的位置随刀具进给不断变化,但应力大小和方向基本保持不变。

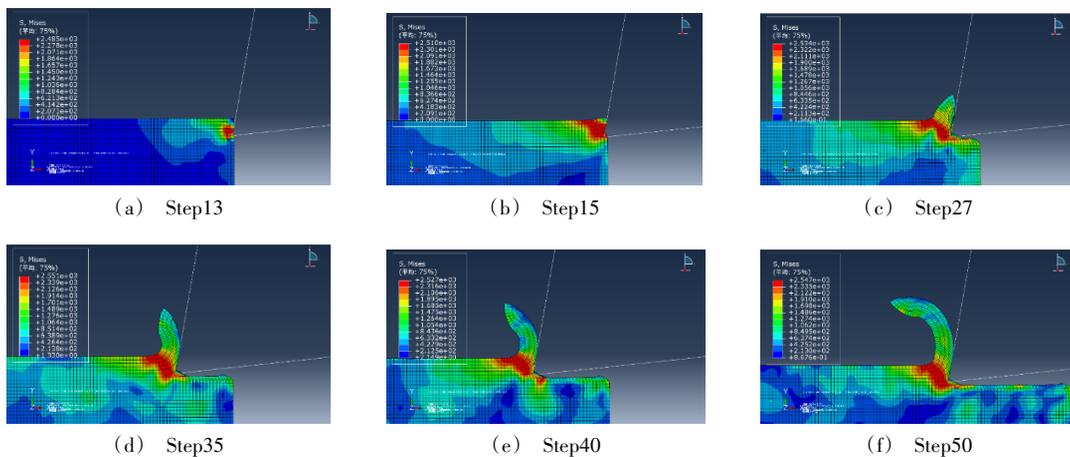


图2 高速切削过程应力分布图

Fig. 2 Stress distribution diagram of high speed cutting process

在刀具切出工件时,其应力分布及切出端缺陷形成如图3所示,当刀具临近工件的切出端时,工件切出端受刀具进给的作用,使得剪切角逐渐由正转变为负剪切角,在图3(c)中形成一条沿刀具进给方向倾斜向

下延伸至工件边缘的应力分布区域,剪切角变为负剪切角,进一步,在图3(d)、3(e)中,切削区材料在负剪切角方向产生滑移变形并最终产生切屑断裂。切屑断裂后在切出端形成残留塑性变形,如图3(f)所示。

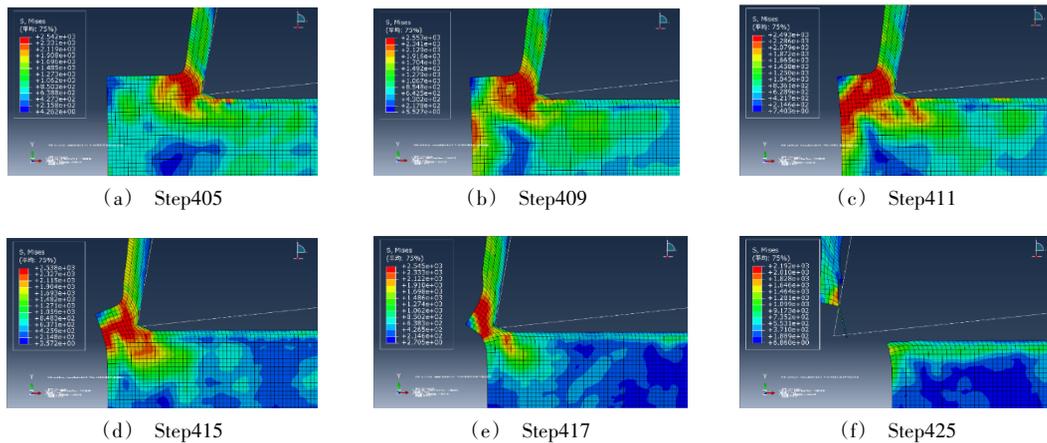


图3 工件切出边界缺陷的形成

Fig. 3 Formation of workpiece boundary defects

3.2 切削速度对切出端应力分布及变形的影响

在切削深度为1 mm,不同切削速度时,刀具切出时剪切角变为负剪切角时的切削区应力分布及切出端残留变形如图4所示。

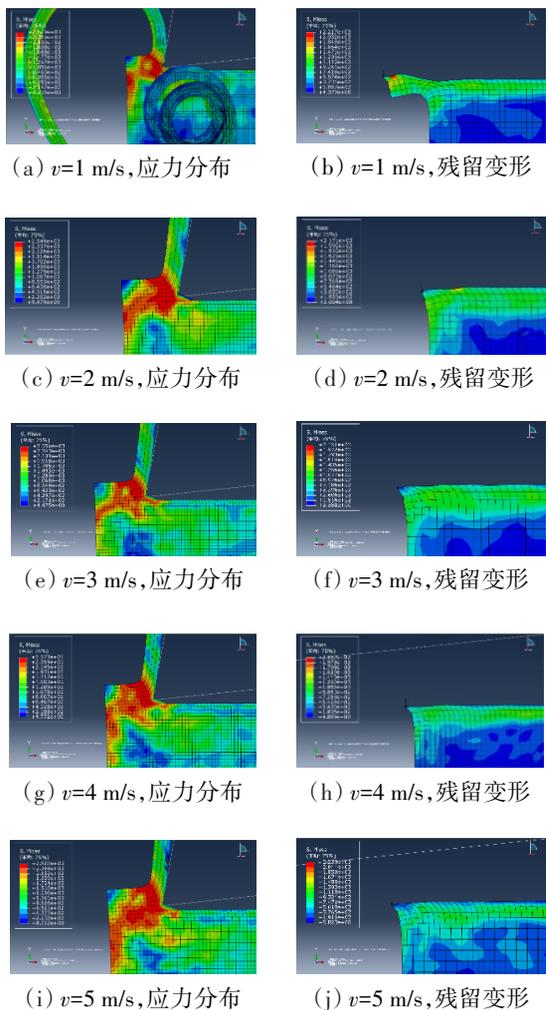


图4 不同切削速度下切出时的应力分布及切出端残留变形
Fig. 4 Stress distribution and residual deformation of cutting end at different cutting speed

图4(a)、(c)、(e)、(g)、(i)所示为当刀具进给至接近工件切出端时,刀具对工件的剪切角在工件边界变形的影响下逐渐由正剪切角转变为负值。图中所示的深色区域就是剪切角变为负剪切角时的最大等效应力分布区域,整个中心区域由刀具延伸至工件切出边界,方向为刀具进给方向往下约45°。

从图中可以看出,在切削速度为1 m/s时,切出端塑性残留变形较大,而随着切削速度从2增大到5 m/s时,切出端塑性变形残留减小。若以切出端在x方向超出理想切削轮廓的塑性延伸长度为指标,则切削速度对切出端变形的影响如图5所示。取点处已在图中标出,延伸长度测量方法:图中所标点与工件初始端的距离与工件长度的差值。边界塑性延伸变形在切削速度在1 m/s时最大,在1~2 m/s内迅速下降,在2~5 m/s内整体变化不大。

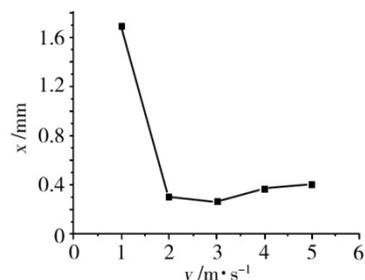


图5 切削速度对切出端延伸长度的影响
Fig. 5 The influence of cutting speed on the extension length of cutting end

刀具切出过程中剪切角变为负值时,切削速度对刀具与切出端的距离的影响见图6。转变为负剪切角距切出端长度的测量方法:工件长度减去剪切角变为负剪切角时的刀尖所处位置与工件初始端间的距离。可看出,切削速度对其位置变化影响不大。

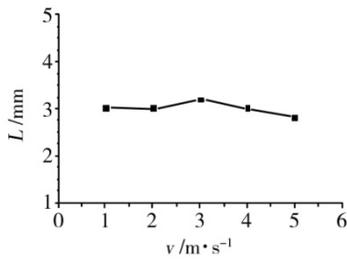


图6 切削速度对转变为负剪切角位置的影响

Fig. 6 The influence of cutting speed on the position of negative shear angle

3.3 切削深度对切出端应力分布及变形的影响

图7所示为以相同的切削速度(3 m/s)和不同的切削深度切削时,刀具切出时剪切角变为负剪切角时的切削区应力分布及在工件切出端残留变形情况。图中红色区域是由负剪切角形成时的应力分布中心区域,这时的应力分布也是由刀具延伸至工件切出边界,方向为刀具进给方向往下约45°。虽然应

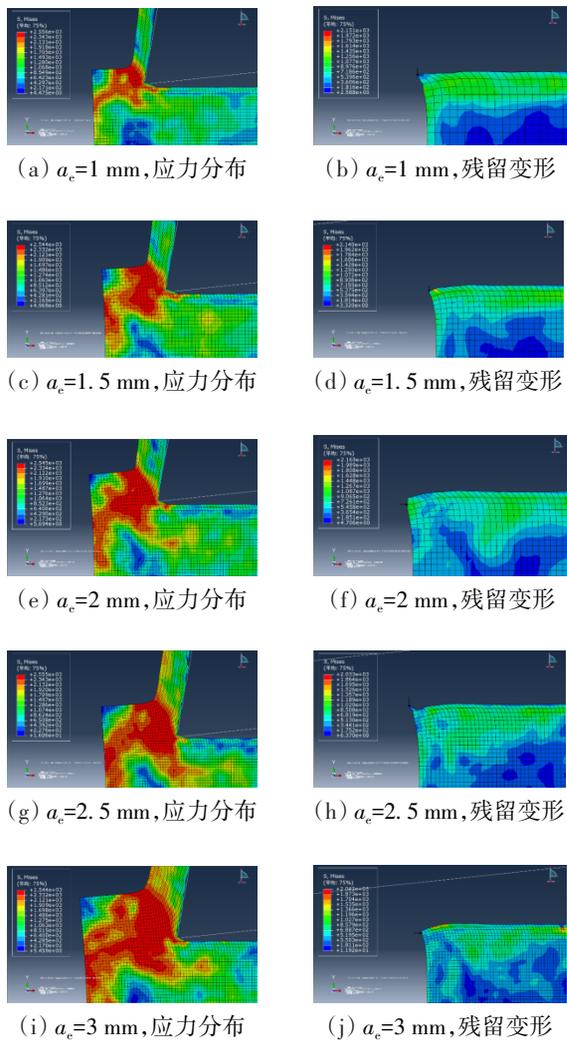


图7 不同切削深度下切出时的应力分布及切出端残留变形

Fig. 7 Stress distribution and residual deformation at cutting end at different cutting depths

力分布整体趋势相似,但应力分布区域面积却随着切削深度的增大而有所增大。

切削深度对切出端在 x 方向超出理想切削轮廓的塑性延伸长度的影响如图8所示,取点处已在图中标出,可以看出,边界塑性延伸长度随着切削深度的增加呈上升趋势。

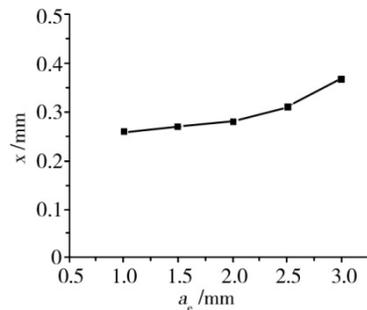


图8 切削深度对切出端延伸长度的影响

Fig. 8 Effect of cutting depth on extension length of cutting end

刀具切出过程中不同切削深度下剪切角变为负剪切角时,刀具距切出端的距离变化如图9所示。可以看出,随着切削深度增大,剪切角变为负值时的距离增大。

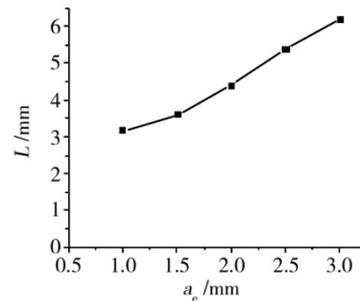


图9 切削深度对转变为负剪切角位置的影响

Fig. 9 The influence of cutting depth on the position of negative shear angle

3.4 切削力时域曲线及分析

在切削速度 1 m/s 与切削深度 1 mm 的仿真条件下,刀具从切入工件直至最后切出工件的切削力(主切削分力 F_x 、切深抗力 F_y)—时间变化曲线,如图10所示。

由图10看出,刀具在刚切入工件的一小段时间内,主切削力由零开始迅速增加随后达到相对稳定状态,达到相对稳定状态的主切削分力 F_x 的平均值约为 4 kN。切削力 F_y 的变化趋势与主切削力基本一致,也是由零迅速增加随后达到稳定状态,只是大小比主切削力小得多,平均值约为 0.5 kN。在刀具切入工件后,对工件切削层的压力持续增加,当第一变形区达到工件材料的屈服强度时,被切削层材料发生剪切滑移变形,形成切屑。随着刀具的继续进给切削过程进入较为稳定状态,切削力 F_x 、 F_y 在这一切

削阶段保持相对稳定。切削力随时间的波动主要是由于切屑不断形成和分离造成的。最后刀具逐渐切出工件,切削分力逐渐降为0。

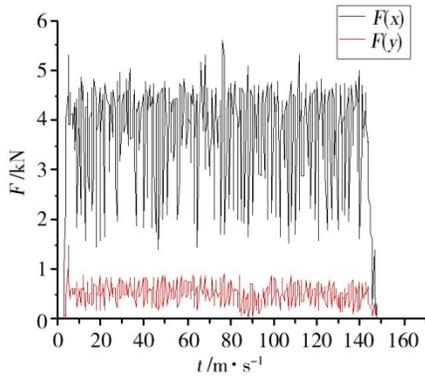
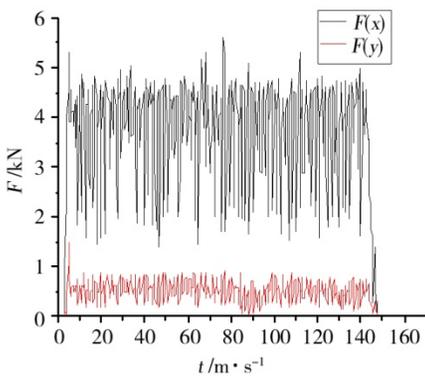


图10 切削过程中切削力时域曲线图

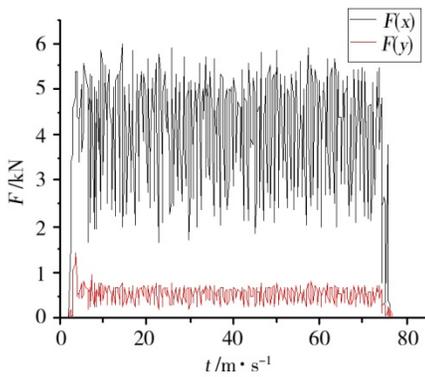
Fig. 10 Time-domain curves of cutting force in cutting process

3.5 切削速度 v 对切削力 F 的影响

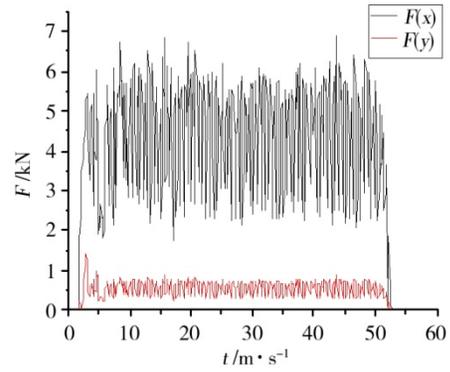
在切削深度为1 mm时,不同切削速度下切削力仿真波形图如图11所示。可以看出,在切削速度小于3 m/s时,在刀具切入工件后,切削力迅速进入一个稳定波动的状态,而在切削速度达到4和5 m/s时,在刀具切入工件后,切削力有一个波动上升阶段,然后进入稳定波动状态。由于切削速度较高时,应变速率提高,因此在刀具刚切入时,切削力较小,随着切削的进行,工件的加工硬化增加,切削力上升,并在后续达到稳定平衡状态。



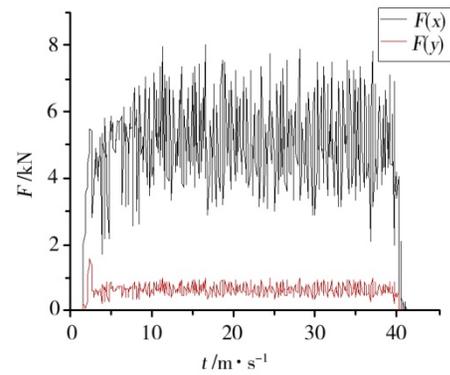
(a) $v=1$ m/s



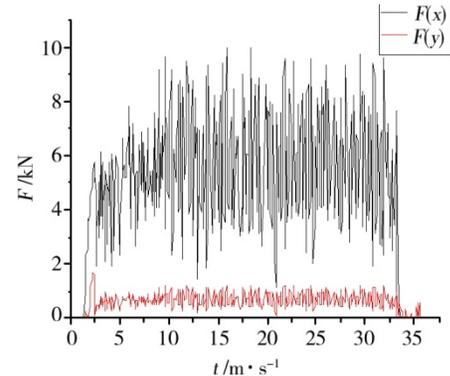
(b) $v=2$ m/s



(c) $v=3$ m/s



(d) $v=4$ m/s



(e) $v=5$ m/s

图11 不同切削速度下切削力仿真波形图

Fig. 11 Cutting force simulation waveform at different cutting speeds

切削速度 v 对切削力的影响如图12所示,可以看出,切削分力 F_x 随切削速度的提高而增大,而 F_y 的变化较小。文献[21]的实验结果表明GH4169高温合金的屈服强度随应变速率的增大而增大,随试验温度的升高而降低。切削速度的提高一方面使加工应变速率提高,相应切削力增加,另一方面随切削速度的提高,切削温度也有提高,相应使切削力有一定下降,由于高温合金在高温下仍能保持较高的机械强度,因此其热软化效应较应变强化效应要弱,因此随切削速度的增加使主切削力 F_x 有一定提高。由于切削速度对已加工表面的反弹影响很小,所以 y 方向

的切削力 F_y 随切削速度的变化很小。

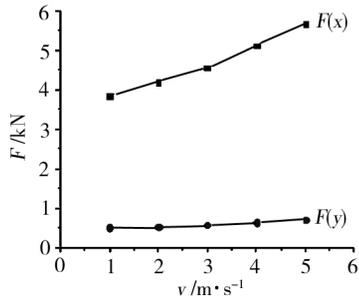
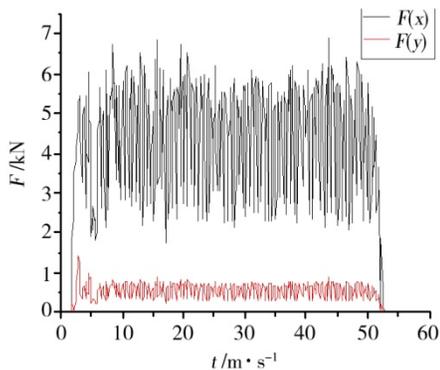


图 12 切削速度对切削力的影响

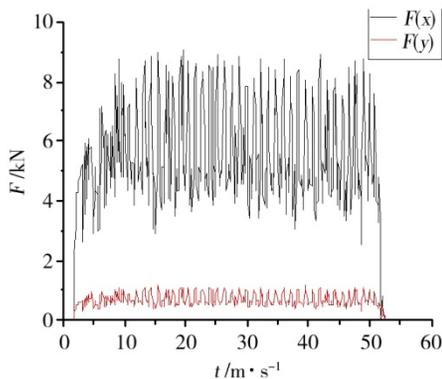
Fig. 12 Effect of cutting speed on cutting force

3.6 切削深度 a_e 对切削力 F 的影响及分析

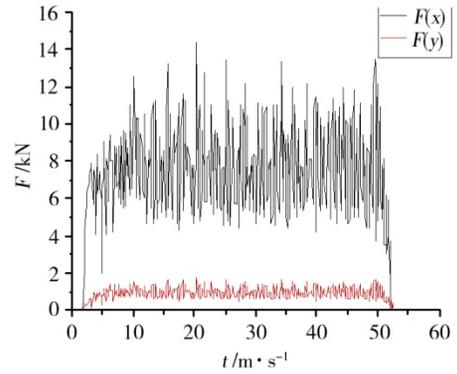
在切削速度为 3 m/s 时,不同切削深度下切削力仿真波形如图 13 所示。可以看出,在切削深度大于 1.5 mm 时,切削力均表现为在刀具刚切入时切削力较小,随着切削进行,切削力上升,并在后续达到稳定平衡状态。这说明在加工镍基高温合金 GH4169 时,切削深度对工件的加工硬化影响较大。由图 13 的仿真结果得到切削力随切削深度的变化趋势如图 14 所示,图中切削力为切削力稳定波动时的均值。从图中看出,切削力 F_x 和 F_y 均随切削深度的上升而上升,其中 F_x 增幅显著,而 F_y 增幅较小。显然,切削深度增加,单位时间去金属量增加,切削阻力增加,使 F_x 明显增大。工件第三变形区的反弹随切削深度的增加而增加,使 F_y 随切削深度的增加而有所增大。



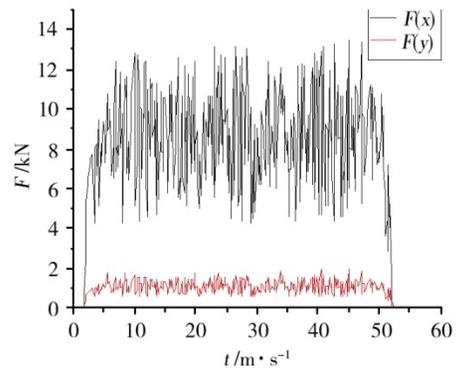
(a) $a_e=1$ mm



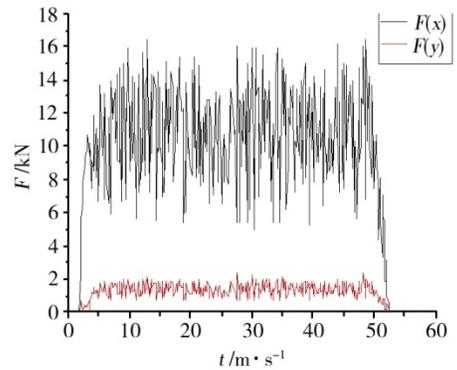
(b) $a_e=1.5$ mm



(c) $a_e=2$ mm



(d) $a_e=2.5$ mm



(e) $a_e=3$ mm

图 13 不同切削深度下切削力仿真波形图

Fig. 13 Cutting force simulation waveform at different cutting depths

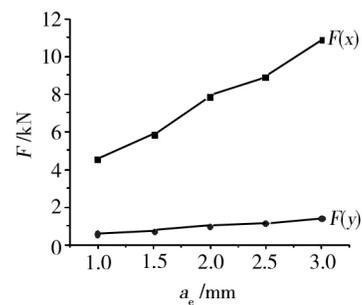


图 14 切削深度对切削力的影响

Fig. 14 The influence of cutting depth on cutting force

4 结论

(1)在不同的切削阶段中第一变形区的最大等

效应力的大小总体上变化不大。整个切削过程中,切削力在刀具接触工件后先快速增大后趋于稳定。

(2)在接近工件切出端时,第一变形区剪切角变为负值,切屑断裂后在工件切出端形成残留塑性延伸变形。塑性延伸变形长度随切削深度的增加而加大。切削速度为1 m/s时,刀具切出工件形成的塑性变形延伸长度较大,切削速度高于2 m/s时,塑性变形延伸长度较小,而且随切削速度的上升变化不大。

(3)切削速度对剪切角变为负剪切角时的刀具距切出端距离影响不大。随着切削深度的增大,剪切角变为负值时刀具距切出端的距离增大。切削速度对工件切出端应力分布的影响不大,切削深度增大使得较大应力分布面积明显增大。

(4)切削分力 F_x 随切削速度的提高而增大,切削速度对切削分力 F_y 影响不大。

(5)切削力 F_x 、 F_y 均随切削深度的加大而增大,但增大的幅度有所不同,其中切削力 F_x 增幅较大, F_y 增幅较小。切削深度对切削力的影响较切削速度更大。

参考文献

[1] 陈国良. 高温合金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1988:25-42.

[2] 杨振朝,姜飞龙,石珣,等. 高速车削镍基高温合金GH4169的切削力仿真研究[J]. 工具技术, 2017, 51(7): 28-31.

[3] 胡自化,李畅,杨志平,等. PCBN刀具高速切削镍基高温合金GH4169的有限元模拟[J]. 机械工程材料, 2015, 39(7):117-121.

[4] 王志冰. 微细切削高温合金GH4169有限元仿真及实验研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2016.

[5] CHIEN S E M, REDDY M M, LEE V C C, et al. The study of coated carbide ball end milling tools on Inconel 718 using numerical simulation analysis to attain cutting force and temperature predictive models at the cutting zone [J]. Materials Science Forum, 2017, 882:28-35.

[6] MA J W, WANG F J, JIA Z Y, et al. Study of machining parameter optimization in high speed milling of Inconel 718 curved surface based on cutting force [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2014, 75(1-4): 269-277.

[7] YANG Z C, ZHANG D H, HUANG X C, et al. The simulation of cutting force and temperature field in turning of Inconel 718[J]. Key Engineering Materials, 2010, 458:149-154.

[8] PAWADE R S, JOSHI S S, BRAHMANKAR P K, et al. An investigation of cutting forces and surface damage in high-speed turning of Inconel 718[J]. Journal of Materials Processing Tech., 2007, 192-193(none):139-146.

[9] NALBANT M, ALTIN A, GKKAYA H. The effect of cutting speed and cutting tool geometry on machinability properties of nickel-base Inconel 718 super alloys[J]. Materials & Design, 2007, 28(4):1334-1338.

[10] PAWADE R S, JOSHI S S, BRAHMANKAR P K. Effect of machining parameters and cutting edge geometry on surface integrity of high-speed turned Inconel 718 [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(1):15-28.

[11] SHARMA A, KALRA C S, RAMPAL R. Experimental investigation of different variables while turning on Ti-6Al-4V using DEFORM-3D [J]. International Journal of Engineering Research & Technology, 2013, 11(3):1851-1856.

[12] TAMIZHARASAN T, SENTHIL N K. Numerical simulation of effects of machining parameters and tool geometry using DEFORM-3D: optimization and experimental validation [J]. World Journal of Modelling and Simulation, 2014, 10(1): 49-59.

[13] MUTHU E, SENTHAMARAI K, JAYABAL S. Finite element simulation in machining of Inconel 718 nickel based super alloy [J]. International Journal of Advanced Engineering Applications, 2012, 1(3):22-27.

[14] 陈日耀. 金属切削原理[M]. 北京:机械工业出版社, 2007.

[15] 北京航空材料研究所编著. 航空发动机用材料数据手册[M]. 国防工业出版社, 1993:91-170.

[16] 刘战强,吴继华,史振宇. 金属切削变形本构方程的研究[J]. 工具技术, 2008, 42(3):3-9.

[17] KOBAYASHI T, SIMONS J W, BROWN C S, et al. Plastic flow behavior of Inconel 718 under dynamic shear loads [J]. International Journal of Impact Engineering, 2008, 35(5): 389-396.

[18] 许小进. 镍基合金Inconel718正交切削多尺度仿真[D]. 上海交通大学, 2012.

[19] 姜海峰. 高速切削GH4169的切削变形研究[D]. 长春工业大学, 2018.

[20] 王涛. 基于多尺度仿真的高速切削GH4169切削机理的研究[D]. 长春工业大学, 2018.

[21] 刘晓,闫欢松,孔祖开,等. GH4169高温合金的动态力学行为及其本构关系[J]. 机械工程材料, 2019, 43(1): 75-81.

隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料的制备与性能

吴文军¹ 肖鹏¹ 曾凡² 高志勇² 李俊宁¹

(1 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

(2 空装驻北京地区第三军事代表室, 北京 100076)

文 摘 以莫来石纤维和玄武岩纤维为主要成分,以硅溶胶为黏接剂制备的隔热瓦作为增强体,真空浸渍SiO₂溶胶后经过凝胶、老化和超临界干燥工艺制备隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料,并对材料的微观结构、热稳定性和隔热性能进行了表征。结果表明:由于玄武岩纤维具有更细的直径和含有一定量的红外辐射抑制成分,随着隔热瓦中玄武岩纤维质量分数的增加,复合材料的室温热导率从63 mW/(m·K)降至47 mW/(m·K),在热面600℃持续15 min条件下的背面温度从200℃降至117℃,有效地提高了复合材料的隔热性能;但因玄武岩纤维的使用温度显著低于莫来石纤维,复合材料的高温线收缩率增大,热稳定性有所下降。

关键词 隔热瓦, SiO₂气凝胶, 热稳定性, 隔热性能

中图分类号: TB3

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.007

Fabrication and Properties of Insulating Tiles/SiO₂ Aerogels Composite

WU Wenjun¹ XIAO Peng¹ ZENG Fan² GAO Zhiyong² LI Junning¹

(1 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 The third Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Beijing, Beijing 100076)

Abstract The insulating tile reinforcement was fabricated using mullite fiber, basalt fiber as main components and silica sol as binder. And insulating tiles/SiO₂ aerogels composite was prepared by infiltrating the silica sols into the insulating tiles via vacuum infiltration, followed by gelation, aging and supercritical drying. The microstructure, thermal stability, and insulating properties of the composite were characterized and measured. The results show that with the increasing of the content of basalt fiber of the insulating tiles, the room-temperature thermal conductivity decreased from 63 mW/(m·K) to 47 mW/(m·K), and the cold-face temperature dropped from 200℃ to 117℃ in the back-temperature tests heated at 600℃ for 15 min, due to the thinner diameter and infrared radiation containing materials of basalt fiber. However the linear shrinkage increased thus the thermal stability of the composition weakened, due to the remarkably low thermal stability of basalt fiber.

Key words Insulating tiles, SiO₂ aerogels, Thermal stability, Insulating properties

0 引言

SiO₂气凝胶具有低密度、高比表面积和纳米颗粒及孔隙结构,隔热性能优异^[1],在工业、建筑及航空航天等领域有广阔的应用前景^[2-3]。但由于气凝胶的孔隙率和红外透射率极高,力学性能和中高温隔热性能较差,限制了其在各个领域的应用。因此改善气凝胶力学和中高温隔热性能成为国内外的研究热点。

采用纤维复合增强是改善气凝胶力学性能最为有效的途径^[4-5]。纤维增强体有短纤维、长纤维及陶瓷隔热瓦等多种形式^[6-7]。陶瓷纤维隔热瓦最早作为美国航天飞机迎风面使用的热防护材料,后来发展了系列产品并在X-43A、X-37B、X-51A等高超声速飞行器上得到应用^[8-9]。陶瓷隔热瓦的主要成分为石英纤维、硼硅酸铝纤维、氧化铝纤维或莫来石纤维等,经高温烧结而成,获得良好的隔热性能和力学

收稿日期:2019-06-09

第一作者简介:吴文军,1981年出生,高级工程师,主要从事高效隔热材料方面的研究工作。E-mail:evanwu@163.com

性能。以传统的陶瓷隔热瓦作为增强体对气凝胶进行增强,可大幅提高其力学性能^[7],但对材料的中高温隔热性能并无明显改善。

目前,广泛采用添加红外遮光剂的方法改善气凝胶中高温隔热性能。遮光剂颗粒对辐射有较强的散射和吸收作用,添加合适的遮光剂能在很大程度上增大气凝胶的消光系数,降低辐射热导率,从而提高其中高温隔热性能^[10]。但固体遮光剂颗粒由于密度与溶液不一致及团聚作用,在溶胶中难以分散均匀,遮光效果大打折扣^[11]。

本文以莫来石纤维和含有高温红外辐射抑制成分的玄武岩纤维^[12]为主要成分制备隔热瓦并与SiO₂气凝胶复合,以期改善材料力学性能,提高其中高温隔热性能。同时对材料的微观结构进行表征,研究纤维组分对复合材料高温热稳定性和隔热性能的影响。

1 实验

1.1 原料

莫来石纤维散棉、玄武岩纤维棉,市售;正硅酸四乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸、氨水、无水乙醇,均为分析纯,北京化工厂;硅溶胶、去离子水,自制。

1.2 试样制备

将莫来石纤维散棉、玄武岩纤维棉和硅溶胶按一定比例加入到去离子水中,在搅拌桨高速剪切作用下搅拌、分散均匀后配制成浆料溶液,将其倒入模具进行抽滤成型得到湿毛坯;将湿毛坯在一定温度下烘干后得到隔热瓦增强体。共制备5种不同纤维组分的隔热瓦,根据玄武岩纤维的质量分数分别标示为0%(全部为莫来石纤维)、25%、50%、75%及100%。

称取一定量的正硅酸四乙酯,加入烧杯中,加入一定比例的无水乙醇和去离子水,搅拌均匀后,加入一定量的盐酸水溶液。一定温度下水解形成无色透明溶液后,加入一定配比的无水乙醇、去离子水和氨水水溶液,充分搅拌后得到溶胶待用。

通过真空吸入方式将溶胶吸入隔热瓦增强体内,待凝胶后室温老化2~5 d,期间每隔24 h对湿凝胶制品利用无水乙醇置换一次。以无水乙醇为干燥介质对湿凝胶进行超临界干燥制备隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料。

1.3 性能测试

采用万能材料试验机测试样品的拉伸强度;采用Zeiss和Apollo型扫描电子显微镜对样品的微观结构进行表征;采用Hotdisk热导率分析仪通过瞬态平面热源法测试复合材料样品的室温热导率;通过

石英灯背面温升测试来考察样品的高温隔热效果,热面温度600℃,测试总时长为15 min,试样尺寸为100 mm×100 mm×15 mm。

SiO₂气凝胶长时使用温度约为600℃,通过测试样品在600℃下的高温线收缩率考察材料的高温热稳定性。处理方式:样品随炉升温(升温速率≈5℃/min),升到指定温度后保温30 min,再打开炉门取出样品,记录样品处理前后的尺寸,通过公式(1)计算样品的高温线收缩率。

$$\delta = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, δ 为线收缩率, L_0 为高温处理前尺寸, L_1 为高温处理后尺寸。

2 结果与讨论

2.1 纤维特性分析

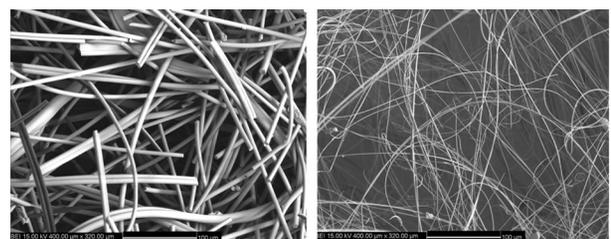
莫来石与玄武岩纤维的一些基本特性列于表1中^[12]。可以看出莫来石纤维的使用温度显著高于玄武岩纤维,但玄武岩纤维中含有一定量TiO₂、Fe₂O₃等可抑制高温红外辐射传热的成分,将其作为组分制备隔热瓦增强体时,预计可提高气凝胶材料在中高温下的隔热性能。

表1 莫来石与玄武岩纤维特性比较^[12]

Tab. 1 Characters of mullite and basalt fiber

纤维	主要化学成分	纤维直径/ μm	使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	功能特点
莫来石	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	2~7	~1 350	耐高温
玄武岩	SiO ₂ 、TiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、CaO、MgO、R ₂ O	0.1~3	~700	抑制辐射

此外,从两种纤维的扫描电镜图谱(图1)中可以看出,莫来石纤维的直径为2~7 μm ,而玄武岩纤维则明显较细,且分布较宽(从数百纳米到数微米)。



(a) 莫来石 (b) 玄武岩

图1 莫来石与玄武岩纤维的微观形貌

Fig. 1 SEM images of mullite and basalt fiber

2.2 材料的微观结构

由于玄武岩纤维使用温度受限,本文制备的隔热瓦采用硅溶胶作为黏接剂,未进行高温烧结。图2为玄武岩纤维质量分数50%的隔热瓦xy方向的扫描电镜图谱。可以看出,硅溶胶对纤维有一定的粘接,

从而赋予隔热瓦一定的力学性能和良好的加工性能。此外,在纤维之间孔洞内也有少量硅溶胶固化后形成SiO₂颗粒存在。

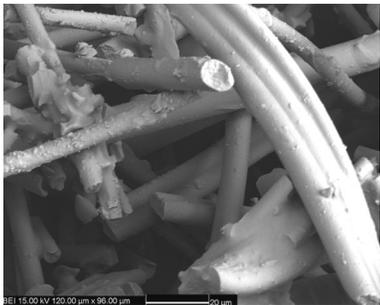
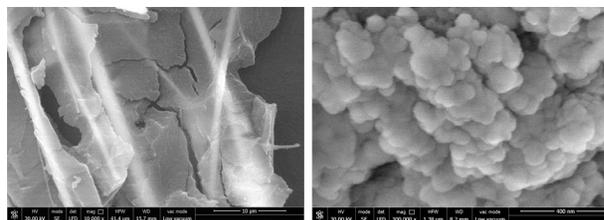


图2 隔热瓦xy方向的微观形貌

Fig. 2 SEM image of insulating tiles in xy direction

隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料的微观形貌如图3所示。从图3(a)可以看出,隔热瓦纤维之间的孔洞及纤维的表面均被SiO₂气凝胶所填充,阻止了纤维之间的搭接。从图3(b)可以看出SiO₂气凝胶二次粒子团簇尺寸约为数十纳米,气凝胶粒子之间形成的孔隙同样为纳米级。可见,隔热瓦中微米乃至毫米级的孔洞被气凝胶纳米颗粒和纳米孔隙取代。纯SiO₂气凝胶为纳米颗粒堆积而成,强度极低,难以直接使用。采用5种不同组分隔热瓦增强气凝胶后,材料的拉伸强度均在0.2 MPa左右。图4为隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料加工后的照片,可见,采用隔热瓦增强后,材料的力学性能和加工性能大幅提高,能够满足打孔、铣槽等各种加工要求。



(a) 10 000 ×

(b) 300 000 ×

图3 隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料的微观形貌

Fig. 3 SEM images of insulating tile/SiO₂ aerogel

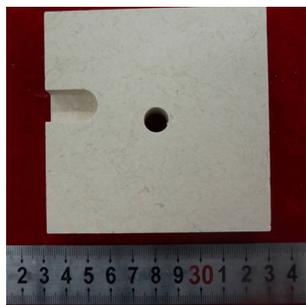


图4 隔热瓦/SiO₂气凝胶复合材料照片

Fig. 4 Picture of insulating tile/SiO₂ aerogel

2.3 纤维组分对材料耐热性的影响

图5为玄武岩纤维质量分数对材料线收缩率的影响。可以看出,随着隔热瓦中玄武岩纤维质量分数的增加,复合材料的高温线收缩率逐渐增大,从纯莫来石时的0.8%逐渐增大到纯玄武岩时的5.64%。玄武岩纤维质量分数在75%以下时,材料的线收缩率增长较为缓慢,且均低于3%,工程上可在该条件下长期使用。

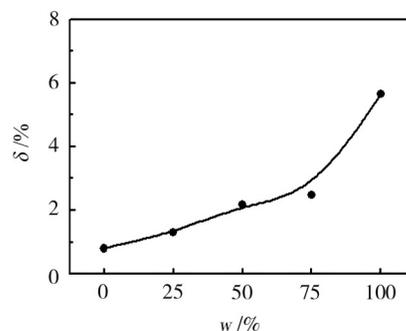


图5 玄武岩纤维质量分数对复合材料线收缩率的影响

Fig. 5 Linear shrinkage ratio as a function of basalt fiber content

2.4 纤维组分对材料隔热性能的影响

2.4.1 室温热导率

玄武岩纤维对复合材料室温热导率的影响如图6所示。结果表明,随着玄武岩纤维质量分数的增加,复合材料的室温热导率呈下降趋势,从63 mW/(m·K)降至47 mW/(m·K)。在气凝胶结构一致的前提下,室温时复合材料中固态热传导占比较高。相比于莫来石纤维,玄武岩纤维的直径更为纤细(图1),具有更低的固态热传导。因此,玄武岩纤维的加入有利于降低材料的室温热导率。

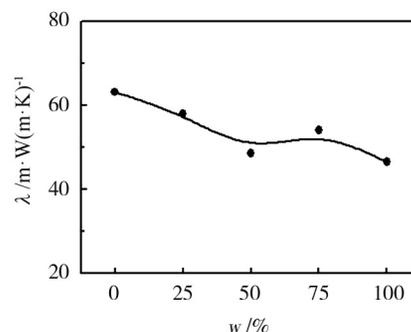


图6 玄武岩纤维质量分数对复合材料热导率的影响

Fig. 6 Thermal conductivity as a function of basalt fiber content

2.4.2 高温隔热性能

玄武岩纤维质量分数对复合材料背面温升的影响如图7所示。可以看出,当隔热瓦为纯莫来石纤维制备时,复合材料的背温在约600 s时进入平衡状态,平衡于约200℃;当25%的莫来石纤维被玄武岩纤维取代后,背面温升大幅趋缓,在约850 s后平衡

于约 180 °C;当玄武岩纤维质量分数提高到 50% 和 75% 时,背温进一步下降,未达到平衡状态,900 s 时背温约为 117 °C,且两个试样的背温曲线几乎重合。100% 玄武岩纤维试样的背温曲线在 600 s 之前与 50% 和 75% 的试样重合,之后开始显著上升。原因是 100% 玄武岩纤维试样在该条件下收缩较大(图 5),随着测试的进行,样品与四周绝热工装之间产生缝隙,部分热量从缝隙中进入试样背面。

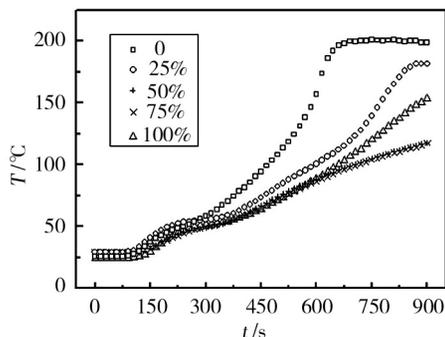


图7 玄武岩纤维质量分数对复合材料背面温升的影响

Fig. 7 Back temperatures as a function of basalt fiber content

辐射传热量与温度的四次方成正比,在中高温条件下,辐射传热占比大幅高于其他传热方式。玄武岩纤维中含有一定量 TiO_2 、 Fe_2O_3 等可抑制高温红外辐射传热的成分。因此,相比于室温环境,玄武岩纤维对复合材料高温隔热性能的提升效果更为显著。综合考虑隔热和耐热性两方面因素,玄武岩纤维质量分数为 50% 和 75% 的试样在本文测试条件下具有较好的中高温隔热性能。

3 结论

(1)以莫来石纤维和玄武岩纤维为主要成分,以硅溶胶为黏接剂制备隔热瓦,复合 SiO_2 气凝胶后隔热瓦内微米乃至毫米级的孔洞被纳米颗粒和孔隙所取代;复合材料具有较好的力学性能和加工性能。

(2)由于玄武岩纤维的使用温度显著低于莫来石纤维,当隔热瓦中玄武岩纤维质量分数从 0 增加到 100% 时,复合材料在 600 °C 处理 30 min 后的线收缩率从 0.8% 增大到 5.64%,复合材料的耐热性有所下降。

(3)由于玄武岩纤维的直径显著小于莫来石纤维,且含有抑制红外辐射的物质,玄武岩纤维的加入使复合材料的室温热导率从 63 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降至 47 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在热面 600 °C 持续 15 min 条件下的背面温度从 200 °C 降至 117 °C,有效地提高了复合材料的隔热性能。

参考文献

- [1] KOEBEL M, RIGACCI A, ACHARD P. Aerogel-based thermal super-insulation: an overview [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63(3): 315-339.
- [2] PAPADOPOULOS A M. State of art in thermal insulation materials and aims for future developments [J]. Energy and Buildings, 2005, 37(1): 77-86.
- [3] AEGERTER M A, LEVENTIS N, KOEBEL M. Aerogels handbook [M]. New York: Springer New York, 2011.
- [4] LI Z, GONG L L, CHENG X D, et al. Flexible silica aerogel composites strengthened with aramid fibers and their thermal behavior [J]. Materials & Design, 2016, 99: 349-355.
- [5] 梁玉莹, 吴会军, 游秀华, 等. 纤维改善 SiO_2 气凝胶的力学和隔热性能研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 3(4): 1216-1222.
- [6] 杨刚, 姜永刚, 冯坚, 等. 气凝胶材料力学性能增强方法研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(27): 270-273.
- [7] 孙晶晶, 胡子君, 吴文军, 等. 氧化铝气凝胶复合高温隔热瓦的制备及性能 [J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(3): 33-36, 41.
- [8] BANAS R P, CREEDON J F, CUNNINGTON G R. Thermophysical and mechanical properties of the HTP family of rigid ceramic insulation materials [C]. AIAA 20th Thermophysics Conference, June 1985: 1055.
- [9] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2001, 41(6): 10-13.
- [10] FENG J P, CHEN D P, NI W, et al. Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites [J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356: 480.
- [11] 秦艳青, 姜勇刚, 冯坚, 等. 红外遮光剂在二氧化硅气凝胶中的应用研究进展 [J]. 材料导报, 2015, 29(6): 129-132.
- [12] 张耀明, 李巨白, 姜肇中, 主编. 玻璃纤维与矿物棉全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

碳/石英耐热复合材料烧蚀性能

赵小程 杨凯威

(北京航天长征飞行器研究所, 北京 100076)

文 摘 为研究碳/石英耐热复合材料的烧蚀性能,采用电弧加热器和碳/石英平头驻点模型,在不同驻点压力 P_s 、不同热流密度 q 和不同焓值 h_s 的多组合条件下进行了烧蚀试验。针对试验所得数据,利用多元回归分析方法,建立了质量烧蚀率与热流密度、驻点压力、焓值3个参数之间的数学模型,并对模型的合理性进行了检验。结果表明,所建立的3个参数数学模型对试验数据的拟合程度很好,热流密度与质量烧蚀率最为相关;与单参数、2个参数的数学模型相比,3个参数的数学模型对实验数据的拟合效果更好,能很好地反映碳/石英耐热复合材料的烧蚀性能。

关键词 复合材料,质量烧蚀率,热流密度,驻点压力,焓值,多元回归

中图分类号:V45

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.008

Ablation Properties of Carbon/Quartz Heat-Resistant Composites

ZHAO Xiaocheng YANG Kaiwei

(Beijing Institute of Space Long March Vehicle, Beijing 100076)

Abstract In order to acquire the ablation properties of carbon/quartz composites, the ablation experiment was carried out under the condition of different stagnation pressures, different heat flux and different total enthalpy using the arcing heater and carbon/quartz flat head stagnation model in this paper. Based on the experimental data, the mathematical model between mass ablation rate and the three major factors, namely heat flux, stagnation pressure and total enthalpy is established by using multiple regression analysis method, and the rationality of the model was tested. The results show that the established three-parameter mathematical model has a good fitting degree to the experimental data, and the heat flux is the most relative parameter. Compared with the single-parameter and two-parameter mathematical models, the three-parameter mathematical model has a better fitting effect on the experimental data and can better reflect the ablation properties of the carbon/quartz heat-resistant composites.

Key words Composites, Mass ablation rate, Heat flow density, Stay pressure, Enthalpy, Multivariate regression

0 引言

近年来,随着航空航天、原子能、先进飞行器及材料冶炼技术的不断提升,国内外对于先进耐高温、耐烧蚀复合材料提出了更加苛刻的要求。陶瓷基耐热复合材料(CMC)克服了传统陶瓷材料脆性大的缺点,具有耐高温、抗烧蚀、高温力学性能优良等优点。当前,美国、日本及欧洲等国家为了保持高技术陶瓷基复合材料(CMC)的优势,投入了大量的人力物力进行陶瓷基耐热复合材料(CMC)的研究与开发,目前已进入应用阶段^[1]。比如,X系列飞行器的头锥、翼缘等极高温区域热防护结构就采用了陶瓷基复合材料^[2]。还有,目前美国开发的高超声速航空飞行器(如猎鹰无人驾驶高超声速试验飞行器HTV-2),对

空气动力学提出来更高的要求,它们均有尖锐的前缘,这些部位对材料的要求更为苛刻,一般会用到超高温陶瓷基复合材料来对其进行热防护^[3]。图1给出了碳/石英材料的微观形貌。碳纤维在惰性气体中,即使在2000℃以上的高温,其强度和弹性模量的变化也很小,在航天、飞行器等瞬间或短时高温领域具有很重要的实际使用意义^[4-5]。碳纤维与石英线胀系数相当,二者复合过程中使用的石英基体对碳纤维具有良好的浸润性,在性能与制造工艺上匹配性良好。应用碳纤维增强石英基体,可以使材料具有较高的承载能力、抗冲击能力、抗热震能力,优良的抗烧蚀性能及防热性能,在高温环境下可以保持较稳定的物理化学性质。目前,碳/石英耐热复合

收稿日期:2018-12-16

第一作者简介:赵小程,1997年出生,硕士研究生,研究方向为飞行器热防护技术。E-mail:2463685990@qq.com

材料在国内已经有了较为深入的研究,已应用到飞行器中。

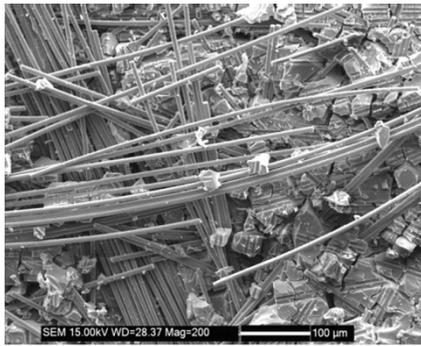


图1 碳/石英防热复合材料微观形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of carbon/quartz heat-resistant composites

材料的烧蚀性能与热环境参数密切相关。梁欢等^[6]研究了硅基材料有效烧蚀与焓值和压力的关系,并给出了相应的数学模型,周燕萍等^[7-8]给出了CF/S-157PF复合材料有效烧蚀焓或质量烧蚀速率与热流密度和烧蚀时间之间的关系式。二者研究的均为2个热环境参数(压力、焓值)或1个热环境参数(热流)对材料烧蚀性能的影响,未研究热流密度、压力、焓值3个参数同时作用下对复合材料质量烧蚀率的影响以及关系式。碳/石英作为一种性能优良的陶瓷基防热复合材料(CMC),国内外对其在不同热环境条件下的烧蚀性能报道文献很少。本文以碳/石英防热复合材料制成的驻点模型为研究对象,采用管状电弧加热器设备完成不同驻点压力 P_s 、不同热流密度 q 和不同焓值 h_s 的多组合条件下该材料烧蚀试验。然后,依据碳/石英防热复合材料的驻点烧蚀试验数据,利用回归分析方法研究热流密度、驻点压力、焓值与质量烧蚀率之间的影响规律。

1 实验

1.1 设备及模型

管状电弧加热器:一种自由弧长的电弧加热器,其前后电极呈管状。

试验模型:由碳/石英防热复合材料制成的驻点模型,其直径为25~30 mm,高30~40 mm。试验过程中采用红外测温仪对驻点表面温度进行测量。

1.2 实验方案

图2为试验装置示意图。安装时,将模型的轴线安装在电弧加热器的中心线上,并使模型截面平行于喷管出口截面,这样可以保证模型烧蚀均匀。然后,按图示位置及方法布置好红外测温仪。热流、压力采用直接测量的方法对外形尺寸相同的试验模型在不同状态下进行测量,气流焓值通过总压流量法计算获得,材料的质量烧蚀率用称重法测得。正

式试验前首先进行流场调试,经过流场调试后,便可进入正式试验。

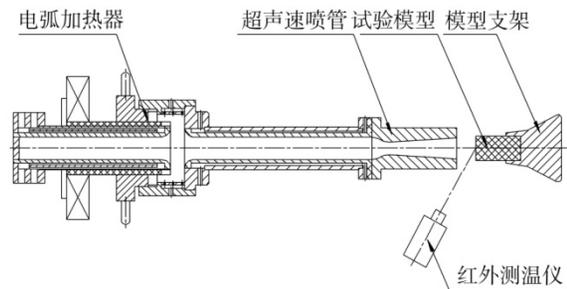


图2 设备及模型安装示意图

Fig. 2 Installation figure of equipment and model

1.3 结果与分析

共进行50余次试验,试验条件及各个试验条件下的质量烧蚀率见表1。图3为不同系列典型状态下材料模型烧蚀后形貌。可以发现,模型在表1试验条件下均发生了烧蚀,烧蚀表面基本保持平坦,烧蚀面形成了白色烧蚀产物即熔融液态层。在较低状态下,液态层附着在烧蚀面,较高状态下液态层在剪切力和压力作用下被吹至模型柱面,高状态下,液态层被直接吹掉。

表1 试验参数记录

Tab. 1 Value of experimental parameters

模型编号	状态	气流焓值 /MJ·kg ⁻¹	驻点冷壁 热流密度 /MW·m ⁻²	驻点压力 /MPa	质量烧蚀率 /kg·(m ² ·s) ⁻¹
A系列	I	6.5	10~20	0.35~1.05	0.7514
B系列	II	8	18~30	0.60~1.25	1.0922
C系列	III	10	20~32	0.50~1.25	1.1933
D系列	IV	13	21~34	0.47~0.98	1.2946

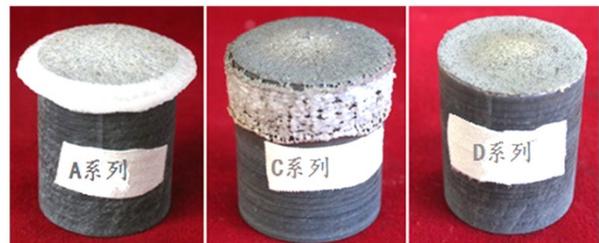


图3 模型烧蚀后形貌

Fig. 3 Models' morphology after ablation

在文献^[6]的研究结果基础上,提出了质量烧蚀率与热流、压力和焓值三参数相关联的指数数学模型,具体表达式为:

$$\dot{m}_1 = a \cdot h_s^b \cdot q^c \cdot p \quad (1)$$

将(1)式两端同时取对数,得到(2)式如下:

$$\ln \dot{m}_1 = \ln a + b \cdot \ln h_s + c \cdot \ln q + d \cdot \ln p_s \quad (2)$$

要确定出(1)式中的系数,只需通过多元线性回

归方法求出(2)式便可。

多元线性回归分析的数学模型为:

$$\begin{cases} y_1 = b_0 + b_1x_{11} + b_2x_{12} + \dots + b_mx_{1m} + v_1 \\ y_2 = b_0 + b_1x_{21} + b_2x_{22} + \dots + b_mx_{2m} + v_2 \\ \dots\dots\dots \\ y_n = b_0 + b_1x_{n1} + b_2x_{n2} + \dots + b_mx_{nm} + v_n \end{cases} \quad (3)$$

(3)式中待求系数有 $m+1$ 个,而方程式的个数有 n 个,对于精密测量,一般要求测量次数 $n>m+1$,这样(3)式构成了矛盾方程组无法求解。为了解决此问题,采用最小二乘原则^[9],用表达式表述为:

$$(y - Xb)^T (y - Xb) = \min \quad (4)$$

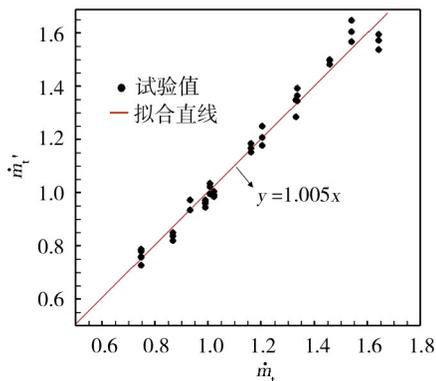
使用 matlab 软件进行回归计算,得到多元线性回归方程为:

$$\ln \dot{m}_i = \ln a + 0.4472 \ln h_s + 0.4027 \ln q + 0.4105 \ln p_s \quad (5)$$

将(6)式中系数回代到(1)式中,得到最终确定出来的数学模型为:

$$\dot{m}_i = a \cdot h_s^{0.4472} p_s^{0.4105} q^{0.4027} \quad (6)$$

图4给出了试验数据的散点分布及拟合直线。拟合直线方程为 $y=1.005x$,近似与直线 $y=x$ 重合,可以看出,式(6)的拟合效果很好。



\dot{m}_i 表示理论值; \dot{m}_i' 表示试验值。

图4 散点及拟合直线图

Fig. 4 Scatter point and fit line graph

针对以上模型进行相关性、拟合优度、方程显著性、变量显著性检验。

(1) 变量间相关性检验

皮尔森相关系数是用来反映两个变量线性相关程度的统计量^[10]。皮尔逊相关系数计算表达式为:

$$r = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i - \bar{X}}{S_X} \right) \left(\frac{Y_i - \bar{Y}}{S_Y} \right) \quad (7)$$

(2) 拟合优度检验

为了检验描述碳/石英材料质量烧蚀率的多元线性回归方程与数据的拟合程度,可以采取拟合优度检验的方法来说明^[10]。拟合优度检验方法需要构造

一个可以表征拟合程度的指标 R^2 。统计量 R^2 定义为:

$$R^2 = \frac{S_{\text{回}}}{S_{\text{总}}} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{S_{\text{残}}}{S_{\text{总}}} \quad (8)$$

式中, $S_{\text{总}}$ 为总变差平方和, $S_{\text{残}}$ 为残差平方和, $S_{\text{回}}$ 为回归平方和。

(3) 回归模型显著性检验

通过计算统计量 F 值来说明总体上被解释变量与解释变量之间的线性关系是否显著^[10]。其中,统计量 F 定义为:

$$F = \frac{S_{\text{回}}/k}{S_{\text{残}}/(n-k-1)} \sim F(k, n-k-1) \quad (9)$$

(9)式说明,统计量 F 服从自由度为 $(k, n-k-1)$ 的 F 分布。通过查询 F 分布统计表,便可以得出在特定显著性条件下 F 检验的临界值。当统计量 F 的值大于临界值时,即可认为在总体上自变量与质量烧蚀率之间呈显著的线性关系。

(4) 回归系数的显著性检验

回归模型的显著性检验是从总体上对方程的线性关系进行检验,然而,实际上可能会有个别因子对质量烧蚀率没有影响或影响不显著。从应用的角度看,应该设法找出这些影响不显著的因子,并将其从回归方程中剔除。采用回归系数的显著性检验定义统计量 F_j 为:

$$F_j = \frac{\hat{\beta}_j^2 / I^{(jj)}}{Q_e / (n-k-1)} \sim F_{(1-\alpha)}(1, n-k-1) \quad (j=1, 2, \dots, k) \quad (10)$$

对于给定的显著性水平 α , 当检验统计量

$$F_j > F_{(1-\alpha)}(1, n-k-1) \quad (j=1, 2, \dots, k)$$

则认为所研究的影响因子是显著的^[7]。

1.4 检验结果

相关系数计算结果如表2所示。其中 X_i 为 $\ln h_s$ 、 $\ln p_s$ 和 $\ln q$ 所代表的样本数据, Y_i 为 $\ln \dot{m}_i$ 所代表的样本数据。由计算结果可以看出,自变量 $\ln h_s$ 、 $\ln p_s$ 与因变量 $\ln \dot{m}_i$ 的相关系数 r 值为 0.40~0.69, 可以认为气体焓值、驻点压力与碳/石英质量烧蚀率之间中度相关; 自变量 $\ln q$ 与因变量 $\ln \dot{m}_i$ 的相关系数 r 值为 0.7~1.0, 认为驻点冷壁热流密度与材料质量烧蚀速率高度相关。结果表明,建立(6)式这样的数学模型满足相应精度要求。

由表3看出,拟合优度检验的计算结果为 $R^2 = 0.9823 > 0.95$, 说明数学模型的拟合效果很好; 回归模

型显著性检验的 $F=759.8396$, 说明回归模型的显著性良好; 且概率值 $P<0.001$, 总回归方差为 0.0011 , 这些都充分说明了所建立的数学模型对试验数据的拟合程度很好。

表2 相关系数计算结果表
Tab. 2 Calculation value of relativity coefficients

自变量	与因变量 $\ln m_i$ 的相关系数 r	结论
$\ln h_s$	0.5067	中度相关
$\ln p_s$	0.6171	中度相关
$\ln q$	0.9958	高度相关

表3 模型检验结果
Tab. 3 Model test results

R^2	F	P	总回归方差
0.9823	759.8396	<0.001	0.0011

表4给出了回归系数的显著性检验结果, 结果表明, 3个回归系数的显著性都很好, 其中驻点压力最为显著。

表4 回归系数的显著性检验结果

Tab. 4 The significance test results of regression coefficients

F_1	F_2	F_3
27.0442	50.6093	19.5417

1.5 3个参数模型与单参数、2个参数模型对比

将拟合所得的3个参数数学模型与单参数、2个参数数学模型进行对比, 结果如表5所示。

表5 3个参数模型与单参数、2个参数模型对比
Tab. 5 Comparison of three parameter model with one parameter and two parameter models

参数模型	R^2	总的误差平方和
3个参数(热流、压力和焓)	0.9823	0.0683
2个参数(热流、压力)	0.9710	0.0976
单参数(热流)	0.9480	0.1561

从表5可以看出, 3个参数数学模型与单参数、2个参数数学模型相比, 对实验数据的拟合效果最好, 计算所得到的总的误差平方和也最小, 能更好地反映碳/石英防热复合材料的烧蚀性能。

2 结论

(1)提出了质量烧蚀率与热流、压力、焓值3个参数相关的数学模型, 并采用数学方法回归出了模型中的各相关系数, 得到了具体的关系式。并对数学模型进行了一系列检验, 其中, 拟合优度检验结果为 $R^2 = 0.9823$, 回归模型显著性检验结果为 $F=759.8396$, 总回归方差为 0.0011 , 回归系数的显著性检验表明3个回归系数都很显著。

(2)研究了3个参数对质量烧蚀率的相关性, 结果表明质量烧蚀率与热流高度相关, 其次是焓值和压力。

(3)将拟合所得的3个参数数学模型与单参数、2个参数数学模型进行对比。结果表明3个参数的数学模型对实验数据的拟合效果最好, 能更好地反映碳/石英防热复合材料的烧蚀性能。

参考文献

- [1] SCHMIDT S, BEYER S, KNABE H, et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications[J]. Acta Astronautica, 2004, 55(3/9):409-420.
- [2] IMUTA M, GOTOH J. Development of high temperature materials including CMCs for space application[J]. Key Eng. Mat. 1999, 164/165:439-444.
- [3] 李崇俊, 闫联生, 崔红. 航天飞行器热防护系统技术综述[J]. 高科技纤维与应用, 2014(1):19-25.
- [4] WANGA F S, JIB Y Y, YUA X. S, et al. Ablation damage assessment of aircraft carbon fiber/epoxy composite and its protection structures suffered from lightning strike[J]. Composite Structures, 2016, 145:226-241.
- [5] 尹凯俐, 周立娟, 魏春城, 等. 碳纤维增韧 ZrC-SiC 陶瓷基复合材料制备工艺研究现状[J]. 陶瓷学报, 2018(2):132-137.
- [6] 梁欢, 杨凯威, 张杨, 等. 有效烧蚀焓法计算硅基材料烧蚀量分析研究[C]//第四届进入、减速与着陆(EDL)技术全国学术会议, 北京, 2016.
- [7] 周燕萍, 魏莉萍, 郑会保, 等. 复合材料有效烧蚀焓计算模型实验研究[J]. 宇航计测技术, 2012(2):27-29.
- [8] 周燕萍, 魏莉萍, 郑会保, 等. 复合材料质量烧蚀率计算模型实验研究[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(5):78-80.
- [9] 杨惠连, 张涛. 误差理论与数据处理[M]. 天津:天津大学出版社, 1992.
- [10] 吴孟达, 李兵, 汪文浩. 高等工程数学[M]. 北京:科学出版社, 2004.

不同黏度树脂基复合材料软模成型设计与缺陷控制

郭鸿俊¹ 高 杨² 辛 红¹ 高小方¹ 李桂洋¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 火箭军驻519厂军事代表室, 北京 100076)

文 摘 根据碳纤维表面形貌与两种环氧树脂黏度特性, 确定复合材料合适的固化压力。针对两种环氧树脂的黏度差异, 比较膨胀压力设计及固化工艺优化方法。结果表明: 高黏度环氧树脂体系的软模膨胀成型工艺适应性更好, 固化周期缩短 13.6%, 凝胶压力设计温度(135±5) °C 能够保证产品内部质量, 固化温度(170±5) °C 降低产品变形风险, 支撑梁构件缺陷比例 < 0.5%, 满足航天结构复合材料质量控制新常态的要求。

关键词 复合材料, 环氧树脂, 软模成型, 缺陷控制

中图分类号: TB332

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.009

Soft Molding Process Design and Defect Control for Two Composites With Different Viscosity Epoxy Resin

GUO Hongjun¹ GAO Yang² XIN Hong¹ GAO Xiaofang¹ LI Guiyang¹

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

(2 Military Representative Office of PLA Rocket Force in 519 Factory, Beijing 100076)

Abstract Basis on the surface morphology of carbon fiber and viscosity characteristic two epoxy resin, the appropriate curing pressures have been defined. The expansion pressure design and curing process parameters was compared between the two epoxy resin with different viscosity. The results demonstrate that the epoxy resin with high viscosity has an obviously optimized manufacturability and shorten the curing cycle by 13.6%. The gel pressure design temperature (135±5) °C can guarantee the internal quality of the product, the curing temperature (170±5) °C reduces the risk of product deformation. The defect proportion of composites supporting beams can be controlled below 0.5%, implemented the quality requirement for aerospace structure composites.

Key words Composites, Epoxy resin, Soft molding process, Defect control

0 引言

先进树脂基复合材料广泛应用于航天运输系统及导弹武器系统承力结构部件, 但传统热压罐工艺存在设备成本高、运行能耗大、成型效率低、构件尺寸受限及模具费用高等缺点, 导致复合材料制造成本过高(约占总成本的 70%~80%^[1-3]), 不利于制备工艺的进一步提高。目前, 树脂基复合材料低成本制造聚焦于非热压罐工艺技术的开发应用^[4-7], 例如 RTM、真空固化、模压成型及软模成型工艺。其中闭合模软模成型工艺不需要附加真空和压力, 利用硅橡胶芯模产生均匀膨胀压力对复合材料预制体加

压, 通过烘箱进行加热固化。该方法适用于复杂结构的整体共固化成型, 解决了多内腔/多型面构件的整体成型问题^[8-10]。

一般情况下, 复合材料多内腔/多型面结构在成型过程中容易产生分层、孔隙及疏松等内部缺陷, 尤其是预制体拼接点、L形拐角、变厚度过渡区等特殊部位^[11]。虽然硅橡胶芯模能够产生均匀的膨胀压力, 对预制体各型面进行加压, 但针对某些复杂构件仍无法有效避免或减少内部缺陷的产生, 影响了复合材料构件的承载能力, 同时腔体尺寸不能得到有效控制也限制了闭合模软模工艺的进一步扩大应用。

收稿日期: 2018-12-25

基金项目: 国家自然科学基金-青年科学基金项目(51603058)

第一作者简介: 郭鸿俊, 1980 年出生, 硕士, 高级工程师, 主要从事耐高温树脂设计制备及其复合材料先进成型工艺研究工作

通信作者: 李桂洋, 1985 年出生, 博士, 高级工程师, 主要从事树脂基复合材料及其先进成型工艺与缺陷控制研究工作。E-mail: guiyang_lee@163.com

本文以 MT700/603 与 MT700/603B 复合材料体系为研究对象,并根据 603 与 603B 环氧树脂基体黏度的差异,比较其复合材料软模成型膨胀压力、加压时机及固化工艺设计方法,同时考察两种不同黏度树脂基体对软模成型的工艺适应性,通过某工形支撑梁的纤维质量分数与内部缺陷检测结果,验证软模成型工艺设计的有效性 with 稳定性。

1 实验

1.1 材料

MT700-6k 碳纤维,河南永煤碳纤维有限公司; 603、603B 环氧树脂及 MT700/603、MT700/603B 预浸料(预浸料厚度 0.15 mm);R10301 硅橡胶,成都有机硅研究中心。

1.2 试验件结构

选取某支撑梁为研究对象,其局部结构试验件如图 1 所示。该试验件截面为工字形,尺寸为:200 mm×60 mm×80 mm,腹板厚 6 mm,橡板厚 4 mm。腹板与橡板不等厚增加了成型工艺难度和质量控制风险。

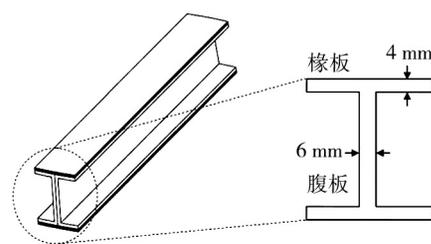


图 1 某支撑梁试验件截面图

Fig. 1 Supporting-beam specimen cross section

1.3 试验件制备

试验件制备过程主要包括预浸料铺层、预制体拼接及模具组装,如图 2 所示。预浸料铺层分为腹板(形料块与橡板-形料块),其中腹板(形料块 3 mm)铺层顺序为 $[+45^{\circ}/-45^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}_2/90^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}]_2$,橡板-形料块 1 mm 铺层顺序为 $[+45^{\circ}/-45^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}]$;预制体通过两块腹板(料块对衬拼接),上、下面分别铺覆橡板-料块,制得工形试验件预制体;模具组装是将硅橡胶芯模置于预制体受压型面内腔,然后锁紧闭合模腔,待固化。

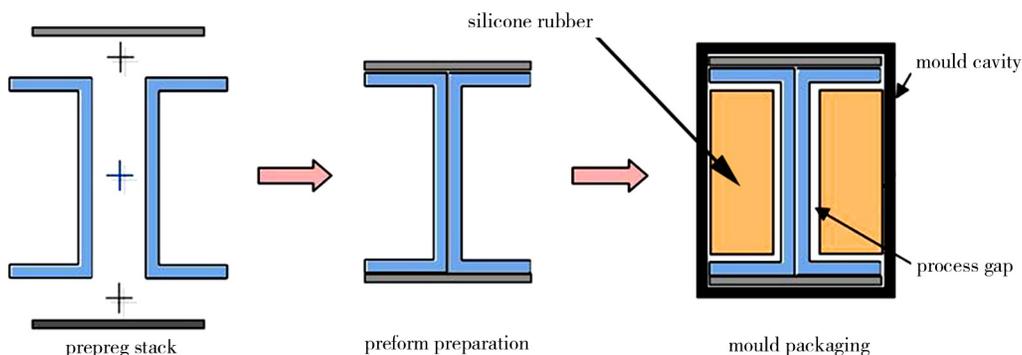


图 2 某支撑梁试验件制备示意图

Fig. 2 Supporting-beam specimen preparation scheme

1.4 实验仪器

流变分析:Brookfield DV-II+流变分析仪。扫描电子显微镜:德国 ZEISS 扫描电子显微分析仪。光学显微镜:德国莱卡光学显微镜及成像分析系统,按照 GB/T3365—2008 进行制样与测试。超声波无损检测:超声波无损检测系统(A 扫描)。

2 结果与讨论

2.1 603 与 603B 软模成型工艺设计

2.1.1 603 与 603B 树脂黏度特性与固化工艺

MT700 碳纤维的表面微观形貌如图 3 所示,明显可以看出 MT700 碳纤维表面均匀分布沟槽,纤维表面粗糙度较大,能够与树脂基体产生较强的“机械啮合力”。这种界面的存在虽然可以提高复合材料界面性能,但是复合过程中不利于树脂基体对纤维表面的充分浸润,因此,针对不同黏度的树脂基体需要

适当改变成型压力,以保证纤维与树脂界面的充分浸润与有效结合。

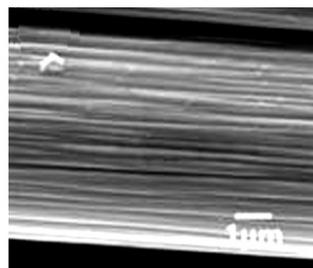


图 3 MT700 碳纤维表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of MT700 carbon fibers

603 与 603B 均为高性能环氧树脂,二者区别在于基体黏度不同。低黏度 603 树脂具有良好的流动性,更容易浸润增强体表面,而高黏度 603B 树脂则能够更好地实现初始加压,其复合材料成型工艺性更好。图 4 为 603 与 603B 树脂黏-温度曲线(升温速

率为1 °C/min), 603树脂低黏度平台较宽, 介于100~170 °C, 其固化过程有利于对纤维表面的充分浸润, 但需要精确控制固化工艺参数。

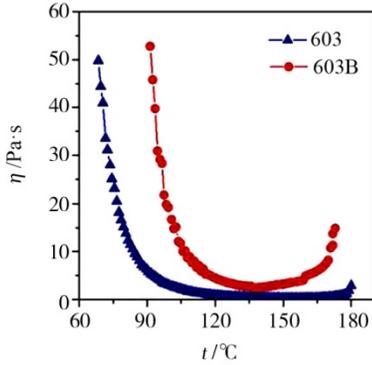


图4 603与603B环氧树脂体系黏-温曲线

Fig. 4 Viscosity-temperature curves of 603 and 603B epoxy resin

可通过加压点与凝胶点的准确配合, 以保证复合材料纤维质量分数与内部质量; 而603B树脂最低黏度平台出现在120~150 °C, 固化过程中树脂流动性较差, 能够实现初始加压, 不要求工艺参数的精确配合。为保证复合材料良好的界面结合, 需要结合增强纤维表面形貌状态, 提高成型压力强迫树脂流动与纤维浸润。

两种环氧树脂参考固化制度均为(135±5) °C/1 h~(180±5) °C/3 h, 参考升温速率(30±5) °C/1 h。由于603环氧树脂体系黏度较低, 固化过程分为三个阶段, 固化时间17.6 h, 如图5(a)所示。阶段(一)中, 将温度设定为(90±5) °C/1 h, 以提高树脂黏度, 避免直接升温至凝胶点硅橡胶膨胀压力过大, 导致树脂过度挤出, 同时降低升温速率也可避免压力过快升高; 阶段(二)的温度为(135±5) °C/2 h, 树脂凝胶与构件定型, 保证有效的膨胀压力; 阶段(三)的温度为(170±5) °C/4 h, 树脂处于充分固化阶段, 此时膨胀压力对产品定型作用减小, 适当降低固化温度并延长保温时间, 以降低芯模膨胀压力过大而引起的构件及模具变形风险。

603B黏度较高, 升温阶段压力逐渐增大不容易引起树脂的过度挤出, 可以实现对MT700/603B复合材料体系进行两阶段固化工艺参数优化, 如图5(b)所示, 固化时间仅需要15.2 h, 固化周期缩短了13.6%。阶段(一)直接升温至(135±5) °C/1 h, 有利于加强纤维与树脂的致密程度, 保证产品内部质量; 阶段(二)(170±5) °C/4 h, 保证树脂充分固化, 同时降低应力变形风险。固化过程适当降低升温速率(25±5) °C/h使得硅橡胶芯模充分膨胀加压, 降低局部膨胀不均匀引起的尺寸与缺陷工艺风险^[11-12]。

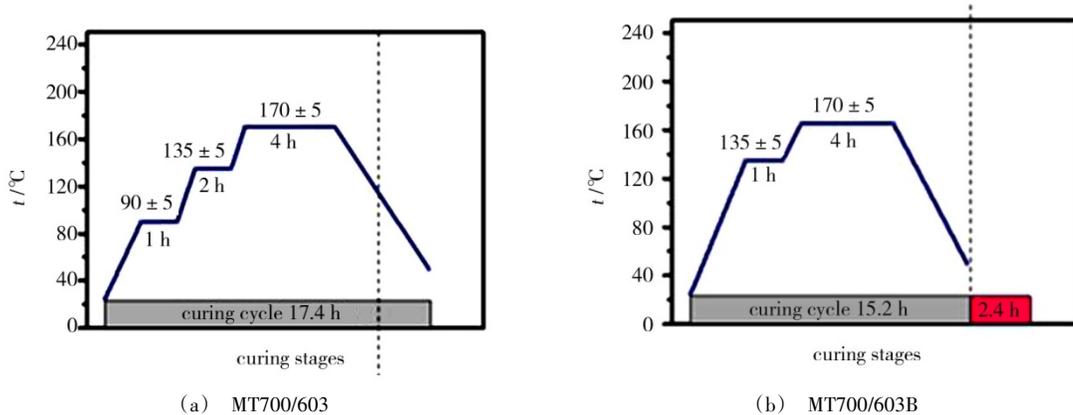


图5 603与603B树脂软模成型工艺参数

Fig. 5 Thermal expansion process parameters of 603 and 603B resin

2.1.2 硅橡胶芯模膨胀压力设计与计算

R10301硅橡胶浇注性能好, 挥发分质量分数低, 尺寸稳定性好, 最高使用温度达到200 °C, 选为实验芯模材料。基体树脂凝胶时, 芯模膨胀压力可以表示为^[9-10]:

$$P_{gel} = k \cdot \frac{\Delta V}{V_{gel}} \quad (1)$$

式中, P_{gel} 为树脂基体凝胶时芯模的膨胀压力, k 为芯模弹性模量, ΔV 为凝胶温度下芯模加压有效体积膨胀量, V_{gel} 为硅橡胶芯模从室温 t_{rt} 至凝胶温度 t_{gel} 产生的自由热膨胀量。 V_{gel} 和 ΔV 可以表示为:

$$V_{gel} = V_{rt} \cdot [1 + \alpha \cdot (t_{gel} - t_{rt})] \quad (2)$$

$$\Delta V = V_{gel} - \varepsilon \cdot V_{rt} \quad (3)$$

式中, V_{rt} 为室温下芯模体积, α 为芯模体胀系数, ε 为内腔设计体积与室温下芯模体积比值, 即 $\varepsilon = V_D / V_{rt}$ 。

硅橡胶芯模体胀系数与弹性模量随温度的升高而变化, 如图6所示。硅橡胶体胀系数随着温度的升高先减小后增大, 弹性模量随温度的升高而降低, 根据实测数据进行膨胀压力设计与计算。

按照 P_{gel} 为1、2、4 MPa进行硅橡胶芯模压力计算, 三种压力模式的计算结果列于表1中, 进一步通过验证试验控制复合材料厚度尺寸及内部缺陷。

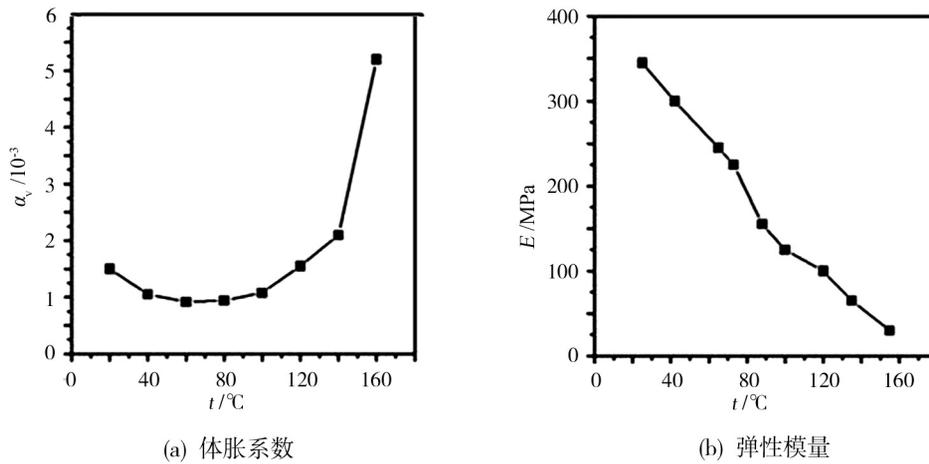


图6 硅橡胶 R10301 的体胀系数及弹性模量

Fig. 6 Volume expansion coefficient and elastic modulus of R10301 silicone rubber

表1 膨胀压力及工艺间隙设计与计算

Tab. 1 Design and calculation of expansion pressure and process gap

pressure design	$P_{\text{gel}}/\text{MPa}$	ε
Mode 1	1	1.194
Mode 2	2	1.175
Mode 3	4	1.138

2.2 603与603B软模成型工艺

图7为MT700/603与MT700/603B复合材料断面照片。从图7(a)可看出低黏度603树脂随着设计压

力的提高,凝胶前树脂挤出量增大,复合材料的纤维密实程度明显提高,复合材料产生贫胶缺陷的风险较高;从图7(b)可看出1 MPa与2 MPa设计压力下的纤维密实程度基本一致,4 MPa设计压力下的纤维密实程度有所提高,表明高黏度603B树脂在凝胶前树脂不容易被挤出,复合材料不容易产生贫胶缺陷。对比两种材料在相同设计压力下的复合材料纤维密实程度,MT700/603均明显高于MT700/603B,表明MT700/603B体系能够更好地维持复合材料内部树脂质量分数。

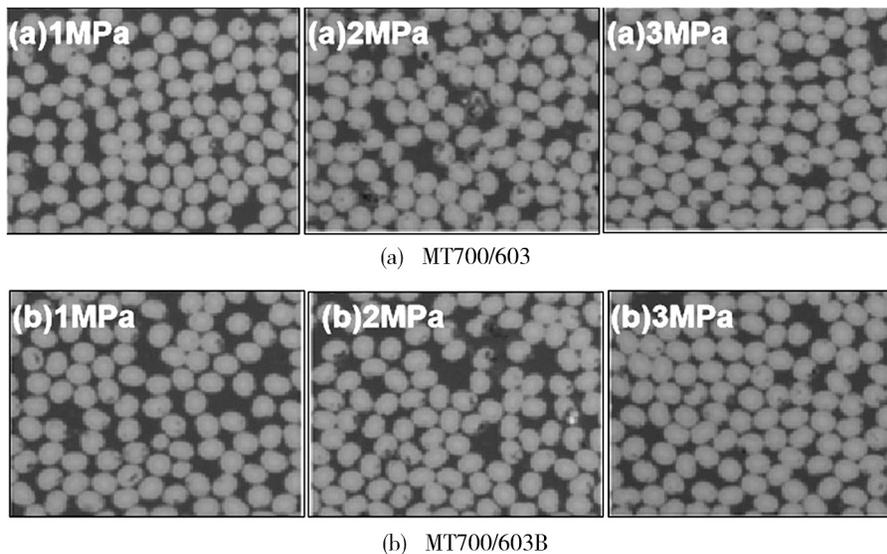


图7 MT700/603与MT700/603B复合材料断面照片

Fig. 7 Cross section photograph of MT700/603 and MT700/603B

MT700/603试验件设计压力较低时,局部加压不均匀或者压力不足,容易出现表面富树脂现象,试验件典型局部分切单元如图8(a)所示,腹板表面出现压力不足引起的局部亮斑;设计压力过高则容易造成树脂过度挤出,容易产生表面贫胶现象,试验件典型局部分切单元如图8(b)所示,橡板表面出现压力过大引起的局

部干斑。

MT700/603B则表现出较强的工艺适应性,设计压力1 MPa与2 MPa均表现出良好的表面质量,试验件如图9所示。可以看出,超声波无损检测结果均未发现缺陷,腹板厚度介于5.90~6.50 mm,橡板厚度2.95~3.30mm,表现出良好的尺寸稳定性。

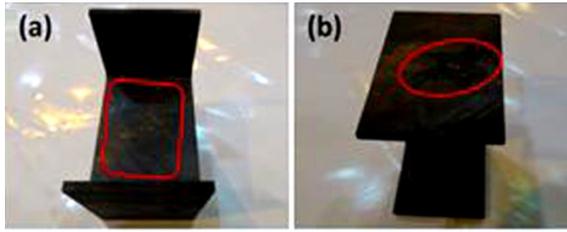


图8 MT700/603 试验件局部单元

Fig. 8 Local unit of MT700/603specimens

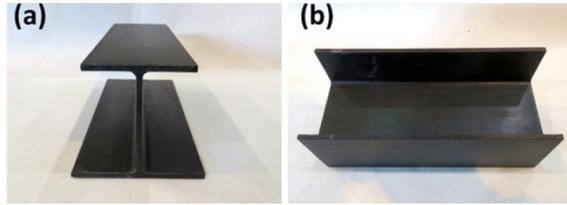


图9 MT700/603B 试验件外观

Fig. 9 Appearance of MT700/603B specimens

2.3 支撑梁构件工艺验证

基于603与603B软模成型工艺设计与试验基础,选择MT700/603B复合材料体系的硅橡胶软模膨胀工艺进行某支撑梁构件的研制,硅橡胶芯模尺寸按照膨胀压力2 MPa进行设计,验证工艺设计的可行性及可靠性。对10件井字梁构件纤维体积分数及无损检测结果进行统计,纤维体积分数在58.5%~60.3%,符合60%±5%的设计要求,无损检测结果列于表2中。

表2 支撑梁构件无损检测结果

Tab. 2 Nondestructive testing results of supporting-beam

identifier	results/%	identifier	results/%
1#	0.19	6#	0.09
2#	0.05	7#	0.10
3#	0.00	8#	0.00
4#	0.00	9#	0.00
5#	0.00	10#	0.00

从支撑梁构件无损检测结果中可以发现,通过芯模膨胀压力设计、不等厚型面压力分配及固化工艺参数优化等控制措施,复合材料构件的缺陷比例控制在0.5%以内,明显低于2%的设计指标要求。验证试验结果表明:针对高黏度MT700/603B复合材

料体系进行软模成型工艺设计与缺陷控制,能够显著降低构件缺陷比例,缩短固化周期。

3 结论

(1)针对603与603B两种环氧树脂的黏度差异,比较膨胀压力设计及固化工艺优化方法,高黏度603B环氧树脂体系的软模膨胀成型工艺适应性更好,固化周期缩短13.6%。

(2)根据支撑梁结构特点与硅橡胶芯模性能参数,得到软模成型膨胀压力设计方法,优化预制体各型面压力分配,制定工艺间隙计算与修正方法。

(3)确定MT700/603B复合材料软模成型两阶段固化工艺,凝胶压力设计温度(135±5)℃能够保证产品内部质量,固化温度(170±5)℃降低产品变形风险,支撑梁构件缺陷比例<0.5%。

参考文献

- [1] 益小苏. 先进复合材料技术的挑战与创新[J]. 航空制造技术, 2004, 25(7): 24-30.
- [2] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.
- [3] 吴志恩. 飞机复合材料构件成本问题的技术分析及改进措施[J]. 航空制造技术, 2009(15): 50-52.
- [4] 赵渠森, 刘善国. 低成本复合材料研究的进展[J]. 航空制造工程, 1997(10): 6-9.
- [5] 赵秋艳. 复合材料成型工艺的发展[J]. 航天返回与遥感, 1993, 20(1): 41-46.
- [6] 陈绍杰. 先进复合材料的近期发展趋势[J]. 材料工程, 2004(9): 9-18.
- [7] 艾涛, 王汝敏. 低成本、高性能复合材料的成型技术[J]. 纤维复合材料, 2004(2): 42-44.
- [8] 肖少伯. 复合材料成型新工艺——热胀成型法[J]. 宇航材料工艺, 1996(6): 10-13.
- [9] 蒋文革, 钱昆, 蒋元兴. C/E平台安装梁成型工艺[J]. 航天工艺, 2011(6): 29-32.
- [10] 靳武刚, 高建军, 吴利英. 热膨胀成型工艺应用于碳纤维复合材料[J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15(1): 19-21.
- [11] 王雪明, 谢富原, 李敏, 等. 热压罐成型复合材料复杂结构对制造缺陷的影响规律[J]. 航空学报, 2009(4): 757-762.
- [12] 陈超, 张娅婷, 顾轶卓, 等. 碳纤维/环氧复合材料孔隙缺陷的工艺影响因素研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(5): 51-55.

纤维织物增强三元乙丙橡胶绝热材料的制备及性能

刘永兴¹ 赵元² 张维海² 刘伟¹ 吴战鹏¹
(1 北京化工大学材料科学与工程学院, 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)
(2 西安北方惠安化学工业有限公司, 西安 414525)

文 摘 为了改善传统短切纤维增强复合绝热材料横向性能较差、层间剪切强度较低、耐冲击性能不足的问题,制备了几种纤维织物增强三元乙丙橡胶(EPDM)复合绝热材料。研究了不同纤维表面改性方法对聚酰亚胺(PI)、芳纶(F-12)和碳纤维(CF)三种纤维织物与EPDM之间的界面粘接性能。将优选的纤维处理方法对三种纤维布进行表面改性处理,制备了纤维织物增强的EPDM复合材料。测试了其力学性能以及耐烧蚀性能。结果表明:三种绝热材料的拉伸强度均在30 MPa以上,耐烧蚀性能优异。在三种织物特定的编织结构条件下,PI/EPDM的线烧蚀率较小,碳层保留最为完整,综合性能最为优异,有望在高性能固体火箭发动机中获得应用。

关键词 三元乙丙橡胶,纤维织物,剥离强度,耐烧蚀性,绝热材料

中图分类号:TQ333.4

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.010

Fabrication and Performances of Fabrics Reinforced Ethylene-Propylene-Diene Monomer Insulations

LIU Yongxing¹ ZHAO Yuan² ZHANG Weihai² LIU Wei¹ WU Zhanpeng¹
(1 Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)
(2 Xian North Huian Chemical Industries Co Ltd, Xian 414525)

Abstract Conventional chopped fiber reinforced insulations have poor lateral properties, low interlaminar shear strength, and insufficient impact resistance. We prepared several fabric reinforced ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) insulations. The effects of methods of fiber surface modification on the adhesion properties between EPDM and fabrics including polyimide (PI), aramid (F-12) and carbon fiber (CF) was investigated. We choose preferred fiber treatment methods to modify the fabrics and fabricate several fabric reinforced EPDM insulations. The mechanical properties and ablation resistance of the insulations were characterized by tensile strength, elongation at break and linear ablation. The results show that the tensile strength of the insulations are all above 30 MPa, and the ablation resistance is excellent. Under the three fabric-specific woven structures, PI/EPDM has lower ablation rate, the most complete carbon layer retention, so PI/EPDM is expected to be used in high-performance solid rocket motors.

Key words Ethylene-propylene-diene monome (EPDM), Fabric, Peel strength, Ablative resistance, Insulation material

0 引言

三元乙丙橡胶(EPDM)具有密度低、耐老化、填充系数大等优点,是用于发动机绝热层的理想材料^[1]。但EPDM存在自粘性和互粘性能差和耐烧蚀性能差的缺点,通常需要在配方中加入有机或者无机纤维来提高其耐烧蚀性能^[2]。在高温环境下纤维填料可以保持其原有的结构,起到支撑橡胶基体以及固定碳层的作用,

改善EPDM的抗冲刷和耐烧蚀性能^[3]。但传统的短切纤维增强EPDM绝热材料在经过高能粒子及气体冲刷后,其短切纤维对碳层的固碳作用有限,因此,耐烧蚀EPDM绝热材料中的增强材料正逐渐向三维结构织物的方向发展,用其进行复合可以显著地提高绝热材料力学性能和耐烧蚀性能^[4]。

本文选择了几种典型纤维布(包括芳纶纤维F-12、

收稿日期:2018-11-15

基金项目:国家自然科学基金(51773010)

第一作者简介:刘永兴,1993年出生,硕士研究生,主要从事聚合物基复合材料的研究工作。E-mail:liuyongxing325@163.com

通信作者:吴战鹏,1968年出生,教授/博导。E-mail:wuzp@mail.buct.edu.cn

聚酰亚胺纤维PI和碳纤维CF)作为EPDM绝热材料的增强填料,研究了处理方法对其与EPDM界面作用的影响,以期获得性能优异的耐烧蚀EPDM绝热材料,满足未来高性能固体火箭发动机的应用需求。

1 实验

1.1 材料

实验用主要原材料如表1所示。

表1 主要实验原料

原料	型号	厂家
EPDM 橡胶	EPDM4045	吉林石化公司
F-12 机织布	023A	内蒙合成化工研究所
剥离测试用 PI纤维织物	W-200 平纹织物	江苏先诺新材料科技有限公司
真空覆胶用 PI纤维织物	三维针织布, 厚度 2 mm	自制
剥离测试用 CF 织物	T700 单向编织物	沧州中丽新材料科技有限公司
真空覆胶用 CF 织物	三维针织布, 厚度 2 mm	自制
KH550	-	北京保乐吉生物科技有限公司
TDI	-	上海阿拉丁生化科技股份 有限公司
底涂胶 CH205	-	南京向前化工有限公司
黑胶 BK-40	-	实验室自制
其他试剂	-	市售

1.2 剥离试样的制备

采用手工浸渍的方式,将经过表面处理的纤维布浸渍于预制好的EPDM胶液或者胶黏剂中,晾干。重复若干次,得到EPDM浸渍布。将浸渍布和EPDM橡胶片以上布下胶的方式贴合,放入平板硫化仪中硫化。最后将复合硫化片裁剪成标准尺寸,得到剥离试样。

1.3 复合材料烧蚀及拉伸性能试样的制备

将改性后的纤维布放入真空覆胶机中进行EPDM胶液浸渍处理,干燥,控制上胶量均在50%左右。将复合材料裁剪成标准烧蚀及拉伸试样。在160℃/5 MPa的条件下使用平板硫化仪硫化,制得硫化橡胶烧蚀和力学性能试样。由于F-12织物较薄,所以对其采用多层叠放的方式进行模压硫化,其余两种织物在制备拉伸试样时使用一层即可,制备烧蚀试样时同样需要多层叠加硫化。

1.4 性能与表征

(1)剥离强度:按照GB/T 532—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定》测试标准,制

备160 mm×25 mm×2 mm样条,采用美特斯CMT4104型电子万能试验机,于50 mm/min移速下测试其剥离强度。

(2)拉伸性能:按照GB/T1040—92《塑料拉伸性能试验方法》测试标准,制备160 mm×25 mm×2 mm样条,采用美特斯CMT4104型电子万能试验机下,于10 mm/min移速下测试其拉伸强度及断裂伸长率,标距10 mm。

(3)烧蚀率:按照GJB323A—96《烧蚀材料烧蚀试验方法》进行测试,测试时间为20 s。

(4)扫描电子显微镜(SEM):将复合材料在氧乙炔烧蚀试验仪中进行烧蚀测试,得到烧蚀样品,对样品进行喷金处理,使用JEOL JSM-7800F型热场发射扫描电子显微镜对烧蚀形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂处理纤维布对粘接性能的影响

在界面结合的粘接力中,机械嵌合力的贡献权重很小,而化学作用力占主导作用。仅仅通过增强纤维和橡胶之间的机械互锁作用,无法使两者之间粘接性能得到显著提高。显然需要增强两者之间的化学作用力,而偶联剂是常用的改善分子间界面结合力的有效技术途径。重点研究了偶联剂KH550处理对纤维布与EPDM间的界面作用效果。经过不同浓度KH550对三种纤维布进行处理后又经过EPDM胶液浸渍,测得的剥离强度如表2所示。

表2 偶联剂处理对几种纤维布与EPDM层间剥离强度的影响

纤维布 种类	KH-550 浓度/%	平均剥离 力/N	平均剥离 强度/N·mm ⁻¹	破坏形 式 ¹⁾
F-12	0	19.63	0.790	RT
	0.2	30.25	1.210	RT
	0.6	33.25	1.330	RT
	1.0	28.50	1.135	RT
	0.6 (DMF 预处理)	36.47	1.459	RT
PI	0	13.49	0.540	RT
	0.2	32.70	1.308	RT
	0.6	34.86	1.394	RT
	1.0	36.07	1.443	RT
	1.0% (NaOH 预处理)	92.49	3.700	R
CF	0	8.135	0.325	T
	0.2	10.20	0.405	T
	0.2 (HNO ₃ 预处理)	7.65	0.310	T

注:1)R—表示破坏发生在EPDM橡胶层;T—表示破坏发生在织物内部;RT—表示破坏发生在EPDM橡胶与织物之间。

KH550 分子结构为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, 分子一端含有一 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 基团, 水解后可以和 F-12 中 $-\text{CO}-$ 发生化学反应, 其可能的化学反应如图 1 所示。另一端含有氨基, 可以和 EPDM 橡胶发生化学结合。因此 KH550 在 F-12 和 EPDM 之间起到了桥连作用, 增大了两者之间的结合力。F-12 组中, 随着 KH550 浓度的增加, 剥离强度先增加后减小, 0.6% 浓度的 KH550 水溶液剥离强度较大。在纤维和橡胶之间起到促进粘接作用的仅仅为 KH550 单分子层, 当 KH550 用量过大时, 过多的 KH550 相当于体系中的小分子物质, 受热挥发出气体, 使粘接面形成缺陷, 导致粘接性能下降。DMF 对 F-12 进行预处理, 主要表现在它可以减弱纤维之间的缠结, 使 KH550 在 F-12 表面的分布更为均匀充分, 所以其界面结合力稍有提高。

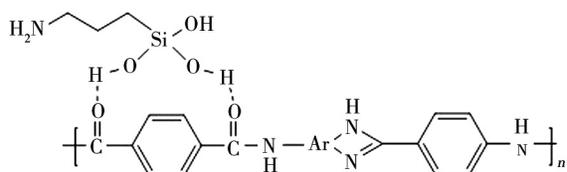


图1 F-12与KH550之间可能的反应

Fig. 1 Possible reaction between F-12 and KH550

对于经过碱刻蚀的 PI, KH550 水解后除了会与 PI 中的 $-\text{CO}-$ 发生化学反应外, 还会和碱刻蚀后 PI 中的 $-\text{OH}$ 发生缩水反应。随着 KH550 浓度的增加, 剥离强度逐渐升高。在对 PI 进行碱刻蚀预处理后, 剥离强度明显增加, 破坏形式表现为橡胶本体的破坏。PI 经过碱刻蚀水解后, 酰亚胺基团水解为羧基和酰胺基团, 增加了纤维表面的极性以及表面能, 进而提高了纤维和橡胶之间的作用力。由于 PI 表面处理, 其表面的羟基和酰胺基团的相对含量要明显高于 F-12, 所以其剥离强度要比 F-12 大。

由于剥离样条制作模具模腔深度只有 2 mm, 双向编制的碳布质硬且厚度较大, 不利于粘接操作。因此该部分研究采用单向编织的碳布, 这并不会影响不同改性方法对剥离强度影响的纵向可比性。单向编织的碳布和双向经纬编织相比, 在纤维布和胶片贴合硫化过程中更容易渗透到胶片内部, 固定于橡胶网络中。但是这种编织方式结构不稳定, 在剥离过程中会发生碳纤维断裂分层, 部分碳布留在胶片上, 破坏形式表现为纤维布的破坏。聚丙烯腈碳纤维产品仍有少量羟基、羧基和酮基存留于表面。 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 基团水解后可以和这些极性基团产生氢键和范德华力相互作用, $-\text{NH}_2$ 可以和 EPDM 发生化学结合。在使用 KH550 处理之前对 CF 进行硝酸氧化处理, 碳纤维表面变得粗糙, 引入极性官能团, CF 和 KH550 相互作用进一步提高,

但剥离强度反而下降。分析是由于 CF 单向织物表面较光滑, 稳定性较差, 在剥离测试过程中, CF 更早发生断裂, 更多的 CF 留在了 EPDM 胶片上, 导致其剥离强度下降。从剥离样条形貌上可以判断, 在对碳布进行 KH550 处理以前对其进行 HNO_3 预处理可以使其粘接效果进一步改善。

2.2 纤维表面浸渍胶黏剂对粘接性能的影响

为进一步增强纤维布与基体的结合力, 研究底涂胶 CH205 和自制 BK-40 的浸渍工艺对剥离强度的影响。主要对柔韧性好的 F-12 和 PI 纤维布进行了 EPDM 胶液浸渍处理效果的探讨, 测试结果见表 3。

表3 F-12和PI的胶黏剂浸渍工艺对其与 EPDM 层间剥离强度的影响

Tab. 3 Effect of adhesive treatment of F-12 and PI fabrics on the peel strength between fabrics and EPDM

界面种类	纤维处理方式 ¹⁾	平均剥离力/N	平均剥离强度/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	破坏形式 ²⁾
F-12/ EPDM	CH	84.89	3.395	RA/AT
	CH-EPDM	27.42	1.095	RA/AT
	BK	77.04	3.075	RA/AT
	BK-EPDM	39.46	1.575	RA/AT
	CH-BK	138.08	5.525	RA/AT
	CH-BK-EPDM	106.07	4.240	RA/AT
PI/EPDM	CH	13.84	0.550	RA/AT
	CH-EPDM	18.88	0.755	RA/AT
	BK	32.01	1.280	RA/AT
	BK-EPDM	29.03	1.155	RA/AT
	CH-BK	69.21	2.770	RA/AT
	CH-BK-EPDM	71.51	2.860	RA/AT

注: 1) “CH”代表用开姆洛克 CH205 处理纤维布; “CH-EPDM”代表用 CH205 处理后, 浸渍到 EPDM 胶液中; “BK”代表用 BK-40 处理纤维布; “BK-EPDM”代表用 BK-40 处理后, 再浸渍的 EPDM 胶液中; “CH-BK”代表用 CH205 处理后, 再使用 BK-40 处理; “CH-BK-EPDM”代表用 CH205、BK-40 处理后, 最后用 EPDM 胶液浸渍处理。

2) RA—表示破坏发生在 EPDM 橡胶层与胶黏剂之间; AT—表示破坏发生在胶黏剂与织物之间。

单独使用 CH205 或者 BK-40 处理 F-12 和 PI, 剥离强度分别达到 3 N/mm 和 0.5 N/mm 以上; 两者联合使用, 剥离强度出现不同程度的增加, 破坏形式为混合破坏, 即胶黏剂的破坏。胶黏剂和橡胶之间通过相互扩散和共交联实现两者的粘接, BK-40 中含有橡胶基体, 和 EPDM 结构相似, 两者间相互扩散和共交联效果更充分, 在界面处可以形成连续的过渡层; 胶黏剂和织物之间通过胶黏剂向织物中扩散和共交联实现两者的粘接, CH205 底涂胶主体为酚醛聚合物, 其分子结构和极性与纤维相近, 两者之间可充分

扩散并共交联。因此使用双涂胶的粘接形式,剥离强度会进一步提高。和F-12相比,PI中含有的活性氢原子较少,极性较低,所以无论单涂还是双涂,PI/EPDM剥离强度都要低于F-12/EPDM。

对含有胶黏剂的纤维布进行EPDM胶液浸渍处理后,剥离强度出现不同程度的下降。分析是由于F-12纤维布较薄且孔洞较多,在高温高压硫化过程中,F-12浸渍布受到挤压作用,其上下表面的内包覆胶层(胶黏剂)与外包覆层(EPDM胶液)相互渗透,胶黏剂被EPDM胶液稀释,导致其剥离强度下降。所用PI纤维布较厚且孔洞较少,没有出现上述稀释现象。

2.3 复合材料烧蚀性能及力学性能

选择每种纤维综合性能最优的改性方法对三种纤维织物分别进行表面改性。将经过真空覆胶方式得到的烧蚀试样进行拉伸和烧蚀性能测试,结果见表4。

表4 不同种类纤维增强的绝热材料的拉伸和烧蚀性能对比

Tab. 4 Mechanical properties and ablation resistance of different fabrics reinforced thermal insulation materials.

绝热材料	烧蚀率等级 ¹⁾	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
F-12/EPDM	C	466.6	28.5
PI/EPDM	B	36.8	30.0
CF/EPDM	A	31.9	16.3

注:1)烧蚀率大小排序为A<B<C。

其中F-12/EPDM拉伸样条由8层厚度相同的浸渍布模压硫化制得,其拉伸强度最高,但耐烧蚀性能相对较差。PI/EPDM与CF/EPDM相比,结构比较柔软疏松,且PI为有机纤维,其韧性本身就比无机碳纤维的要大,所以PI/EPDM的断裂伸长率要高于CF/EPDM。但是CF/EPDM烧蚀率与PI/EPDM相比要小。三种绝热材料拉伸试样见图2,其拉伸断裂部位的平面和断面形貌见图3。

从图2可以看出,在拉伸过程中,F-12/EPDM破坏首先表现为层与层之间的脱粘,然后发生纤维布的断裂[图2(a)和2(b)]。由于PI/EPDM结构疏松且韧性较大,拉伸过程中发生了屈服成颈[图2(c)和2(d)]。CF布编织较密集且脆性较大,CF/EPDM未发生屈服现象直接断裂[图2(e)和2(f)]。

由图3可以看出,F-12/EPDM断裂后,纤维丝裸露于断口端部,纤维和EPDM橡胶基体分离最为明显[图3(a)和3(b)]。PI与EPDM橡胶基体结合最为紧密,断裂部位仍有橡胶基体残留于纤维表面,纤维包覆于橡胶基体中[图3(c)和3(d)]。

图4为三种烧蚀件的实物图,图5为三种烧蚀件碳层表面形貌的SEM照片。

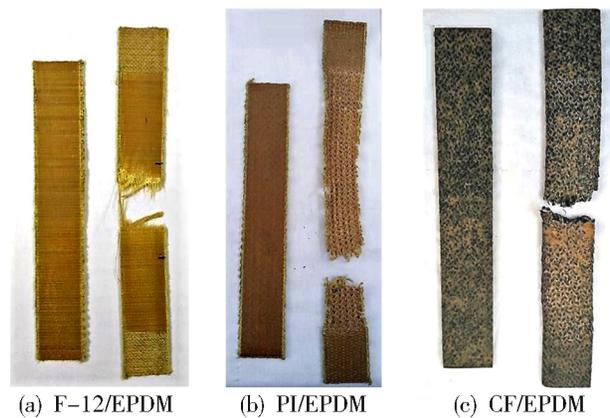


图2 三种复合绝热材料拉伸试样实物图

Fig. 2 Pictures of stretching samples

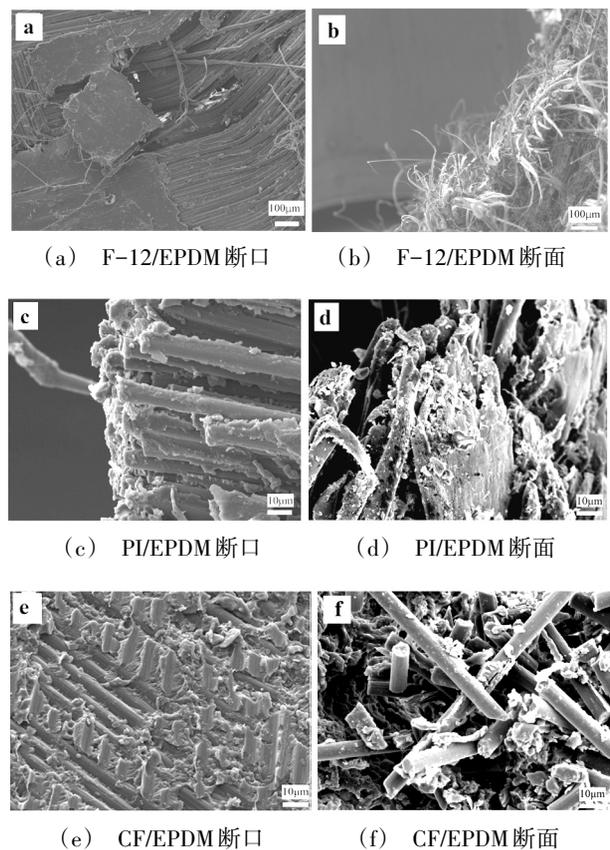


图3 几种纤维增强EPDM拉伸试样的断裂部位形貌SEM照片

Fig. 3 SEM of the fracture site of the tensile samples

由图4可以看出,含几种纤维布的EPDM复合材料在经过氧乙炔火焰烧蚀后,其烧蚀表面均形成了整体结构完整碳层,可以有效抵御高温气流的剥蚀和侵蚀作用,起到保护下层基体的作用。其中,F-12/EPDM烧蚀碳层表面形成的坑洞相对明显,其耐烧蚀性能相对较差[图4(a)];PI/EPDM和CF/EPDM烧蚀碳层较平整,残碳率较高,耐烧蚀性能优异[图4(b)和4(c)]。从图5可以看出,几种浸渍布复合的EPDM绝热材料经过氧乙炔火焰烧蚀后,烧蚀件表面的纤维均有不同程度的受损,以F-12/EPDM形貌破坏程度最大[图5(a)];CF/EPDM形貌相对平整,但EPDM被冲刷只剩下CF骨架

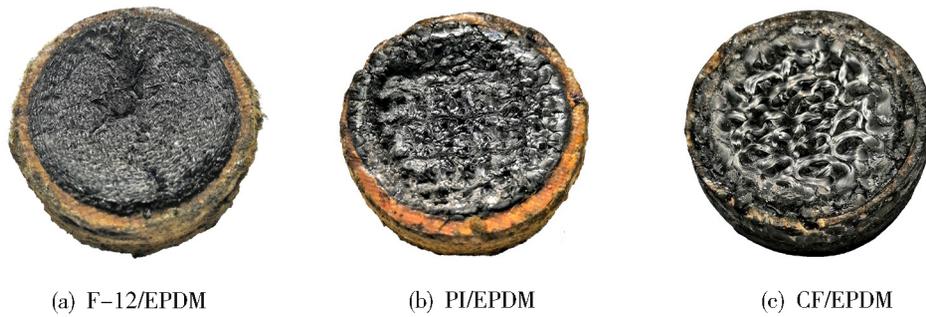


图4 烧蚀件实物图

Fig. 4 Pictures of ablation samples

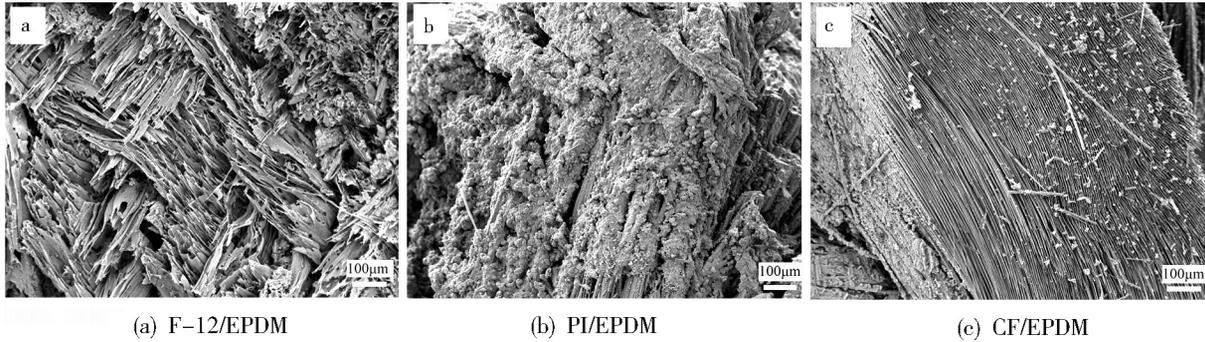


图5 几种纤维填充的EPDM复合材料的烧蚀件碳层表面形貌

Fig. 5 SEM of the ablation samples

[图5(c)];PI/EPDM在烧蚀后,碳化的PI纤维形貌保持率极为完整[图5(b)],可以起到对烧蚀碳层良好的锚固与支撑作用。分析由以下原因导致了这种差异:(1)CF具有低密度、高强度以及高模量的优点,且CF三维编织结构较紧密,CF/EPDM烧蚀率较低,说明CF固碳作用良好。但CF和橡胶基体粘接性能较差,碳层中橡胶基体被冲刷,纤维骨架裸露于碳层表面,绝热效果受到限制,无法充分降低高温的传播速度;(2)PI与F-12相比,PI结构对称规整,分子堆砌紧密,分子结构中芳杂环和氮杂环含量相对较高,芳杂环的共振作用可以使键能增加,热稳定性提高,PI/EPDM烧蚀率较低。此外,两种纤维布的编织方式同样造成了这种差异:PI纤维布采用三维立体编织,其厚度和浸胶设备模具相匹配,只需要铺设一层即可进行浸渍。在浸渍过程中胶液可以在纤维布内部流畅地运动,浸渍更充分。F-12采用二维编织,厚度太薄需要采用多层叠加的方式进行浸渍,胶液在其中流动阻力较大,浸渍不完全,最终PI/EPDM的残碳率要高于F-12。

3 结论

虽然非极性的EPDM与多种纤维之间的粘合性能较差,但通过对纤维表面进行偶联剂或胶黏剂处理,可以使两者之间的结合力显著提高。其中F-12

经过胶黏剂处理,其剥离强度达到5.5 N/mm;PI经过碱刻蚀预处理并配合KH550偶联剂处理,其剥离破坏形式表现为橡胶本体的破坏。三种绝热材料的拉伸强度都比较优异。在三种织物特定的编织结构条件下,F-12/EPDM线烧蚀率相对较大,耐烧蚀性能最差;CF/EPDM绝热材料的线烧蚀率最小,但碳层中橡胶基体被冲刷,纤维骨架裸露于碳层表面;PI/EPDM的线烧蚀率较小,碳层保留最为完整。因此在特定的纤维编织条件下,三种纤维织物增强的EPDM绝热材料中,PI/EPDM的综合性能最为优异,有望在高性能固体火箭发动机中获得应用。

参考文献

- [1] NATALI M, KENNY J M, TORRE L J, et al. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: a review[J]. Progress in Materials Science, 2016, 84: 192-275.
- [2] 汪建丽,王红丽,熊治荣,等.三元乙丙橡胶绝热层在固体火箭发动机中的应用[J].宇航材料工艺, 2009, 39(2): 12-14.
- [3] NATALI M, RALLINI M, PUGLIA D, et al. EPDM based heat shielding materials for Solid Rocket Motors: A comparative study of different fibrous reinforcements [J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(11): 2131-2139.
- [4] 陈春娟,马国富.改善固体火箭发动机内绝热层抗冲刷性能研究进展[J].宇航材料工艺, 2004, 34(1): 7-11.

卫星结构板涂装无机热控涂层工艺

周华珍 吴琼 高国立 董理 白晶莹

(北京卫星制造厂有限公司, 北京 100194)

文 摘 对卫星结构板涂装无机白漆热控涂层工艺进行研究,考察了涂装前打磨工艺对结构板强度、涂层结合力的影响,并研究了较低温烘烤固化对涂装后无机白漆涂层外观、厚度、热辐射性能等的影响。结果表明:采用80#砂纸纵横交错打磨2~3遍能够满足无机涂层在结构板表面的附着力,且对0.3 mm厚蒙皮结构板强度无影响,强度指标仍满足薄壁蜂窝夹层强度的要求。采用85 °C/12 h的较低温烘烤工艺能够满足涂层外观、厚度、热辐射性能等各项指标要求。

关键词 结构板,无机白漆热控涂层,涂装工艺,打磨工艺

中图分类号:TQ637.6

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.011

Inorganic Thermal Control Coatings on Structural Slab

ZHOU Huazhen WU Qiong GAO Guoli DONG Li BAI Jingying

(Beijing Spacecraft, Beijing 100094)

Abstract The coating process of white inorganic coating on aluminum honeycomb sandwich plate in satellite structure was investigated. The effects of grinding process on strength of structural board and adhesion of coating were investigated. And the effects of curing at lower temperature on the appearance, thickness and thermal radiation properties of the coating were studied. The results show that the cross grinding of 80# sandpaper for 2 to 3 times can satisfy the adhesion of inorganic coating on the surface of structural board, and there are no effects on the strength of 0.3 mm thick skin structural board. The strength index still meet the strength requirement of thin-walled honeycomb sandwich. There are no obvious changes in the strength of structural board before and after grinding. The curing process of 85 °C/12 h can meet the requirements of appearance, thickness and thermal radiation properties of the coating.

Key words Structural board, White inorganic coating, Coating technology, Grinding process

0 引言

热控涂层是航天器热控制系统的重要组成部分,是专门用于调整固体表面热辐射性能,进而达到对物体温度控制的表面材料。对于长寿命卫星热控涂层,因其通常暴露于航天器外表面,受到多种空间辐射效应的影响,涂层性能会产生不同程度的退化,所以热控涂层的性能稳定性会影响航天器的可靠性与稳定性。因此,对于应用在航天器外表面的涂层,必须选择耐紫外辐照性能优异的涂层。研究表明无机白漆热控涂层吸收率低,空间性能稳定,耐紫外线辐照性能优良,相比于有机热控涂层耐空间老化性能更好^[1-2],因此航天器外表面涂装的涂层一般为无机热控涂层。

铝蜂窝铝蒙皮夹层复合结构因具有质量轻、综

合力学性能优异、性能可设计、容错性好等优点,广泛应用在国内外卫星结构部件上^[3],为保证卫星结构在太空环境的稳定性,需在结构板铝蒙皮外表面涂装无机白漆涂层。但因无机白漆在卫星结构板表面属于首次涂装应用,所以正式实施前需对涂装工艺进行研究。本文主要介绍具体的涂装工艺。

1 无机白漆热控涂层特点及主要性能指标

无机白漆热控涂层因为是首次应用在结构板表面,为保证涂装质量,需重点从以下几方面进行研究。

(1)无机白漆对基材比较苛刻,必须在粗糙的铝基材表面涂装才能保证涂层的结合力,因此在涂装前需对基材进行深度打磨粗化。但是结构板的铝蒙皮只有0.3~0.5 mm,深度打磨是否会降低结构板的

收稿日期:2019-01-18

第一作者简介:周华珍,1987年出生,硕士,工程师,主要从事星船热控涂层技术工艺研究工作。E-mail:zhouhuazhen_87@163.com。

强度,需要进行验证。

(2)无机热控涂层的固化温度有两种,高温120℃和较低温85℃,但因铝蜂窝铝蒙皮夹层结构耐温不超过90℃,所以结构板表面涂装无机白漆需采用不超过90℃的较低温烘烤固化工艺。因此,需验证无机白漆热控涂层采用较低温度(85℃/12h)固化时,涂层各项性能指标是否满足要求。

(3)涂层只有具备优良的结合力才能实现其自身的优良性能,因此涂装后的涂层结合力需要重点研究。

(4)涂装后的涂层需满足下列各项性能指标的要求:

a)外观均应均匀、无气泡、无裂纹、无剥落等缺陷;

b)涂层厚度 \geq 120 μm ;

c)涂层面密度为260~380 g/m^2 ;

d)涂层的太阳吸收比 $\alpha_s=0.17\pm 0.02$,半球发射率 $\varepsilon_H=0.92\pm 0.02$;

e)经热循环试验:[液氮(1min)~100℃(4min)],冷热交变100次,无机白漆热控涂层外观质量良好,表面均匀,无起泡、裂纹、剥落等现象。

2 试验

2.1 主要原材料及试验件

2.1.1 主要原材料

无机白漆、无水乙醇。

2.1.2 试验件情况

大试验件一共6件:其中0.3和0.5mm厚蒙皮的结构板试验件各3件[3件尺寸分别为560mm \times 1140mm(1件)、700mm \times 805mm(2件)]、铝合金小试片一共25件:其中40mm \times 40mm的20件,70mm \times 120mm的5件。

在工艺试验后需进行无机白漆热控涂层的热辐射性能、面密度等参数测试,需同批喷涂试片以供测试使用,小试片是用来测试涂层的热辐射性能,大试片是用来测试涂层的面密度,具体见表1。

表1 工艺试验种类
Tab. 1 Classification of tests

工艺试验种类	蒙皮厚度		试件形状尺寸
	0.3 mm	0.5 mm	
第1种	打磨,喷无机白漆	打磨,喷无机白漆	560 mm \times 1140 mm
第2种	打磨,不喷漆	打磨,不喷漆	700 mm \times 805 mm
第3种	对比件,不做任何处理	对比件,不做任何处理	700 mm \times 805 mm

2.2 无机白漆热控涂层涂装制备

第1种试验件:首先对结构板试验件所有的螺纹孔、通孔、光孔、铝基包边等使用3M胶带进行保护,然后采用80#砂纸对非保护区域进行深度打磨至表面呈现纵横交错打磨纹路,打磨后要求整个喷涂区域均布满明显均匀的垂直交叉打磨痕迹,手摸有明显粗糙感。然后用乙醇多次清洁。在清洁后的试验件表面采用空气喷涂的方式涂装无机白漆。铝合金试片做相同处理。

工艺流程大致如:保护 \rightarrow 打磨 \rightarrow 清洁 \rightarrow 配漆 \rightarrow 喷涂 \rightarrow 烘烤固化 \rightarrow 去保护 \rightarrow 性能测试。

第2种试验件:采用与第1种试验件相同的打磨处理,但不喷漆。

工艺流程大致如:保护 \rightarrow 打磨 \rightarrow 性能测试。

第3种试验件:对比件,不做任何处理。

2.3 性能检测

涂层外观通过肉眼观察。

涂层厚度采用精度为 $\pm 3 \mu\text{m}$ 的测厚仪测量。

涂层面密度:指单位面积的涂层质量,通过计算涂层质量(试验件喷涂前后质量差值)与涂层面积(实际喷涂面积,可用直尺测量并计算)的比值得出。

涂层热辐射性能测试:按照GJB2502.2—2006采用分光光度计测试太阳吸收比,按照GJB2502.3—2006采用半球发射率测试仪测试半球发射率。

涂层结合力:冷热循环表征,条件为液氮(1min)~100℃(4min),冷热交变100次。

结构板强度:按照GB/T1456—2005检测蜂窝夹层结构板面板的弹性模量、弯曲强度和结构板芯子的剪切模量。

涂层表面及横截面形貌:采用扫描电子显微镜(SEM)观察。

3 结果与讨论

3.1 打磨工艺的影响

使用手持显微镜观察打磨后的表面微观形貌如图1所示,从深度打磨的表面形貌可以看出,打磨后的表面呈现纵横交错的打磨纹路。

打磨试验要考察的性能主要有两个:一是打磨

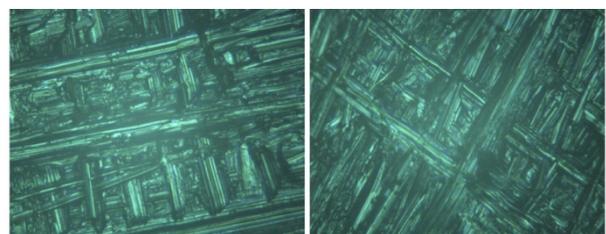


图1 打磨表面的粗糙度显微测试结果

Fig. 1 The microscopic test results of roughness after grinding

前后铝蜂窝铝蒙皮结构强度是否变化,即打磨是否影响结构板的强度;二是打磨是否能保证无机白漆热控涂层的涂层结合力。

3.1.1 打磨对结构板强度的影响

采用相同尺寸的打磨样件与非打磨样件做强度对比测试,结果如表2所示。测试结果显示,0.3 mm厚蒙皮未打磨的结构板三个指标分别为(88~97.2) GPa、(298.5~307.6) MPa、(94~109.5) MPa,经过深度打磨的结构板三个强度指标分别为(88~92) GPa、(294.3~300.5) MPa、(94.9~108.4) MPa,与非打磨样件对比,

数值变化很小,均在结构板强度要求的范围之内。

0.5 mm厚蒙皮未打磨的结构板三个指标分别为(91~108.9) GPa、(257.4~271) MPa、(118~137.6) MPa,经过深度打磨的结构板三个强度指标分别为(90.4~108.8) GPa、(247.4~263.9) MPa、(92.6~122) MPa,与非打磨样件对比,数值变化很小,均在结构板强度要求的范围之内。

因此,无机白漆涂装前的打磨工艺能够保证薄壁蜂窝夹层强度要求。

表2 打磨样件与非打磨样件的强度对比

Tab.2 The strength comparisons between polished and non-polished samples

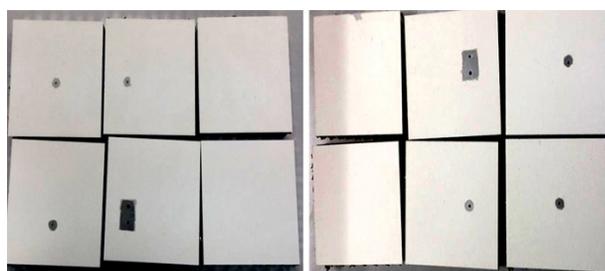
蒙皮厚度/mm	弹性模量 ¹⁾ /GPa		弯曲强度 ²⁾ /MPa		剪切模量 ³⁾ /MPa	
	第2种	第3种	第2种	第3种	第2种	第3种
0.5	90.4~108.8	91~108.9	247.4~263.9	257.4~271	92.6~122	118~137.6
0.3	88~92	88~97.2	294.3~300.5	298.5~307.6	94.9~108.4	94~109.5

注:1)弹性模量要求 ≥ 70 GPa;2)弯曲强度要求 ≥ 240 MPa;3)剪切模量 ≥ 70 MPa。

3.1.2 打磨对无机白漆热控涂层结合力的影响

将第1种涂装无机白漆热控涂层的结构板切割成多件100 mm×100 mm尺寸的小蜂窝夹层试件。并对两种蒙皮厚度各选取6件试验件进行热循环试验,试验条件为液氮(1 min)~100℃(4 min),冷热交替100次。

经过100次热循环后的状态如图2所示。可以看出:热循环试验后的试件表面无机白漆热控涂层外观质量良好,表面均匀,无起泡、裂纹、剥落等现象。

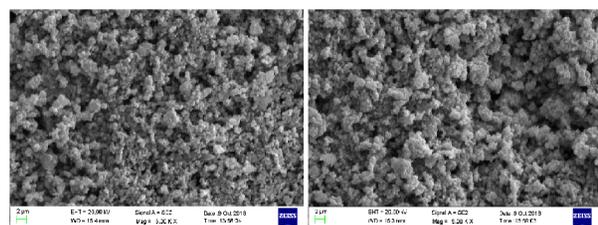


(a) 5 mm厚蒙皮 (b) 3 mm厚蒙皮

图2 无机白漆热控涂层热循环试验后的照片

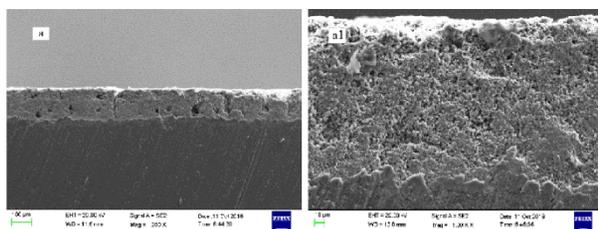
Fig.2 Photos of inorganic thermal control coating after thermal cycling test

热循环前后涂层的表面微观形貌和横截面形貌如图3和图4所示,由图3涂层的表面微观形貌可以看出,无机涂层表面呈凹凸不平的颗粒状,较粗糙,这主要与无机涂层的组成及本身的制造工艺有关。通过对比热循环前后的照片,发现经过100次热循环,无机涂层的微观形貌并无明显变化。

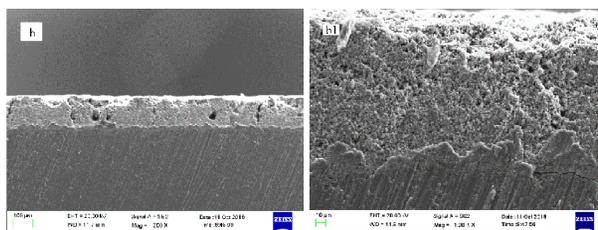


(a) 热循环前 (b) 热循环后
图3 热循环前后涂层表面的微观形貌

Fig.3 SEM photographs of the coating before and after thermal cycling test



(a) 热循环前



(b) 热循环后

图4 热循环前后涂层表面的横截面形貌

Fig.4 SEM photographs of the cross-section of the coating before and after thermal cycling test

由图4涂层的横截面照片可以看出,无机涂层厚度约为150 μm。涂层横截面缺陷较大,这主要是因为无机涂层属于陶瓷类涂层,在抛光制样时涂层崩瓷所致。由a1和b1较大倍数的横截面照片可以看出,涂层附着在粗糙度较大的铝合金基体表面,二者之间结合紧密,这主要是与基材粗化打磨的处理方式有关。经100次常压热循环后的无机涂层与基体界面形貌变化不明显,可以说明涂层与基材之间结合牢固。

综上,热循环前后涂层外观(宏观结构)、微观结构、结合力等性能均无明显变化,可以说明热循环前后涂层的结构稳定性没有发生变化。因此采用深度打磨的工艺可以满足涂层良好结合力的要求。

3.2 固化温度对涂层性能的影响

无机白漆热控涂层需进行较低温烘烤固化,采用的固化条件为涂层从室温升温至85℃,烘烤12 h。烘烤后的涂层进行外观、厚度、热辐射性能检测。

3.2.1 涂层外观

无机白漆热控涂层涂装后用肉眼检查涂层外观,可以看出涂层均匀良好,呈白色,无气泡、无裂纹、无剥落等缺陷。图5为结构板试验件局部涂层照片。

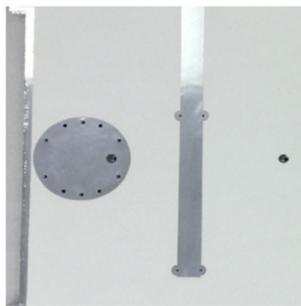


图5 无机白漆热控涂层照片
Fig. 5 Photos of inorganic thermal control coating

3.2.2 涂层厚度及面密度检测

使用精度为±3 μm的测厚仪对结构板表面的涂层厚度进行检测,0.3和0.5 mm厚蒙皮的试件涂装无机白漆热控涂层后的厚度范围为146~258 μm,所有70 mm×120 mm试片表面无机白漆热控涂层的厚度范围在140~262 μm,均满足无机白漆热控涂层厚度≥120 μm的要求,如表3所示。

表3 无机白漆热控涂层试件厚度及面密度记录

Tab. 3 The thickness and surface density of inorganic thermal control coating of structural slab

蒙皮厚度/mm	原始质量/g	喷涂后质量/g	面密度/g·m ⁻²	涂层厚度/μm
0.3	2218	2493	372	148~258
0.5	3070	3334	344	146~224

0.3和0.5 mm厚蒙皮的试件涂装无机白漆热控涂层后的面密度为344~372 g/m²,所有70 mm×120 mm试片表面的无机白漆热控涂层的面密度范围为332~358 g/m²,如表4所示,均满足无机白漆热控涂层面密度260~380 g/m²的要求。

表4 无机白漆热控涂层试片厚度及面密度记录

Tab. 4 The thickness and surface density of inorganic thermal control coating on aluminum alloy specimens

试片编号	原始质量/g	喷涂后质量/g	面密度/g·m ⁻²	涂层厚度/μm
1	22.81	25.61	341	140~226
2	22.32	25.06	335	160~210
3	22.31	25.2	349	186~262
4	22.16	25.13	358	168~230
5	22.38	25.1	332	161~230

3.2.3 热辐射性能指标

对同批喷涂的铝合金小试片(40 mm×40 mm) GJB 2502. 2—2006《航天器热控涂层试验方法第2部分:太阳吸收比测试》以及GJB 2502. 3—2006《航天器热控涂层试验方法第3部分:发射率测试》,采用分光光度计和半球发射率测试仪测试其表面涂层的太阳吸收比和半球发射率值。无机白漆热控涂层涂装后的热辐射性能检测数据如表5所示。

表5 无机白漆热控涂层热辐射性能检测结果

Tab. 5 The solar absorptance and emissivity of inorganic thermal control coating on aluminum alloy specimens

试片编号	太阳吸收比(α _s)	半球发射率(ε _H)	试片编号	太阳吸收比(α _s)	半球发射率(ε _H)
1	0.17	0.93	11	0.17	0.93
2	0.17	0.93	12	0.17	0.92
3	0.17	0.93	13	0.17	0.92
4	0.17	0.92	14	0.17	0.92
5	0.18	0.92	15	0.17	0.93
6	0.18	0.93	16	0.17	0.93
7	0.17	0.93	17	0.17	0.93
8	0.17	0.93	18	0.18	0.93
9	0.18	0.93	19	0.17	0.93
10	0.17	0.93	20	0.17	0.93

从表5中可以得出,无机白漆热控涂层的太阳吸收比为0.17~0.18,半球发射率ε_H为0.92~0.93。

综上,无机白漆热控涂层采用较低温烘烤固化方式最终得到的涂层各项性能指标均满足要求。

4 结论

(1)卫星蜂窝夹层结构板涂装无机白漆热控涂层涂装前处理采用80#砂纸对蒙皮进行纵横交错打磨2~3遍,试验表明打磨工艺能够满足涂层附着力要求,通过冷热循环试验后涂层无脱落、剥离等现象产生。另外打磨工艺参数对结构板薄壁蜂窝夹层强度无影响,0.3和0.5 mm厚度蒙皮均能满足结构板蜂窝夹层强度要求。

(2)采用85℃/12 h较低温烘烤固化工艺对结构板表面无机白漆进行固化,结果表明固化后的涂层

外观、厚度、热辐射性能等指标均满足要求。目前该涂装工艺技术已在多型号结构板表面进行应用。

参考文献

- [1] 章俞之,曹韞真,等. 几种热控涂层的真空-紫外辐照试验[J]. 航天器环境工程,2011,28(2):126-131.
- [2] 张蕾,严川伟,等. 低 α_s 无机热控涂层即其空间防护作用研究[J]. 材料工程,2003(5):29-36.
- [3] 陈萍,陈宁. 蜂窝夹层结构板的改制技术[J]. 航天制造技术,2012(3):47-51.

《宇航材料工艺》征订启事

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于1971年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级学术期刊,中国科技论文统计源期刊,中国中文核心期刊,已被国际宇航文摘《IAA》、美国化学文摘《CA》、金属文摘《METADDEX》、《中国期刊网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。2002年在第二届国家期刊奖评比活动中,《宇航材料工艺》获百种重点期刊奖。

《宇航材料工艺》主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践,内容丰富,信息量大。除大量刊登学术类技术论文、研究报告、综述和专论外,还刊登新材料、新工艺、新产品及技术改造、技术革新、生产经验、国外科技、科技见闻、成果简介及会议信息等。

中国标准连续出版物号: $\frac{\text{ISSN } 1007-2330}{\text{CN } 11-1824/V}$ 双月刊,全年6期。

国内定价:120元/年;国外定价:120美元/年。

订阅方式

(1)在本刊编辑部订阅:订刊费请在2019年12月1日前汇款至航天材料及工艺研究所(所财务部门每年12月至次年4月封账,2019年12月至2020年1月中旬不接受汇款)。

帐户名称:航天材料及工艺研究所,注明:订阅《宇航材料工艺》

开户银行:工行东高地支行

帐号:0200 0065 0900 8800 374

税号:1210 0000 4000 0531 03

汇款后请将邮发地址发至 rtao703@163.com。编辑部电话:010-68383269

(2)在天津半导体杂志社订阅:具体付款方式请电话联系 022-23973378(23962479)

航天器用钛合金表面镀覆技术

陈学成 程 德 佟晓波 徐俊杰 白晶莹

(北京卫星制造厂有限公司, 北京 100094)

文 摘 介绍了改进的钛合金镀覆前处理工艺,采用二次酸性浸锌的方法对钛合金进行活化,克服了钛合金表面易氧化造成的镀覆层结合不良的问题,并对比了不同磷含量对化学镀镍层结合性能的影响,在TC4及TA1钛合金表面制备得到了结合强度高的化学镀镍、镀金、镀银层。通过热震和划格法测试钛合金表面镀覆层与基体的结合强度;利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)、3D显微镜、金相显微镜等方法对镀层微观形貌和组成进行测试;并测试了镀层的电化学性能、镀银层的导电性以及镀金层的热辐射性能。实验结果表明:采用酸性浸锌溶液对钛合金进行活化,并以中磷镍作为底镀层,能够显著提高钛合金表面镀覆层的结合强度。化学镀镍层的腐蚀电位相对于钛合金基体提高了60 mV,镀金层的腐蚀电位则提高了600 mV。镀层的导电性、热控性能等都较基体钛合金有明显的提高。

关键词 钛合金,表面镀覆,浸锌,磷含量,镀层性能

中图分类号:TQ153

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.012

Investigation of Plating Technology on Surface Titanium Alloy Spacecraft

CHEN Xuecheng CHENG De TONG Xiaobo XU Junjie BAI Jingying

(Beijing Spacecraft, Beijing 100094)

Abstract A innovative technique named acid zinc dipping method was developed and applied to the pre-treatment process for electroplating on titanium alloy. The surface was activated and the problem of poor bonding strength at the interface was solved. For optimal performance of the metal coating, the effect of P content on bonding strength of electroless nickel coating was further investigated. After improved pre-treatment method and optimal process, electroless nickel, silver, gold coatings with high bonding strength were prepared respectively on the surface of TC4 and TA1 titanium alloys. The bonding strength of coatings was characterized by thermal shock test and cross cut test. The microstructure of coating was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), 3D microscopy and metallographic examination. Moreover, electrochemical property, conductivity and thermal radiation performance of coatings were also measured. Results show that through employing acid zinc dipping pretreatment method and adding medium phosphorus electroless nickel coating as bottom layer, the bonding strength, corrosion resistance, conductivity and thermal control performance of coating are significantly improved. The corrosion potential of electroless nickel coating increases by 60 mV compared to that of titanium alloy substrate, and increases by 600 mV in case of gold coating.

Key words Titanium alloy, Surface plating, Zinc dipping, P contents, Property of coating

0 引言

钛及钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀性强、生物相容性好和无磁等优异性能,目前被广泛应用于空间飞行器中^[1-5]。钛合金同时也存在着导电性、耐磨性及焊接性能较差等问题,需要通过在表面制备功能性镀覆层而使钛合金具有更好的导电性、耐磨性、焊接性能和热控性能^[6-8]。目前,随着航天技术的发展,航天器结构机构、姿控、相机等分系统也

对钛合金表面镀覆提出了需求。

钛合金具有较负的电极电位(-1.63 V),基材表面在氧化性介质(如空气、含有氧气的水)中会迅速被氧化^[9-10],形成致密的氧化膜,使其表面直接制备的镀覆层无法与钛合金基体之间起到良好的连接作用,导致镀覆层的结合强度较低,这也使钛合金电镀技术成为表面处理技术领域的一个难题^[11-12]。因此,镀覆前需要通过前处理去除钛合金表面致密的

收稿日期:2018-07-31

第一作者简介:陈学成,1984年出生,硕士,工程师,主要从事星船表面处理技术工艺研究工作。E-mail:excxc57@163.com

氧化膜,露出新鲜的金属基体表面,再通过活化形成活化膜阻止氧化膜的再次生成,提高镀层结合力^[13-14]。主要有如下几种方法。

(1)转化膜法:以氢化膜、氟化膜为代表,在去除钛合金表面氧化膜的同时,采用一层与基体结合良好,具有反应活性的膜层,在此膜层上进行镀覆。例如:W. Turner等^[15]采用了一种含HF和甲酰胺或二甲替酰胺的溶液进行前处理活化,在钛基表面获得一层令人满意的氢化膜。经过活化膜处理的钛合金表面直接进行化学沉积或电沉积,均能得到结合力良好的镀覆层。但氢化膜在温度较高的化学镀镍溶液中很容易分解,无法起到阻止氧化膜再次生成的作用,同时钛合金材料对氢敏感,采用氢化膜容易造成基体渗氢引起氢脆。

(2)金属底层法:以浸锌层、闪镍层为代表,除去氧化膜后,在钛合金表面制备一层金属底层,并在金属底层上进行电镀或化学镀。张柯等^[16]采用一种浸锌活化工艺,在去除氧化膜之后形成新的氧化膜之前沉积上浸锌层,浸锌层既能阻挡基体被氧化又充当镀层的过渡层起到活化的作用,该工艺方法制备的浸锌层在化学镀镍过程中起镀缓慢,需采用触媒加速,否则浸锌层可能溶解,使基体重新钝化。

(3)表面侵蚀粗化法:采用喷砂、喷丸、酸洗等方法对钛合金表面进行侵蚀、粗化,增加镀层与基体的接触面积以及两者的机械咬合力,从而提高镀层结合强度。李博^[17]采用喷砂后在钛合金表面制备活化膜的方法,研究了不同活化体系和喷砂对镀层结合力的影响,发现对基体进行喷砂处理能够有效提高镀层结合力。此类方法对零件尺寸、表面粗糙度等会造成较大的改变,不适用于装配等对表面尺寸精度和粗糙度要求较高的零件。

(4)避免氧介质法:包括熔融盐电镀、真空沉积、离子液体电镀等方法,将钛合金在隔绝氧化介质的条件下进行处理,避免了基体的再次氧化的问题。钟华生等^[18]采用多弧离子镀的方法在TC4钛合金表面沉积了TiCN薄膜,改善了钛合金在水中的耐磨性能。该类方法对环境 and 设备要求较高,能够处理的零件尺寸受到限制,不利于工程化应用。

综上,钛合金镀覆前处理制备的活化膜应避免氢的引入,并能够在化学镀镍等溶液中快速起镀,同时对基体表面的粗糙度、尺寸的影响尽量小,实施方便,操作简单。本文针对钛合金镀覆开展一系列研究工作,通过采用酸性浸锌对钛合金活化工艺的改进,得到能够在化学镀镍溶液中快速起镀的浸锌活化层,并对不同磷含量的化学镀镍层的结合力进行比较分析。

1 实验

1.1 钛合金表面镀覆

选用TC4及TA1钛合金,样品为钛合金模拟件以及40 mm×40 mm×2 mm的试片。钛合金试样前处理及化学镀镍的工艺流程为:有机溶剂除油→超声波除油→混酸洗→活化→化学镀镍(各步之间进行水洗)。完成化学镀镍之后进行镀金处理的工艺流程为:硫酸洗→镀金→后处理→烘干(各步之间进行水洗)。完成化学镀镍之后进行镀银处理的工艺流程为:硫酸洗→预镀银→镀银→防变色处理→烘干(各步之间进行水洗)钛合金混酸洗。采用氢氟酸+硝酸体系;活化采用的体系及处理条件如表1所示。

表1 钛合金处理过程条件
Tab. 1 Plating processes of titanium alloy

镀层	体系 ¹⁾	处理工艺
氢化膜	HCl、H ₂ SO ₄ 体系	处理温度室温,处理时间60~90 min
氟化膜	NaCr ₂ O ₄ 、HF体系	处理温度50~70℃,处理时间10~20 min
浸锌层1	K ₂ Cr ₂ O ₇ 、HF、ZnSO ₄ 体系	处理温度90~95℃,处理时间3~4 min
浸锌层2	NaOH、ZnO、FeCl ₃ 体系	处理温度70~80℃,处理时间15~30 s
浸锌层3	ZnSO ₄ 、HF体系	处理温度室温,处理时间30~90 s
化学镀低磷镍	硫酸镍18~28 g/L,次亚磷酸钠20~30 g/L,络合剂A 20 ml/L,络合剂B 16 ml/L,添加剂1 g/L,硫脲0.5 mg/L,pH=7.0±0.2	施镀温度80~95℃
化学镀中磷镍	硫酸镍30~35 g/L,次亚磷酸钠12~15 g/L,络合剂C 8~10 g/L,络合剂D 16~20 g/L,缓冲剂A 8~10 g/L,pH=4.2~4.6	施镀温度80~95℃
化学镀高磷镍	硫酸镍20~25 g/L,次亚磷酸钠32~37 g/L,络合剂E 6~10 g/L,络合剂F 15~20 g/L,缓冲剂B 18~25 g/L,碘酸钾1.0 mg/L,硫脲0.5 mg/L,pH=4.6~4.8	施镀温度(88±2)℃

注:1)镀金、预镀银、镀银均为氧化物体系。

1.2 镀层性能检测

通过热震法和划格法测试钛合金表面镀覆层与基体的结合强度。

采用ZEISS SUPER 55VP型扫描电子显微镜(SEM)观察化学镀镍层微观形貌,并采用INCA能谱仪半定量分析镀层元素含量。

采用OLYMPUS GX51金相显微镜观察化学镀镍层截面的微观形貌。

采用CHI660电化学工作站,在三电极体系中测量镀层动电位极化曲线,其中参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片,动电位极化曲线测试扫描速度为10 mV/min,扫描电位范围为-0.5~+0.5 V(vs. ocp),测试介质0.1 mol/L NaCl溶液。

采用XGH-100型回路接触电阻测试仪对镀银样品的接触电阻进行测试。

采用量热计法测定镀金层的太阳吸收比,采用辐射计法测定镀金层的半球发射率。

2 结果与讨论

2.1 活化溶液体系效果分析

活化处理前,首先采用超声波清洗去除钛合金表面油污,再采用混酸洗(氢氟酸、硝酸体系)去除钛合金表面氧化层。在酸洗溶液中,中氢氟酸起到腐蚀去除氧化膜的作用, HNO_3 在钛合金基体露出新鲜金属后,会与其发生反应,在金属表面形成一层较薄的氧化膜层,防止基体进一步与氢氟酸反应,从而起到防止过腐蚀的作用^[15-16]。通过实验对不同的活化溶液体系的活化效果进行了评价。

采用氢化膜进行活化,化学镀镍入槽后,其表面产生大量气泡,发生剧烈反应,镀层出现明显起皮现象,表明氢化膜在入槽时可能发生了分解,未能起到在基体和化学镀镍层之间中间层的作用。

采用氟化膜进行活化,试片在化学镀镍入槽后,反应十分缓慢,化学镀镍层发生起皮情况。

采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 HF 、 ZnSO_4 体系进行活化时,经过3~4 min反应后,试片表面呈现光亮的银色,化学镀镍入槽后,试片长时间不发生反应,表明浸锌过程未在钛合金表面形成锌层,无法催化化学镀镍反应。

采用 NaOH 、 ZnO 、 FeCl_3 体系进行活化时,试片在浸锌处理后,表面呈暗灰色,化学镀镍入槽时能够正常起镀,镀层表面产生起泡现象,表明该浸锌配方不能在钛合金表面形成结合良好的锌层,从而导致化学镀镍层起泡。

采用 ZnSO_4 、 HF 溶液体系进行活化,钛合金试片表面呈暗灰色,在化学镀镍入槽后能够正常起镀,镀层外观良好,未发生起皮起泡等现象,表明采用 ZnSO_4 、 HF 溶液体系进行活化处理,能够有效提高后续镀层结合强度。在浸锌过程中, HF 将钛合金表面的氧化层溶解,露出的钛金属基体迅速与 ZnSO_4 发生置换反应生成浸锌层,且锌层致密,阻止了氧化层的再次生成,从而提高了后续镀层结合强度。

2.2 化学镀镍层磷含量的影响

酸性浸锌活化后,分别采用低磷、中磷、高磷的化学镀镍溶液体系对钛合金试样进行化学镀镍处理。得到的低磷镍、中磷镍、高磷镍层的外观为结晶均匀、致密、连续的银灰色镀层,根据航天工业标准

QJ479《金属镀覆层结合强度试验方法》中热震法进行测试。镀层经220℃~冷水的热震试验后,试样表面镀层未发生起皮、起泡等现象。

热震试验结果表明,采用酸性浸锌制备浸锌层后,钛合金表面镀覆层有效克服了结合强度较低的问题。不同磷含量的化学镀镍层的热胀系数与钛合金基体接近,能够在220℃~冷水的条件下保持镀层与基体的结合牢固^[17]。

按照QJ479《金属镀覆层结合强度试验方法》中划格法进行测试,使用划刀将镀覆层划破至基体金属,划线形成1 mm×1 mm的方格,低磷镍层在交叉处出现了镀层剥落的现象,中磷镍层和高磷镍层则结合良好(图1)。

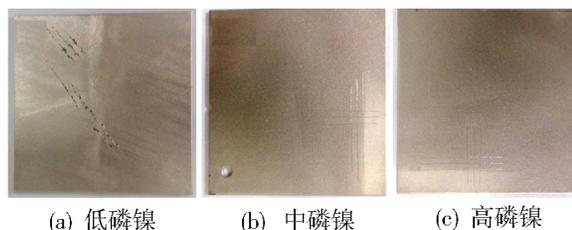


图1 不同磷含量化学镀镍层划格测试

Fig. 1 Cross cut test of electroless nickel coating with different P contents

这是由于低磷镍层具有较高的硬度和脆性,故在划格测试时容易出现镀层崩裂的现象。不同磷含量的化学镀镍层的性质如表2所示。

表2 不同磷含量化学镀镍层的性能

Tab. 2 Properties of electroless nickel coatings with different P contents

镀层类别	镀层性能
低磷镍层	硬度高,碱性条件下耐腐蚀性强,耐磨性高,镀速慢
中磷镍层	硬度适中,酸性条件下耐腐蚀性强,耐磨性高,镀速快
高磷镍层	硬度适中,酸性条件下耐腐蚀性强,镀速慢

基于上述性能分析和划格测试结果,低磷镍层脆性大,无法满足划格测试要求,而高磷镍层镀速较慢,时间成本较高,而中磷镍层的硬度、耐腐蚀性、耐磨性均较好,且镀速快,能够适应生产需求,因此选择中磷镍层作为钛合金镀覆的底镀层。

2.3 镀层外观及结合强度

钛合金模拟件在经过表面镀覆后的外观见图2。

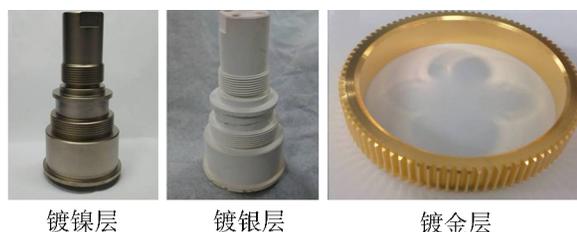


图2 钛合金模拟件表面镀覆层外观

Fig. 2 Appearance of coating on titanium alloy surface

从图中可以看出钛合金表面的化学镀镍、镀银以及镀金层外观颜色均匀一致,与基体结合良好。

2.4 镀层微观形貌及组分

化学镀镍,初始阶段为其表面的锌层置换溶液中的 Ni^{2+} 离子,实现镍镀层的初始沉积,而后Ni作为催化活性中心,溶液进行自催化反应^[18],在钛合金表面生成Ni-P镀层,如图3所示。采用SEM及3D显微镜对钛合金化学镀镍层的微观形貌和元素组成进行分析,如图4所示。由图4(a)和(b)可以看出,化学镀镍层中的晶胞细致紧密,表面平整,存在一定的起伏,表明经过前处理和化学镀镍后,能够得到质量良好的Ni-P合金层,且对试样的表面粗糙度会造成一定的影响^[19-20]。由图4(d)的能谱分析可以看出,化学镀镍层中的主要成分为Ni和P两种元素,其中Ni

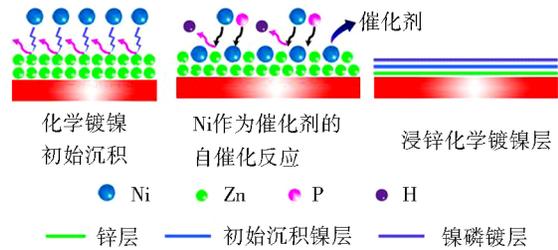
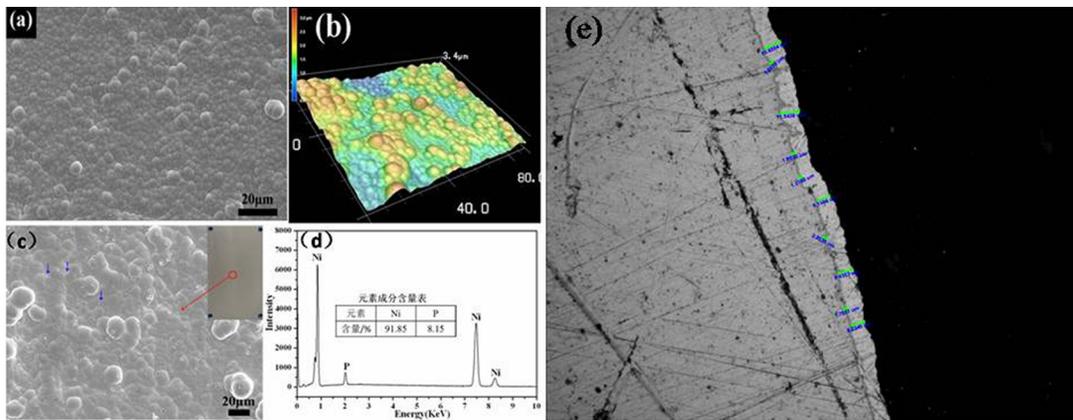


图3 钛合金表面化学镀镍层沉积过程

Fig. 3 Electroless nickel plating process of titanium alloy

元素的质量分数为91.85%,P元素的质量分数为8.15%,镀层为中磷镀层。由图4(e)的镀层截面金相照片可以看出,钛合金基体和化学镀镍层的界面结合紧密,镀层厚度均一性良好,表明采用中磷化学镀镍溶液体系得到的镀层有望显著提升镀层防腐、耐磨性能等,并适合作为金、银等镀层的底镀层。



(a) SEM分析;(b) 3D显微镜分析;(c) EDS分析选区;(d) 组分分析;(e) 镀层截面金相分析。

图4 钛合金化学镀镍层微观形貌及组分分析

Fig. 4 The micro-morphology of electroless nickel coating on titanium alloy

2.5 镀层电化学性能

动电位极化扫描中,钛合金基体的腐蚀电位为-0.38V,腐蚀电流密度为 $2.06 \times 10^{-7} A/cm^2$;化学镀镍层的腐蚀电位为-0.32V,腐蚀电流密度为 $9.03 \times 10^{-8} A/cm^2$;镀金层的腐蚀电位为0.22V,腐蚀电流密度为 $4.43 \times 10^{-8} A/cm^2$ 。经过镀覆,化学镀镍层腐蚀电位相对于基体提高了60 mV,镀金层腐蚀电位相对于基体提高了600 mV,钛合金的耐腐蚀性能得到了显著提升。

相对对于钛合金基体,化学镀镍层和镀金层为阴极,需要完整覆盖基体才能起到腐蚀防护的作用,否则可能加速电化学腐蚀。经过镀覆后的样品腐蚀电位提高,表明化学镀镍层和镀金层紧密并完整地覆盖了钛合金表面(图5),从而有效阻止了钛合金基体与腐蚀介质的接触,改善了防护作用。

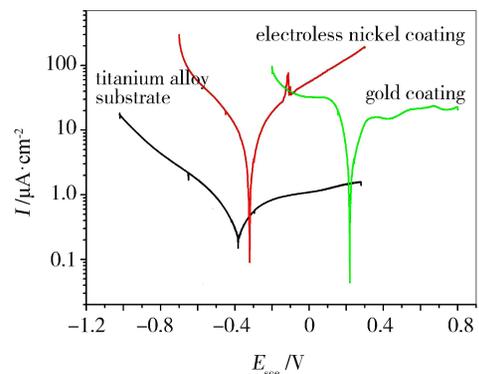


图5 钛合金镀覆层动电位极化曲线

Fig. 5 The potentiodynamic polarization curve of the coatings

2.6 镀层电性能及热辐射性能

按照QJ1827《低阻值金属镀覆层和化学转换层接触电阻测试方法》,钛合金镀银层样品的接触电阻测试结果表明:钛合金镀银层的导电性能较基体有明显的提升,其接触电阻平均值为0.2 mΩ。

按照 GJB 2502. 2《航天器热控涂层试验方法第 2 部分: 太阳吸收比测试》以及 GJB 2502. 3《航天器热控涂层试验方法第 3 部分: 发射率测试》测量钛合金镀金层的热辐射性能结果表明: 钛合金镀金层的半球发射率 ϵ_{H} 平均值为 0. 05, 太阳吸收比 α_{s} 平均值为 0. 26, 符合镀金层热控使用的需求。

3 结论

(1) 采用酸性浸锌活化后能够明显改善钛合金基体与镀覆层的结合强度, 并提高化学镀镍反应的初始反应活性, 对基体表面的粗糙度、尺寸的影响较小, 实施方便。

(2) 采用中磷化学镀镍溶液体系制备化学镀镍层, 其中 P 质量分数为 8. 15%, 相比于低磷和高磷化学镀镍层, 中磷化学镀镍层具有较好的耐蚀性、硬度和镀速, 采用划格及 220 °C 至冷水的热震测试后, 镀覆层未发生起皮、起泡等现象, 结合良好。

(3) 镀银层表面接触电阻为 0. 2 m Ω , 有效提高了钛合金的表面导电性。

(4) 钛合金表面镀层覆盖完整, 结合紧密, 能够有效提高镀层的耐蚀性, 化学镀镍层的腐蚀电位相对于基体提高了 60 mV, 镀金层的腐蚀电位相对于基体提高了 600 mV。

(5) 镀金层的半球发射率 ϵ_{H} 为 0. 05, 太阳吸收比 α_{s} 为 0. 26, 满足空间应用对镀金层热控性能的需求, 相关钛合金镀覆技术已应用于部分宇航及武器型号产品中。

参考文献

[1] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-292.

[2] ZHAO Y, GUO H, FU M W, et al. Fabrication of bulk ultrafine grained titanium alloy via equal channel angular pressing based thermomechanical treatment [J]. Materials and Design, 2013, 46(4): 889-894.

[3] SHANG G Q, WANG X N, FEI Y, et al. Experimental study on heat treatment processing of a new low cost titanium alloy used in aviation field [J]. Materials Science Forum, 2013, (747/748): 919-925.

[4] SHEN L, WANG J H, DONG W J, et al. An experimental investigation on transpiration cooling with phase change under supersonic condition [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 105(7): 549-556.

[5] PLACHTA D W, JOHNSON W L, FELLER J R. Cryogenic boil-off reduction system testing [C]. 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Cleveland, USA, July 2014: 3579-3582.

[6] WENG F, CHEN C Z, YU H J. Research status of laser

cladding on titanium and its alloys: a review [J]. Materials & Design, 2014, 58(6): 412-425.

[7] KUMAR S A, RAMAN S G S, NARAYANAN T S, et al. Influence of counterbody material on fretting wear behavior of surface mechanical attrition treated Ti-6Al-4V [J]. Tribology International, 2013, 57(4): 107-114.

[8] HAO G D, HAO X L, ZHU Z F. Phase composition, morphology and element contents of micro-arc oxidation ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy under different calcinations conditions [J]. RARE METALS, 2016, 35(11): 836-840.

[9] BORKAR T, HARIMKAR S P. Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on micro-structure and tribological properties of nickel composite coatings [J]. Surface Coating Technology, 2011, 205(17/18): 4124-4134.

[10] 屠振密, 李宁, 朱永明. 钛及钛合金表面处理技术和应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 6-21.

[11] 林翠, 吴群英, 赵晓斌. TC4 钛合金表面化学镀 Ni-P-MoS₂ 复合镀层 [J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(5): 412-418.

[12] LIN Cui, WU Qunying, ZHAO Xiaobin. Electroless Ni-P-MoS₂ composite coating on TC4 titanium alloy [J]. Corrosion and Protection, 2015, 36(5): 412-418.

[13] ZOU S H, XIN S G, SONG L X. Optical and structural properties of carbon nanotubes/black nickel composite coatings by electrodeposition [J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(12): 1370-1374.

[14] ZENG L, YANG S, ZHANG W, et al. Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(9): 3376-3383.

[15] TURNER W, LINSZEN D, REMINGTON G. Electroplating of titanium and titanium base alloys [P]. Materials Science and Engineering, 1998, 4(1): 416-419.

[16] 张柯, 刘道新. 钛合金湿法镀前活化预处理工艺的研究 [J]. 材料保护, 2001, 34(10): 42-43.

[17] 李博. 提高 TC6 钛合金零件镀铬层结合力的方法 [J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 26-28.

[18] 钟华生. Ti6Al4V 表面沉积 TiCN 薄膜的结构及水环境中的摩擦学性能 [J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(9): 961-965.

[19] COURT S, KERR C, LEON C P, et al. Monitoring of zincate pre-treatment of aluminium prior to electroless nickel plating [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing: The International Journal for Surface Engineering and Coatings, 2017, 95(2): 97-105.

[20] HU R, SU Y Y, LIU H D, et al. The effect of adding corrosion inhibitors into an electroless nickel plating bath for magnesium alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(10): 4530-4536.

高精度反射器蜂窝拼接工艺

邱保强^{1,2} 刘图远^{1,2} 张娟娟^{1,2} 魏海旭^{1,2} 王伟^{1,2}

(1 上海复合材料科技有限公司, 上海 201112)

(2 上海航天树脂基复合材料工程技术研究中心, 上海 201112)

文 摘 为解决反射器型面精度低的问题,通过对反射器的蜂窝拼接工艺特性进行理论分析,得到最优的拼接工艺,并采用该工艺进行试验验证。结果表明:正六边形蜂窝芯子拼接次数一般为3次或6次时,利于拼接后蜂窝结构对称,格型规整,降低面内刚度分布不均性,提高反射器型面精度;J-310A胶膜可作为高精度反射器的蜂窝拼接胶黏剂的首选,因其方便施工,固化后厚度尺寸小,大大降低不同材料的膨胀不匹配和刚度突变的影响,利于提高反射器型面精度;固定夹预加压后再与反射器共固化可以作为目前最优拼接工艺方法,此方法操作简便、成本较低;采用改进后的蜂窝拼接工艺制备的口径1.8 m反射器,其型面精度RMS=53 μm ,相比传统的工艺提高了25 μm ,且能满足设计要求。实验结果显示蜂窝合理的拼接方法可以有效避免泡沫胶与蜂窝的膨胀不匹配的影响,减少拼接处胶黏剂与蜂窝刚度突变的影响,提高蜂窝结构对称性,大幅提高反射器型面精度。采用此工艺方法拼接蜂窝还可以有效降低用胶量,减轻产品结构质量。

关键词 反射器,蜂窝拼接,工艺方法,型面精度

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.013

Honeycomb Splicing Technology of High Precision Reflector

QIU Baoqiang^{1,2} LIU Tuyuan^{1,2} ZHANG Juanjuan^{1,2} WEI Haixu^{1,2} WANG Wei^{1,2}

(1 Shanghai Composite Material Technology Co., LTD., Shanghai 201112)

(2 Shanghai Aerospace Resin Matrix Composite Engineering Technology Research Center, Shanghai 201112)

Abstract In order to solve the problem of low precision of the reflector profile, the optimal splicing process was obtained by theoretical analysis of the honeycomb splicing process of the reflector, and the process was tested and verified. The results show that the number of hexagonal honeycomb core splicing is generally 3 or 6 times, which is beneficial to symmetrical honeycomb structure, lattice regularly and reduction of the uneven distribution of in-plane stiffness, and improvement of the surface accuracy of reflector. J-310A film can be used as the first choice for the honeycomb splicing adhesive of high-precision reflector because of its convenient construction, the thin thickness after curing, which can greatly reduces the effects of expansion mismatch and sudden change of stiffness of different materials and be beneficial to improve the accuracy of the reflector profile. The pre-pressurization of the fixed clamp and the co-curing with the reflector can be used as the current optimal splicing process. The method is simple and low-cost. The 1.8 m diameter reflector prepared by the improved honeycomb splicing process has a profile accuracy of RMS=53 μm , which is 25 μm higher than the traditional process and meets the design requirements. The experimental results show that the reasonable splicing method of honeycomb can effectively avoid the influence of foam rubber and honeycomb expansion mismatch, reduce the influence of the agglomerate adhesive and honeycomb stiffness abrupt change, improve the symmetry of honeycomb structure and the accuracy of reflector profile greatly. The use of this process to splicing honeycombs can also effectively reduce the amount of glue used and reduce the structural quality of the product.

Key words Reflector, Honeycomb splicing, Process method, Surface accuracy

0 引言

反射器是卫星天线的主要功能构件,多为碳纤

维蒙皮-铝蜂窝夹层结构^[1],承担着卫星接收和发射电磁波信号的重要功能。反射器的型面精度直接影

收稿日期:2019-03-03

第一作者简介:邱保强,1986年出生,硕士,工程师,主要从事复合材料构件的胶接装配成型工艺工作。E-mail:qiubaoqiang302@126.com

响天线的增益^[2],高精度的反射器的型面精度均方差(RMS)值一般不超过工作波长的1/100。现阶段反射器正在向着大口径、低结构质量、高精度的方向发展,原工艺方法存在一定局限性。赦辽辉^[1]研究了碳纤维蒙皮的铺层对型面精度的影响,结果表明碳蒙皮采用M40J准各向同性铺层保证蒙皮面内的力学性能和热胀性能的均匀性,可大幅降低成型变形,提高反射器的型面精度。何佳欢等^[3]研究了不同模具材料对反射面成型精度影响,结果表明使用低热胀系数的殷钢或碳纤维复合材料模具能降低反射器成型过程中的残余应力变形,提高反射器的型面精度。周涛等^[4]研究表明在蒙皮材料和厚度不变的前提下,蜂窝的面内模量是影响蜂窝夹层结构固面反射器热变形的主导因素,蜂窝面内与蒙皮面内模量比值越大,在固化中热变形对反射器型面精度负面影响就越大。工程实践表明对于口径 ≥ 1 m,碳纤维蒙皮厚度 ≤ 1 mm夹层反射器,因蜂窝夹层的不均匀热变形可降低型面精度约0.01~0.03 mm。这对精度要求 $RMS \leq 70 \mu m$ 、口径 ≥ 1 m的高精度反射器是不可忽视的影响因素。反射器常见为旋转抛物面或双曲面,而铝蜂窝芯为平面,具有一定的刚性,且蜂窝的幅宽有限,在反射器应用中蜂窝芯均分瓣,使用泡沫胶拼接,降低蜂窝回弹应力,进而降低反射器成型后的变形,保证了型面精度^[5]。

目前反射器主要从降低蒙皮和模具热胀系数、固化温度等方面提高型面精度,而对通过优化铝蜂窝的拼接安装工艺来提升反射器型面精度的研究较少。本文主要通过改进铝蜂窝的拼接方式、拼接用胶、拼接工艺,以达到提升拼接蜂窝的均匀性、对称性的目的,进而降低反射器热成型中蜂窝夹层的不均匀热应力,提高反射器型面精度。最终利用优化后的蜂窝拼接工艺制备了口径1.8 m碳蒙皮/铝蜂窝夹层反射器,并与常规泡沫胶蜂窝拼接的反射器进行对比分析。

1 蜂窝拼接影响因素分析

传统蜂窝夹层结构使用泡沫胶条拼接,对蜂窝芯拼接面规整状态要求低,相邻的两个蜂窝芯拼块间预留1 mm的间隙,利用泡沫胶固化膨胀将拼接处的间隙填满保证有效连接。泡沫胶的膨胀比2~4,固化后泡沫胶宽度为2~4 mm。工艺方法简单,能满足蜂窝拼接强度,但泡沫胶与铝蜂窝线胀系数不匹配,蜂窝泡沫胶拼接区域与周围区域刚度相差大,增重较多,拼接区域蜂窝芯方向存在突变等。

泡沫胶与蜂窝的线胀系数(泡沫胶 $4.0 \times 10^{-5}/K$,铝合金 $2.6 \times 10^{-5}/K$)相差较大,在反射器热成型后材料因热膨胀不匹配、热变形不协调而产生不均匀热

应力,从而降低了反射器的型面精度。工程实践表明传统泡沫胶拼接方法制备的1.3~2.2 m口径碳纤维蒙皮/铝蜂窝夹层反射器型面精度仅能达到0.08~0.15 mm。

蒙皮和蜂窝刚度比,在一定范围内蜂窝的热变形受到蒙皮刚度抑制作用较明显,当蜂窝刚度增大到一定值时蒙皮的抑制作用不再显著^[3]。泡沫胶固化后模量为1~2 GPa,而铝蜂窝芯面内模量仅0.1~0.5 MPa,泡沫胶拼接区域的刚度远高于周边蜂窝芯。这样蒙皮对拼接区域抑制程度远低于非拼接区域,使蜂窝泡沫胶拼接区域的变形与周围区域明显不同,导致反射器型面变形不均匀,降低了型面精度。若将泡沫胶替换为非泡沫胶,则拼接后胶层固化后宽度仅为0.10~0.15 mm,不足泡沫胶宽度的1/10,对产品型面精度影响会大大降低。

传统方式一般是两瓣或四瓣拼接,蜂窝瓣间使用泡沫胶填隙,这种拼接方式蜂窝的中心条带方向的分布不均匀,直接影响反射器型面精度,且会增加用胶质量(以厚20 mm蜂窝为例:用胶量约24 g/m)。

研究蜂窝拼接工艺从两方面进行:首先是分析选择可用的蜂窝拼接工艺和胶黏剂,主要从拼接次数、胶黏剂种类、用胶量、定型工艺4个方向进行,需满足力学性能、环境适应性、工艺性三方面;其次是制备蜂窝拼接试验件验证蜂窝拼接质量,在此基础上制备高精度反射器,验证改进后蜂窝拼接方式对反射器型面精度的提升。

1.1 蜂窝芯拼接方式选择

反射器外形近似于圆形或圆环形,便于实验可将拼接后的蜂窝芯简化为圆形。单块蜂窝为矩形,条带方向门幅长约1 m,拼接后蜂窝中心条带方向尽可能沿反射器母线方向,以提高拼接后蜂窝条带方向分布均匀性,如图1所示。

正六边形蜂窝格子相邻边呈 120° 角,不同蜂窝中心条带方向应为 120° 或 120° 的补角,因此蜂窝的

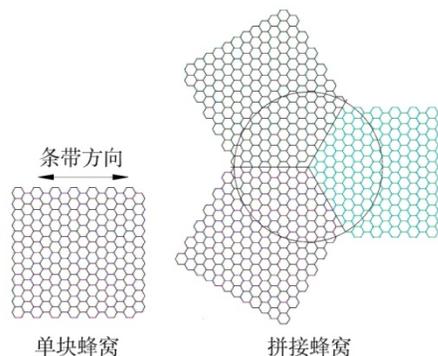


图1 蜂窝芯拼接

Fig. 1 Honeycomb splicing pattern

拼接次数应为3次(相邻角呈120°)或6次(相邻角呈60°)。当拼接次数为2、4、5、7、7+n、……(n为≥1的正整数)时,相邻两块蜂窝芯的拼接处为杂乱状态,难以形成规整的拼接面,具体参见图2。

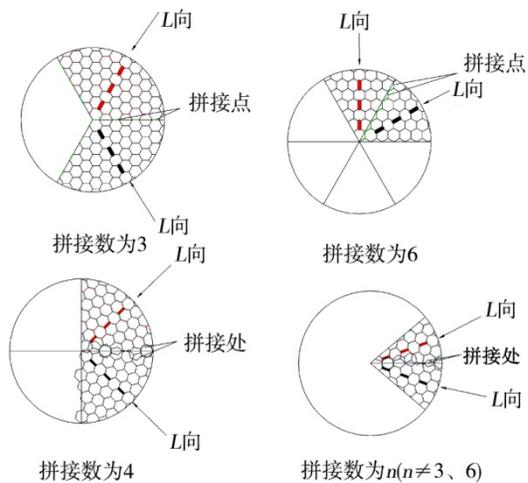


图2 不同拼接次数的拼缝处状态

Fig. 2 The state of patchwork joints with different splicing times

通过上述分析可知蜂窝拼接后可得到规整的蜂窝结构,则拼接次数仅能是3或6。

1.2 胶黏剂的选择

蜂窝拼接胶黏剂的选择有4个要求:(1)使用温度与反射器使用环境相匹配;(2)不低于设计要求的蜂窝芯节点强度;(3)有良好的工艺性;(4)固化后最小胶层厚度≤0.2 mm。不同胶黏剂性能如表1所示。

表1 不同胶黏剂的性能

Tab. 1 Properties of different adhesives

胶黏剂	常温下状态	可操作时间/h	固化温度/°C	使用温度/°C	胶层最小厚度/mm
J-133	液态	1.5	15~35	-60~100	-
J-241	液态	1	15~35	-55~150	-
蜂窝节点胶	液态	2	175	-50~170	-
J-78B	半固态胶膜	72	90	-55~80	0.1
J-47C	半固态胶膜	72	130	-120~130	0.1
J-310A	半固态胶膜	72	130	-55~200	0.15

反射器常见使用环境温度为-50~150℃,可满足使用温度的胶黏剂有J-241、蜂窝节点胶和J-310A。

按图3使用三种胶黏剂分别制作蜂窝拼接试样,蜂窝规格为5 mm×0.03 mm×15 mm的铝蜂窝,按《胶接铝蜂窝芯子节点强度试验方法》GJB130.3—1986

测试得到的结果如表2所示,三种胶黏剂均满足设计要求。

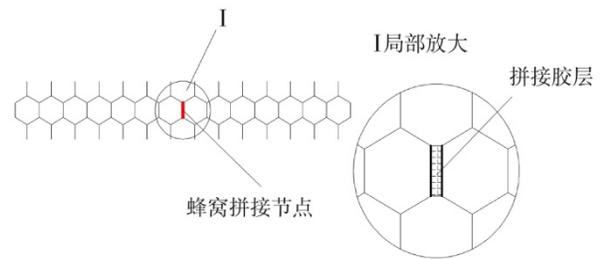


图3 蜂窝芯拼接试样示意图

Fig. 3 Honeycomb splicing specimen

表2 不同胶黏剂的蜂窝拼接节点强度

Tab. 2 Cellular node strength using different adhesives of honeycomb joints

设计要求	J-241	蜂窝节点胶	J-310A
≥1.47	1.76	1.88	1.61

J-241和蜂窝节点胶性状为液态,J-310A为半固态胶膜。液态胶刷在蜂窝芯的胶接面,特定工装在拼接点加压固化。工装施压过程中挤出胶液会堆积在拼接端口,需在凝胶前对其进行清理,否则会形成胶瘤影响蜂窝芯的高度尺寸,严重的可能使蒙皮与蜂窝脱粘。胶膜在工装加压固定时几乎不流动,因而不存在上述问题,J-310A胶膜可优先选作拼接用胶黏剂。以蜂窝高度20 mm计,拼缝长1 m的J-310A用量约4 g,相比泡沫胶拼接方式减重约20 g/m。

1.3 蜂窝拼接工艺方法

胶黏剂种类、拼接形式确定后,拼接工艺将会决定拼接质量和可行性。使用J-310A胶膜将三块蜂窝芯拼接,三种可选方案:(1)如图4蜂窝自加压共固化,将蜂窝芯在拼接处压缩1~2个格子,拼接面上铺贴胶膜,利用蜂窝芯自身弹性加压,与反射器共同加热固化;(2)如图5固定夹加压单独固化,蜂窝芯放置在反射器模具型面上,胶膜加热至40~60℃,在拼接面铺贴胶膜,用固定夹压紧拼接点,在固定夹两侧放置楔形硅胶垫块,真空袋压在硅胶垫块上赋型、加热固化;(3)如图6固定夹预加压共固化,已铺贴胶膜的反射器下蒙皮置于模具上,胶膜加热至40~60℃,在拼接面铺贴胶膜后固定夹夹紧拼接点,蜂窝芯放置在下蒙皮上,待胶膜冷却后撤去固定夹。确认拼接质量修补拼接缺陷,然后盖上上蒙皮,制作真空袋加热固化整个反射器。

方案1操作简单,但蜂窝芯弹力不是完全垂直于拼接面,蜂窝芯的回弹力难以准确控制,且蜂窝芯刚度较低,拼接处的蜂窝格会产生侧向偏移,从而在蜂窝拼接面产生较多缺陷。

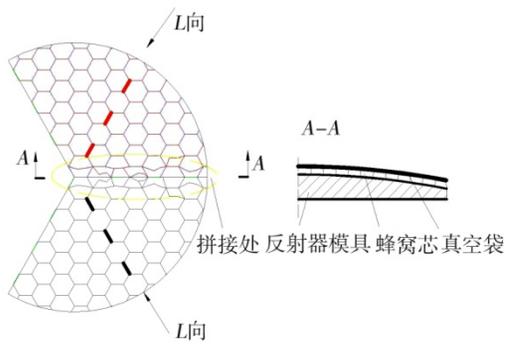


图4 方案1-蜂窝芯拼接定型状态

Fig. 4 Scheme 1—the finished state of honeycomb splicing fixed shape

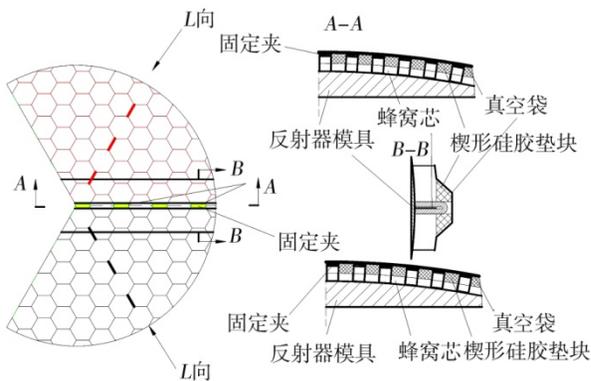


图5 方案2-蜂窝芯拼接定型状态

Fig. 5 Scheme 2—the finished state of honeycomb splicing fixed shape

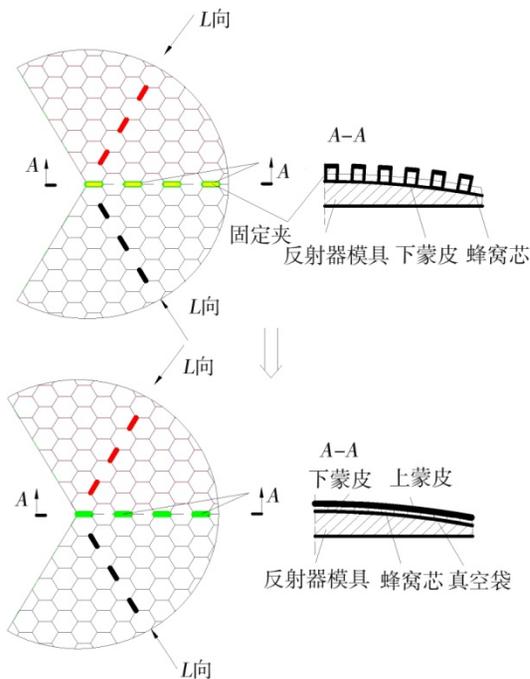


图6 方案3蜂窝芯拼接定型状态

Fig. 6 Scheme 3—the finished state of honeycomb splicing fixed shape

方案2蜂窝芯在反射器成型之前已经固化定型,可以直观的检查拼接质量,可以在使用前修整拼接缺陷。但需根据拼接面提前浇铸或切割楔形硅胶垫

块,因此操作复杂,而且使用该方法制备反射器需两次加热固化,成本较高。

方案3利用蜂窝拼接处胶膜的粘接性及下蒙皮上胶膜对整块蜂窝芯的粘接性来定型,可以直观检查拼接缺陷并修补,反射器生产过程中仅需固化一次,成本较低。

综上所述:

(1)对于正六边形蜂窝芯子,其拼接次数一般为3次或6次,利于蜂窝结构对称,格型完整;

(2)J-310A胶膜可作为蜂窝拼接胶黏剂的首选,其施工方便,固化后厚度尺寸小,大大降低了热膨胀不匹配、刚度突变对型面精度的影响;

(3)固定夹预加压后与反射器共固化(方案3)可以作为目前最优拼接工艺方法,此方法操作简便、成本较低。

2 试验验证

2.1 蜂窝芯拼接工艺参数试验

2.1.1 拼接试样的制备

为验证拼接效果制备4件蜂窝拼接的平板试样,试样大小为300 mm×300 mm、胶黏剂为J-310A胶膜(胶膜单层厚度0.15 mm),试样参数如表3所示。

表3 试验件参数

Tab. 3 Test part parameters

试样	蜂窝芯/mm	胶膜层数	定型方法	固化温度/°C	固化压力/MPa	固化设备
1#	5×0.03×20	1	方案2	130	0.09	热压罐
2#	5×0.03×20	2	方案2	130	0.09	热压罐
3#	5×0.03×20	1	方案3	130	0.09	热压罐
4#	5×0.03×20	2	方案3	130	0.09	热压罐

2.1.2 性能测试

按图3样制备蜂窝拼接试样。目视检查胶接质量,按《胶接铝蜂窝芯子节点强度试验方法》GJB130.3—1986测试节点强度,结果见表4。

表4 试样测试结果

Tab. 4 Sample test results

试样	拼接缺陷	节点强度/kN·m ⁻¹	破坏形式
1#	无	1.65	铝箔撕裂
2#	无	1.74	铝箔撕裂
3#	无	1.58	铝箔撕裂
4#	无	1.63	铝箔撕裂

结果表明4种试样在拼接节点处均未出现胶接缺陷,节点强度最高的是2#,最低是3#,且1#、2#均比3#、4#高,其原因是1#、2#蜂窝固化时有固定夹约束,节点处铝箔滑移小,胶接面大。但4种试样节点强度均

大于设计要求值,且破坏形式均为铝箔撕裂,均能满足节点强度 ≥ 1.47 kN/m的要求。

2.1.3 结果与讨论

实验结果表明使用1~2胶膜层,蜂窝定型方案2和3均能满足蜂窝芯拼接要求。考虑生产成本和工艺可行性,定型方案3可作为拼接常用工艺方法,胶膜厚度优选1层。

2.2 曲面蜂窝芯拼接工艺验证

2.2.1 曲面蜂窝芯拼接试样制备

为进一步验证曲面拼接效果,在反射器模具上制备1件曲面蜂窝芯拼接试样。为便于观察固化定型后的蜂窝芯拼接质量,蜂窝芯与上蒙皮之间未铺贴胶膜,实物见图7,拼接参数见表5。

蜂窝拼接试样固化后实物见图8,实验结果显示拼接试样无明显拼接缺陷、蜂窝格子规整、蜂窝无明显阶差、力学性能满足设计要求。



图7 反射面上蜂窝芯拼接试样

Fig. 7 Honeycomb splicing specimen on reflective surface

表6 蜂窝芯拼接反射面试样参数

Tab. 6 Test part parameters of honeycomb splicing reflector specimen

状态	铝蜂窝芯/mm	蒙皮厚度/mm	拼接胶厚/mm	拼接次数	固化温度/°C	固化压力/kPa	固化设备	拼接胶量/g	胶接质量	RMS/ μm
改进后	5×0.03×20	0.5	0.15	3	130	90	热压罐	10	无脱粘	53
改进前	5×0.03×20	0.5	1	4	130	90	热压罐	86	无脱粘	78

3 结论

(1)正六边形蜂窝芯子拼接次数一般为3次或6次,利于拼接后蜂窝结构对称,格型规整性,降低面内刚度分布不均性,利于提高反射器型面精度。

(2)J-310A胶膜可作为高精度反射器的蜂窝拼接胶黏剂的首选,因其施工方便,固化后厚度尺寸小,大大降低了不同材料的膨胀不匹配和刚度突变的影响,利于提高反射器型面精度。

(3)固定夹预加压后再与反射器共固化可以作为目前最优拼接工艺方法,此方法操作简便、成本较低。

(4)采用改进后的蜂窝拼接工艺制备的口径1.8 m反射器,其型面精度RMS=53 μm ,相比传统的提高了25 μm ,且能满足设计要求。

实验结果显示蜂窝合理的拼接方法可以有效避

表5 反射面上蜂窝芯拼接试样参数

Tab. 5 Test part parameters of honeycomb splicing specimen on reflective surface

蜂窝芯/mm	碳蒙皮厚度/mm	胶膜厚度/mm	固化温度/°C	固化压力/kPa	固化设备
5×0.03×20	0.5	0.15	130	90	热压罐



图8 固化后的反射面上蜂窝芯拼接

Fig. 8 Solidified honeycomb splicing on reflective surface

2.2.2 实际应用验证

为验证改进后的拼接工艺能有效提高反射器型面精度,分别用改进后工艺方法和传统蜂窝拼接工艺方法各制备一件1.8 m口径的反射器,要求初始型面精度RMS ≤ 0.07 mm,胶接区域无脱粘。反射器试样参数如表6所示,固化后对反射器进行无损探伤,使用影像测量方法检测反射面型面精度。结果显示反射器无脱粘缺陷,初始型面精度RMS=53 μm ,优于设计值70 μm ,采用改进后的蜂窝拼接工艺方法相比改进前的反射器型面精度提高了25 μm ,用胶量减少了76 g。

免泡沫胶与蜂窝的膨胀不匹配的影响,减小拼接处胶黏剂与蜂窝刚度突变的影响,提高蜂窝结构对称性,大幅提高反射器型面精度。采用此工艺方法拼接蜂窝同样可以有效降低用胶量、减轻产品结构质量。

参考文献

- [1] 赦辽辉. 高精度碳纤维复合材料抛物面天线制造技术[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(7): 16-18.
- [2] 夏文干, 杨洁. 先进复合材料天线反射器精度的国内外情况[J]. 电子机械工程, 2001, 17(3): 53-55.
- [3] 何佳欢, 江文剑, 王峰夏. 航天器天线材料选用及工艺控制方案[C]. 2017年全国天线年会(下册): 1418-1421.
- [4] 周涛. 星载蜂窝夹层结构固面天线反射器的热变形[J]. 复合材料学报, 201, 35(8): 2065-2073.
- [5] 沃西源, 房海军. 碳/环氧复合材料C波段天线反射面研制[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(7): 1-5.

PBO纤维复丝制备与可靠性分析

包艳玲 刘爱华 张承双 王百亚 常雪梅

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

文 摘 通过PBO纤维复丝浸胶树脂配方研制与设计试样规格等方法,进行了PBO纤维复丝制备与可靠性研究。采用扫描电子显微镜(SEM)表征PBO表面形貌;利用X射线光电子能谱表征纤维表面与树脂配方化学特征;通过差示扫描量热法(DSC)对树脂配方进行固化动力学分析;利用动态热机械分析(DMA)对树脂配方热稳定性进行了表征;通过浇铸体力学性能分析树脂配方机械性能;通过PBO纤维复丝拉伸性能进行可靠性分析。结果表明:研制的FS-J树脂配方与PBO纤维匹配性高,浸润均匀,存储适用期长,端头补强牢固,制样周期短,复丝拉伸强度、弹性模量和延伸率数据平稳,波动性低,拉伸强度离散率<3%,测试可靠性高,可保证高质量、高效率、高稳定性的进行PBO纤维力学性能评价。

关键词 PBO纤维,复丝,浸胶,补强,拉伸

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.014

Manufacture and Reliability Analysis of Impregnated Poly-p-phenylenebenzobisthiazole Multifilament

BAO Yanling LIU Aihua ZHANG Chengshuang WANG Baiya CHANG Xuemei

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract Impregnated poly-p-phenylenebenzobisthiazole (PBO) multifilament was manufactured by soaking resin preparation and sample design. Chemical properties of PBO fiber and soaking resin were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Differential scanning calorimeter (DSC) was used to analyze curing reaction and kinetics of soaking resin. Dynamic mechanical analysis (DMA) was chosen to characterize resin thermostability. PBO surface and multifilament fracture were observed by scanning electron microscopy (SEM). In addition, casting analysis was used to characterize mechanical properties of soaking resin, and the reliability of multifilament was also indicated by tensile analysis. The results show that the soaking resin is a high matching recipe with uniform infiltration and long storage life for PBO multifilament, which has firm tip reinforcement and short preparation period. The tensile data of multifilament has low volatility, and strength dispersion is under 3%. This would not only improve the reliability and stability of mechanical test, but also increase the efficiency of sample preparation.

Key words PBO fiber, Impregnated multifilament, Soaking, Strengthen, Tensile strength

0 引言

PBO(聚对苯撑苯并双噁唑)纤维是由美国道化学公司与日本东洋纺公司合作开发的高性能有机纤维。PBO纤维拉伸强度可达5.8 GPa,模量可达270 GPa,是目前比强度和比模量最高的有机纤维增强材料^[1-3],在火箭发动机壳体、宇航探测、战车装甲防护等航天、航空以及兵器装备等军用高技术领域有着

广阔的应用前景^[4-7]。近年来,为了赶超世界先进水平,缩短与世界上发达国家的差距,在军用关键原材料国产化的背景下,国内已陆续开展国产PBO纤维研制及其应用研究^[8-9]。

经过多年的技术攻关,纤维研制工作虽已取得较大进展,但由于工程化应用程度不高,在PBO复丝制备与测试技术方面的研究仍然较少,国内还没有

收稿日期:2019-03-05

基金项目:国防科工局军品配套科研项目(JPPT-125-GJGG-31)

第一作者简介:包艳玲,1987年出生,博士,高级工程师,主要从事纤维增强复合材料研究工作。E-mail:baojoya@qq.com

已立标的PBO纤维专用复丝制备及性能测试标准,故目前PBO纤维复丝基本参照芳纶复丝浸胶法(GJB 348—87)进行制样及测试。

由于PBO分子取向结构规则有序,纤维表面非常光滑,且分子链上的极性杂原子绝大部分包裹在纤维内部,纤维表面极性也很小,这使纤维不易与树脂浸润,导致纤维与树脂基体结合的界面性能差,界面剪切强度低,不能较好地进行力的传递^[10]。前期研究结果表明,PBO与芳纶虽都属于有机纤维,但由于纤维本征表面性能的差异,芳纶复丝浸胶法并不适用于PBO复丝制样,该方法制备的复丝端头补强效果差,测试时拔脱概率高,导致测试结果较差、离散系数偏高,所得数据并不能反映PBO纤维的真实力学性能。此外,该方法制备周期长,制样效率较低,不适用于未来大批量PBO纤维的质量评价及应用。因此,制定PBO纤维专用的复丝制备与测试方法具有很高的迫切性与必要性。

本文通过PBO纤维复丝浸胶树脂配方研制与设计试样规格等方法,进行PBO纤维复丝制备与可靠性研究,拟在改善复丝制备与测试稳定性的同时提高复丝制样效率。

1 实验

1.1 主要材料与仪器

PBO纤维,中蓝晨光化工研究院有限公司提供(HM型),基础参数如表1所示;FS-J环氧配方、FS-B环氧配方,自主研发;树脂基体由中国蓝星化工新材料有限公司无锡树脂厂提供。

表1 PBO纤维基础参数
Tab. 1 Basic parameters of PBO fiber

直径/ μm	线密度/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$	体密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	吸水率/ %
13~14	0.11	1.54	0.97

1.2 试样制备与分析

使用FS-J环氧配方胶液浸润PBO纤维,带张力中温固化2h成型,得到PBO纤维浸胶丝;使用FS-B环氧配方胶液加压粘接PBO浸胶丝与端头补强片,室温固化成型,得到PBO纤维复丝试样。补强片有效面积 600mm^2 ,两端补强片间复丝有效拉伸长度 200mm 。

使用扫描电子显微镜(JSM-6460LV,日本JEOL公司)表征PBO表面形貌。PBO表面化学特征通过X射线光电子能谱(K-Alpha,美国热电公司)进行分析。采用差示扫描量热仪(DSC7,美国PE公司)对树脂配方进行固化动力学分析并制定固化参数;采用旋转式流变仪(MCR302,奥地利AP公司)测定树脂

黏度;采用动态力学谱仪(Q800,美国TA公司)测定浇铸体玻璃化转变温度(T_g)并进行耐热性分析;树脂浇铸体的力学性能(拉伸、弯曲、压缩)选用电子万能材料试验机(4045,英国INSTRON公司),参照《树脂浇铸体性能试验方法》(GB/T 2567—2008)测试。选用电子万能材料试验机进行复丝拉伸性能测试。复丝表面形貌与破坏形貌选用扫描电子显微镜表征。

2 结果与讨论

2.1 PBO纤维与浸润胶液表面化学匹配性分析

PBO纤维的表面形貌如图1所示。可看出,PBO纤维表面极为光滑,无沟壑,故浸胶后无法通过纤维与树脂的物理钉锚作用提高界面强度。因此,只能通过研究PBO的表面化学特性,研制与PBO纤维化学匹配性较高的浸胶树脂配方,从而提高纤维对配方胶液的浸润性。

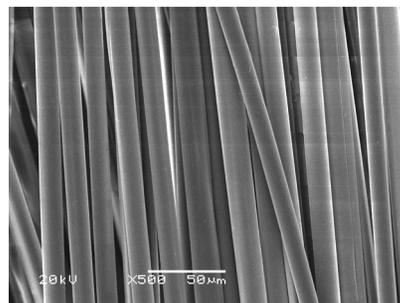


图1 PBO纤维SEM表面形貌

Fig. 1 SEM morphology of PBO fiber

PBO纤维表面的X射线光电子能谱(XPS)全谱扫描与C1s分谱拟合分析如图2所示。全谱扫描用于分析PBO纤维表面元素种类与含量,C1s分谱拟合用于分析PBO纤维表面官能团种类与含量。C1s分峰处理时选择代表—CH—和—C—C—的结构峰(283 eV)作基准,再依次拟合曲线,得到代表—C—OH—和—C—O—C—的结构峰(285 eV),以及代表—O—C=O和—COOH的结构峰(288 eV)。分析结果如表2所示。

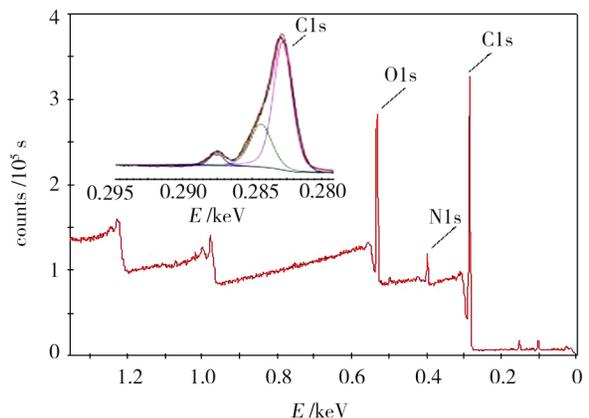


图2 PBO纤维XPS全谱与C1s分谱

Fig. 2 XPS full spectrum and C1s spectra of PBO fiber

表2 PBO表面元素与官能团含量

Tab. 2 Content of elements and functional groups on PBO fiber surface

全谱分析	C/%	O/%	N/%
	74.42	17.74	4.57
C1s分谱拟合	—CH—	—C—OH—	—O—C=O
	—C—C—/%	—C—O—C—/%	—COOH/%
	68.65	26.45	4.90

根据X射线光电子能谱所得的PBO表面化学状态,研制了FS-J环氧配方胶液用于浸润PBO纤维。设计选用的树脂配方体系为环氧树脂与芳香胺类固化剂,环氧树脂主成分为TDE-85环氧和E51环氧。

FS-J环氧配方的XPS全谱和C1s分谱如图3所示,其中C1s分峰拟合处理方法与图2相同,得到的胶液化学分析数据如表3所示。对比表2和表3数据,XPS全谱分析得到的PBO纤维表面与FS-J环氧配方O元素含量分别为17.74%和17.87%,N元素含量分别为4.57%和3.39%;C1s分谱计算得到的PBO纤维表面与FS-J环氧配方的官能团种类相同,且含量较为接近。以上数据表明,FS-J环氧配方化学组成与PBO纤维表面化学状态基本匹配。

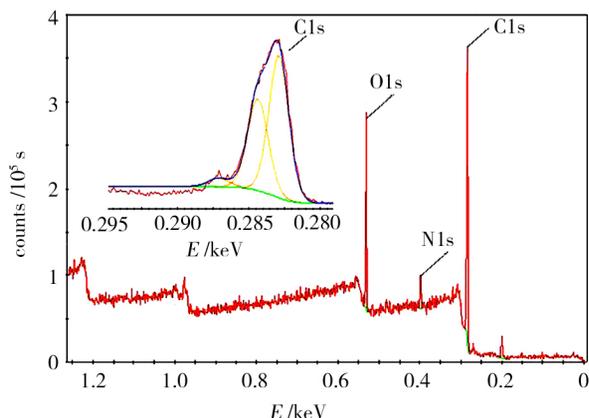


图3 FS-J环氧配方XPS全谱与C1s分谱

Fig. 3 XPS full spectrum and C1s spectra in FS-J resin

表3 FS-J环氧配方元素与官能团含量

Tab. 3 Elements and functional groups content in FS-J resin

全谱分析	C/%	O/%	N/%
	76.07	17.87	3.39
C1s分谱拟合	—CH—	—C—OH—	—O—C=O
	—C—C—/%	—C—O—C—/%	—COOH/%
	62.03	35.89	2.08

2.2 浸胶树脂固化动力学分析

热分析是研究环氧树脂固化动力学的有力手段,DSC是极少数可以观察完整固化过程的测试方法之一。为观察完整固化过程并初步确定固化制

度,对PBO纤维浸润胶液,即FS-J环氧配方体系进行固化反应动力学分析,可以初步确定体系的固化条件,有助于优化固化工艺参数。DSC扫描温度区间25~300℃,N₂气氛保护。试样的等速升温DSC曲线如图4所示,得到不同升温速率下树脂体系的固化起始、峰顶和终止温度,采用外推法^[11],计算升温速率为0时的等温固化温度。由于树脂的固化反应一般是在恒温条件下进行的,而热分析通常采用的是等速升温法,对树脂体系采用不同的升温速率,DSC曲线的峰值温度有明显的差异。为了消除这种影响,进一步应用外推法求升温速率为0时的峰值温度,从而得到体系的凝胶温度、固化温度和后固化温度分别为86.2℃、133.8℃和186.1℃。由此可确定适用于该树脂体系的工艺固化方式为中温固化。

对于环氧树脂体系,固化动力学研究是初步确定FS-J环氧体系固化工艺的有效手段,而动力学研究涉及FS-J环氧体系的表观活化能及其反应级数。表观活化能是决定FS-J环氧配方体系固化反应能否进行的能量参数,而通过反应级数可以预测该固化反应的反应机理。树脂的固化反应是否能够进行是由固化反应的表观活化能来决定,而FS-J环氧体系表观活化能的大小直观地反映固化反应的难易程度。对于未来大批量PBO复丝的制备,需要浸胶树脂的适用期尽可能长,要求FS-J环氧体系活化能不应太低。因此,对FS-J环氧配方体系进行了固化反应表观动力学分析。根据Kissinger方法公式(1),Ozawa方法公式(2)和Crane方法公式(3)计算出树脂体系固化反应的表观活化能和反应级数。

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{E}{R} \quad (1)$$

$$\frac{d\ln\Phi}{d(1/T_p)} = -1.0518 \frac{E}{R} \quad (2)$$

$$\frac{d\ln\Phi}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} - 2T_p \quad (3)$$

式中, E 为表观活化能; R 为气体常数。求得FS-J环氧配方体系反应的活化能为66.2 kJ/mol,反应级数为0.953,接近一级反应。仍具有较低的黏度值(1.7 Pa·s)。

为了验证FS-J环氧配方体系的工艺可操作性,将该体系室温存储48 h,测其黏度值为1.7 Pa·s,说明FS-J环氧配方体系的工艺窗口较宽,且胶液黏度适中,具备PBO纤维浸胶的可操作性。

以上结果表明,FS-J环氧配方体系从86.2℃开始发生固化反应,树脂体系的凝胶温度与固化温度之间相差47.6℃,说明树脂体系的固化反应范围较宽。此外,该体系固化反应接近一级反应,反应活性

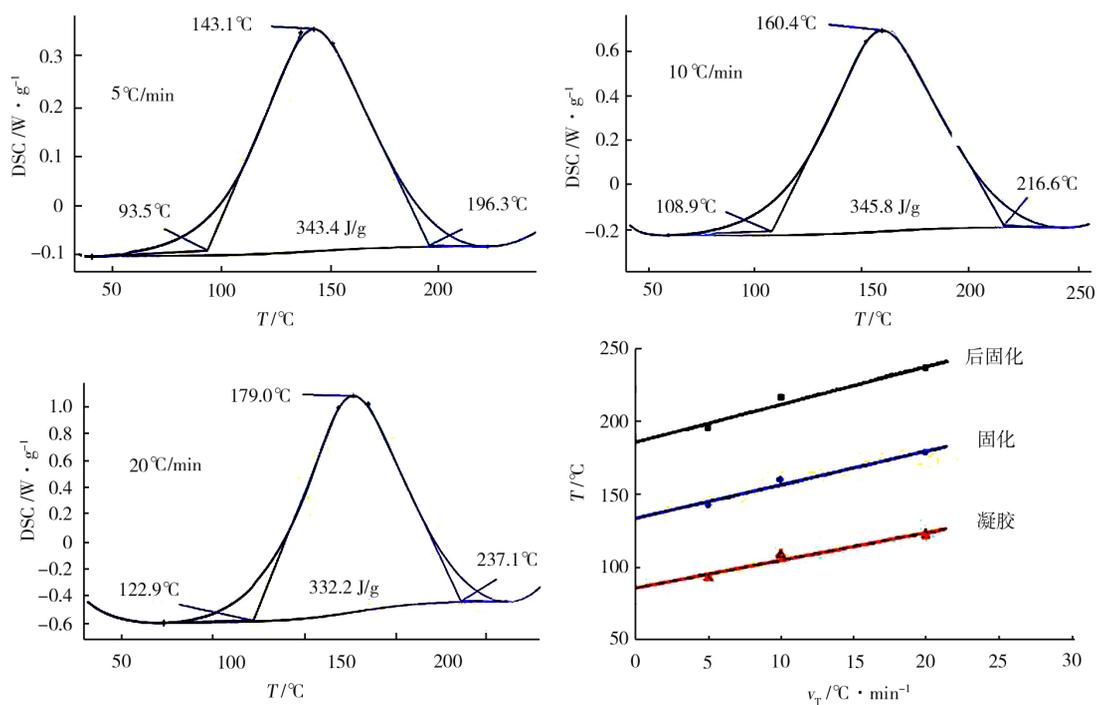


图4 FS-J环氧配方体系DSC分析图

Fig. 4 DSC curves of FS-J resin

适中,固化反应时放热较为平缓,具有较长的储存适用期,满足大批量PBO复丝制备的工艺条件。

2.3 浸胶树脂力学性能与动态热机械分析

依据浸胶树脂的固化动力学分析结果,设计了适用于FS-J环氧配方的中温固化工艺。将FS-J环氧配方中各组分均匀混合,浇铸到事先预热至90 °C的模具中,按照一定的升温工艺,进行2 h中温固化,

并自然冷却至室温,脱模后打磨至规定尺寸,得到用于力学性能测试(GB/T 2567—2008)的标准试样,测试得到的力学性能数据如表4所示。数据表明,FS-J配方的强度与模量较低,延伸率适中,各项力学性能远低于PBO纤维的理论值。因此,FS-J环氧配方作为PBO浸胶树脂,仅起到纤维间的粘接作用,不会干扰PBO复丝的性能测试结果。

表4 FS-J环氧配方浇铸体力学性能
Tab. 4 Mechanical property of FS-J resin

项目	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	延伸率 /%	压缩强度 /MPa	压缩模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
X	78.7	3.21	4.1	137	2.72	142	3.52
C _v /%	2.5	3.3	5.0	4.8	4.6	3.9	4.5

此外,动态热机械分析技术可用来分析FS-J环氧配方在动态载荷下的力学性能,进而研究评价高聚物及其复合材料的性能。表征聚合物耐热性能的常用方法是测试其 T_g ,可用DMA来表征材料的 T_g 。DMA曲线可在宽阔温度范围内测量模量与阻尼的变化,能够快速方便地反映出FS-J环氧配方在变化载荷下的耐热性。FS-J环氧配方的DMA曲线如图5所示。试样尺寸为35 mm×12 mm×2 mm,试验温度25~300 °C,升温速率3 °C/min,频率1 Hz, N₂气氛保护。

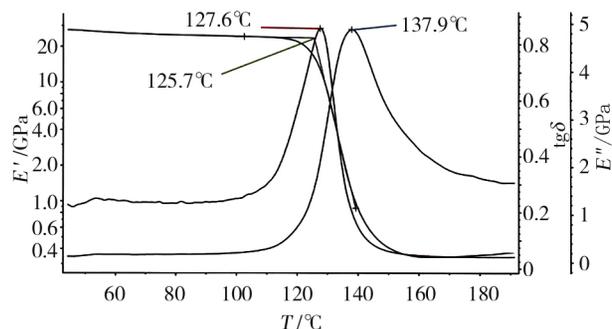


图5 FS-J环氧配方体系DMA曲线

Fig. 5 DMA curves of FS-J resin

$\text{tg}\delta$ 、 E' 和 E'' 分别反映FS-J环氧配方中聚合物的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019年 第5期

相转变、材料刚性与聚合物分子链的微观运动,其中 $\text{tg}\delta$ 峰值对应的温度为 T_g 。曲线中 $E-T$ (模量-温度)谱图中的拐点或 $\text{tg}\delta-T$ (损耗因子-温度)曲线图中的峰值点可认为是材料使用的最高温度,超过最高温度其性能不稳定,波动大。超过拐点温度,FS-J环氧配方的性能将迅速下降,无法起到PBO纤维间的正常粘接作用,因此FS-J环氧配方只能在拐点温度以下使用。从图中可看出,FS-J环氧配方具有较高的 T_g (137.9℃),完全满足PBO复丝性能测试时的环境要求。

2.4 PBO复丝制备与力学性能分析

为了进一步验证与分析FS-J环氧配方与PBO纤维的兼容程度,使用FS-J配方对PBO纤维进行了浸胶处理和中温2h快速固化。单根PBO浸胶丝共包含520根PBO纤维,固化后浸胶丝的宏观与微观形貌如图6所示。可看出,PBO浸胶丝呈规则圆柱状,直径约500 μm ;浸胶丝表面光滑,胶液浸润均匀,无流胶现象;PBO纤维全部被胶液覆盖,浸胶丝微观表面未发现裸露的PBO纤维单丝。以上结果表明,FS-J配方胶液对PBO纤维有较为优异的浸润性。

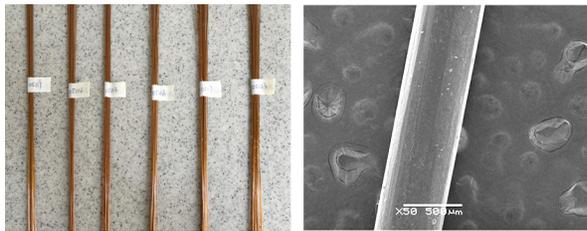


图6 PBO浸胶丝宏观与微观形貌图

Fig. 6 Macroscopic and microscopic morphology of soaked PBO fiber

综合PBO纤维和FS-J环氧配方的XPS分析数据与PBO浸胶丝表面形貌分析结果可知,FS-J环氧配方具有较好的化学匹配性与浸润性,且固化时间短,是适用于PBO浸胶丝的制备的树脂配方。

3 试验验证

针对PBO浸胶丝特性,选用了FS-B环氧配方胶液进行PBO浸胶丝端头粘接补强,该胶液可室温固化,固化后制成的PBO复丝如图7所示。为了表征所制备PBO复丝试样用于PBO纤维强度测试的可靠性,进行了7批PBO复丝力学性能试验,其中单批包含9个子样。拉伸试验过程中复丝断裂正常,补强片无拔脱现象发生,表明FS-B环氧配方胶液与PBO浸胶丝及补强片之间的粘接性能优异,匹配性较高,是适用于PBO复丝端头补强的配方胶液。

PBO复丝拉伸断裂微观形貌如图8所示,可看出复丝中PBO纤维断裂较为整齐,表明在复丝拉伸时纤维受力均匀,失效同步性高,用于表征的拉伸性能

数据可靠。拉伸试验得到的复丝拉伸强度、拉伸模量、延伸率与强度离散数据如表5所示。数据表明,PBO复丝的拉伸强度、拉伸模量与延伸率均值分别为5981.43 MPa、243.71 GPa和2.89%,符合PBO纤维的理论拉伸水平。PBO复丝拉伸强度的批次内与批次间离散率均控制在3%以内,进一步说明了本复丝制样方法科学有效,测试数据稳定性高,是适用于PBO纤维力学性能表征的较为优异的复丝制备方法。



图7 PBO复丝宏观形貌

Fig. 7 Macroscopic morphology of impregnated PBO multifilament

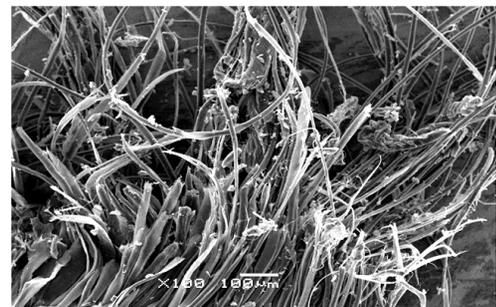


图8 PBO复丝断裂微观形貌

Fig. 8 Fracture morphology of PBO multifilament

表5 PBO复丝多批次拉伸数据分析

Tab. 5 Tensile test data of impregnated PBO multifilament

批次	强度/MPa	批次内 C_v /%	模量/GPa	延伸率/%
1	5740.00	2.90	241.00	2.70
2	5740.00	2.80	240.00	2.70
3	6090.00	1.90	242.00	2.90
4	6110.00	1.00	249.00	2.90
5	6160.00	1.60	245.00	3.10
6	6070.00	2.10	246.00	3.00
7	5960.00	2.40	243.00	2.90
X	5981.43	-	243.71	2.89
批次间 C_v /%	2.94	-	-	-

4 结论

(1)FS-J环氧配方与PBO纤维具有较好的化学
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019年 第5期

匹配性与浸润性,PBO纤维表面与FS-J环氧配方的官能团种类基本相同,含量较为接近。

(2)FS-J环氧配方体系的固化反应范围较宽,接近一级反应,反应活性适中,固化反应时放热较为平缓,具有较长的储存适用期,满足大批量PBO复丝制备的工艺条件。

(3)FS-J环氧配方的强度与模量较低,延伸率适中,玻璃化转变温度较高,力学性能与热稳定性满足PBO复丝性能测试时的环境要求。

(4)本复丝制样方法科学有效,测试数据稳定性高,是适用于PBO纤维力学性能表征的较为优异的复丝制备方法,复丝拉伸测试强度离散率控制在3%以内,可保证高质量、高效率、高稳定性的进行PBO纤维性能评价。

参考文献

[1] LUO L B, HONG D, ZHANG L J, et al. Surface modification of PBO fibers by direct fluorination and corresponding chemical reaction mechanism [J]. Composites Science and Technology, 2018, 165: 106-114.

[2] JIANG J, WANG S X, ZHANG S H, et al. Nano titanium dioxide/PAoQ-coated polybenzoxazole fibers for enhancing anti-ultraviolet performance [J]. Textile Research Journal, 2018, 88: 2267-2275.

[3] 张承双,崔霞,李翠云,等. PBO/T700层间混杂复合材料弯曲及压缩性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(11): 34-37.

[4] OMBRES L. Structural performances of reinforced concrete beams strengthened in shear with a cement based fiber composite material [J]. Composite Structures, 2015, 122: 316-329.

[5] HU C, WANG F, YANG H Y, et al. Preparation and characterization of poly p-phenylene-2,6-benzobisoxazole fibre-reinforced resin matrix composite for endodontic post material: A preliminary study [J]. Journal of Dentistry, 2014, 42: 1560-1568.

[6] CHAE H G, KUMAR S. Rigid-rod polymeric fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100: 791-802.

[7] 张承双,崔霞,李翠云,等. PBO-C/E复合材料的界面及压力容器性能[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(2): 29-32.

[8] 郭玲,赵亮,胡娟,等. 国产PBO纤维研究现状及发展趋势[J]. 高科技纤维与应用, 2014(2): 11-15.

[9] 李文彬,李欣欣,张先梅,等. 国产高性能PBO纤维的常温等离子表面改性[J]. 固体火箭技术, 2013(5): 687-691.

[10] 陈平,张承双,王静,等. PBO纤维及其表面改性技术的研究进展[J]. 纤维复合材料, 2006(4): 50-54.

[11] 乌云其其格. 一种高温固化环氧树脂性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(5): 46-49.

C/SiC 复合材料螺钉拉伸强度分布模型

袁建宇 逢锦程 王影 谢国君 卢克非

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 C/SiC 复合材料螺钉是在高超声速飞行器上应用越来越广泛的一类重要紧固件,但其拉伸性能存在较大散差,分布规律尚不明确,给材料选用和结构设计带来了很大困难。本文采用电子万能试验机对 M8、M10、M12 三种规格的平头 C/SiC 复合材料螺钉进行力学性能试验,并分析了拉伸强度的分布规律。在此基础上应用双参数 Weibull 模型对统计数据进行拟合,并对拟合结果进行了柯尔莫哥洛夫检验。结果表明:C/SiC 复合材料螺钉的拉伸性能分布满足双参数 Weibull 模型,其特征强度 β 为 212 MPa,形状参数 α 为 9.45,可以据此进行复合材料许用强度设计。

关键词 C/SiC 复合材料,螺钉,拉伸强度,Weibull 模型,柯尔莫哥洛夫检验

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.015

Tensile Strength Distribution Model of C/SiC Composite Material Bolts

YUAN Jianyu PANG Jincheng WANG Ying XIE Guojun LU Kefei

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

Abstract C/SiC composite material bolt was a kind of important fastener that applied in hypersonic vehicles widely. However, the mechanical properties of this material had a relatively large amount of scatter while the distribution pattern still remained in blurry, resulting in significant difficulty in material selection and structure design. In this paper, tensile strength testing experiments were conducted using three kinds of C/SiC composite material bolts (M8, M10, M12) on an electronic-controlled universal testing machine. The probability distribution pattern of tensile strength was obtained. The two-parameter Weibull distribution model was fitted based on the statistical data, and the Kolmogorov-Smirnov test was conducted. The results indicate that the tensile strength distribution of C/SiC composite material bolts accords with the Weibull distribution model, with a characteristic strength β 212 MPa and a shape parameter α 9.45. Moreover, the allowable strength design can be realized based on the present Weibull distribution.

Key words C/SiC composite material, Bolts, Tensile strength, Weibull distribution model, Kolmogorov-Smirnov test

0 引言

C/SiC 复合材料即使在高温下,也能保证较高的比强度、良好的断裂韧性以及优异的抗疲劳和蠕变能力,因此成为高超声速飞行器上应用的主要热结构材料^[1-3]。由于航天飞行器形状复杂,一般采用多块复合材料拼接的方式进行飞行器热结构的制备,需要采用相容性好、热结构强度高的 C/SiC 复合材料螺钉来对热结构材料进行固定和连接,但该材料具有结构非均质性,因此其力学性能具有方向各向异性、尺度不均匀性以及几何与材料非线性等特点^[4]。此外,在材料内部还存在基体裂纹、纤维脱粘和断开、层间开裂等各种缺陷和损伤^[5],且这些损伤通常是随机分布的,因此 C/SiC 复合材料的强度也存在着

分散性。C/SiC 复合材料的裂纹从萌生到扩展受控于多种因素,其中,材料的原始缺陷的影响不可忽略、复杂的制备工艺更加剧了材料在不同尺度上性能分散性,因此概率统计意义上的表征具备了合理性。基于此,研究者给出了大量的基于概率统计的复合材料强度理论模型,并以此为基础,推算和预测复合材料的强度,保证结构安全可靠。LARA-CURZIO^[6]针对纤维增强陶瓷基复合材料提出了一个考虑温度作用的时间-损伤模型,并以 CG-Nicalon™/SiC 复合材料为例检验了模型的可靠性。杨程鹏等人^[7]基于纤维损伤机理,建立了一个细观力学分析模型,对 C/SiC 复合材料无应力氧化残余强度进行模拟计算,分析了纤维氧化缺口对纤维断裂概率的影响。

收稿日期:2018-12-20

第一作者简介:袁建宇,1988 年出生,博士,主要从事复合材料的失效分析工作。E-mail:yuanjianyu-2006@163.com

NADARAJAH 等人^[8]针对脆性和塑性基体的复合材料分别总结了20余种强度分布模型,并对每种强度模型的适用场合进行了讨论。

尽管上述研究已经针对不同体系的复合材料给出了相应的强度分布模型,但是针对陶瓷基复合材料紧固件的强度却尚未涉及。为此本文研究采用 PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料螺钉的力学性能,试图找到不同规格螺钉的拉伸强度的分布规律,并建立定量强度分布模型,从而为复合材料许用值的计算提供依据。

1 试验

1.1 试验材料

C/SiC 复合材料螺钉采用目前热结构材料广泛使用的 PIP 工艺^[9]制备。其中,碳纤维预制体采用 xy 向编织、 z 向穿刺,随后与 SiC 先驱体,经反复高温浸渍裂解制备而成。制备的材料密度约为 1.8 g/cm^3 ,纤维体积分数约为 50%;在所有纤维中, z 向纤维约占 15%, xy 向纤维占比相同,共约占 85%。

制备了 M8、M10、M12 三种规格的螺钉,螺钉长度为 62 mm,光杆段长 38 mm,螺纹段长 14 mm。螺牙参照 GB/T 197—2003 标准,M8、M10、M12 三种螺钉的螺距 P 分别为 1.25 mm、1.50 mm 以及 1.75 mm。

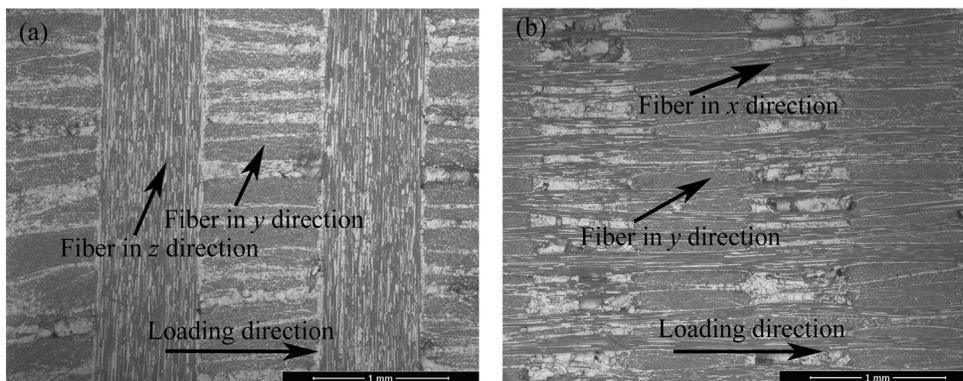


图2 C/SiC 复合材料螺钉编织结构

Fig. 2 Structural configuration of C/SiC composite material bolts

2 结果及讨论

2.1 断口形貌

三种规格螺钉的断裂位置均位于自螺帽一侧计第一道螺纹处,断口形貌见图3。从图3(a)中可以看到,C/SiC 复合材料断口较为粗糙、且凹凸不平,可见有规律的编织结构。其中,断面上 z 向纤维约占所有纤维的 30%,远大于材料中的 z 向纤维体积分数(15%)。从图3(b)中可以看到, x 向纤维断口整齐,纤维拔出长度较小,呈机械断裂特征; y 向纤维附近可见较多呈脆性断裂特征的大块基体;而 z 向纤维较为整齐,可见纤维表面的沟槽或纤维沟槽在基体上的印痕。图3(c)显示了一束 x 向纤维的放大形貌, x

采用 118 胶粘结螺钉与螺母,并在室温下固化 24 h。试验中所用的螺钉及螺母宏观形貌见图1。

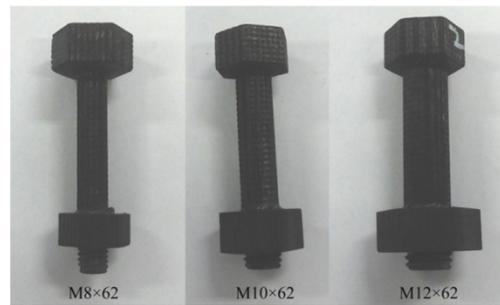


图1 C/SiC 复合材料螺钉外形

Fig. 1 Macro morphology of C/SiC composite material bolts

1.2 试验参数

拉伸试验在 SANS 型电子万能试验机上进行,载荷方向为螺钉轴向(x 向),加载速率为 1 mm/min ,试验温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 Quanta FEG 650 场发射扫描电镜试样进行微观观察,采用背散射图像对螺钉金相试样进行观察,加速电压为 20 kV。图2显示了螺钉轴向不同磨制深度的金相组织。可以看到,加载方向与 x 向平行,而 y 向与 z 向均与加载方向垂直。在加载方向上, z 向纤维所占比例较小,除基体外,主要由 x 向的纤维以及 y 向界面承受载荷。

向纤维与加载方向平行;图3(d)显示了基体的放大形貌,基体材料中存在大量的微裂纹缺陷。

根据上述观察结果可知, z 向材料的失效模式以界面脱粘为主,而 xy 向材料的失效模式以纤维断裂和基体开裂为主。为了达到纤维增韧的目的,复合材料的界面性能应满足界面脱粘能 Γ_i 与纤维断裂能 Γ_f 之比: $\Gamma_i/\Gamma_f \leq 1/4$ ^[10-11]。此时, z 向纤维的界面强度较弱,相当于材料缺陷,因此断裂过程中裂纹容易在 z 向纤维起源、扩展。当裂纹扩展至 xy 向纤维之后,继续在 y 向纤维界面扩展,最终在 x 向纤维和基体位置发生断裂。值得注意的是,除 z 向纤维界面外,材料中的裂纹、分层等原始缺陷也可以提供裂纹扩展

源区。在纤维、基体以及界面中, x 向纤维是主要的承力单元。考虑一束碳纤维的“最弱链模型”^[12], 当施加应力超过最弱链的强度时, 材料即发生破坏。当材料尺寸增大后, 根据“最弱链模型”的假设, 遇到

某个低强度的材料单元的概率将会增加, 因此其破坏概率也将增大, 破坏时的强度值相应减小。因此, 一束碳纤维的断裂过程满足 Weibull 统计尺寸效应理论, 在脆性材料中有比较好的应用效果。

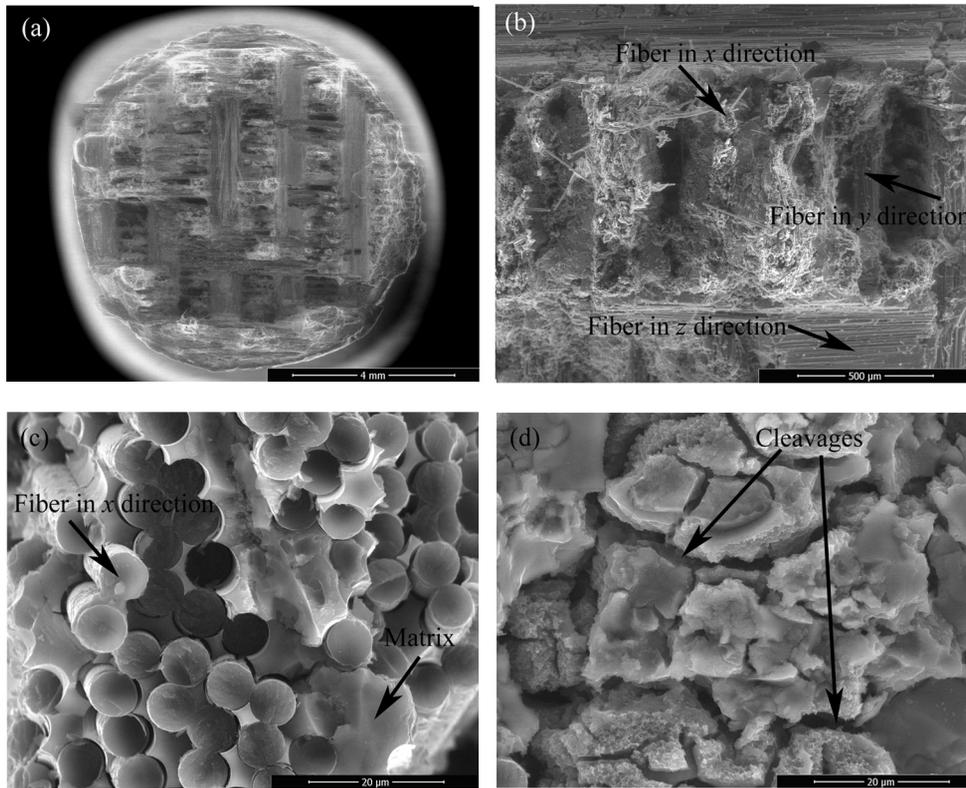


图3 C/SiC复合材料螺钉典型断口形貌

Fig. 3 Typical fracture morphology of C/SiC composite material bolts

2.2 力-位移曲线

M8、M10、M12 三种规格的螺钉典型力-位移曲线如图4所示。

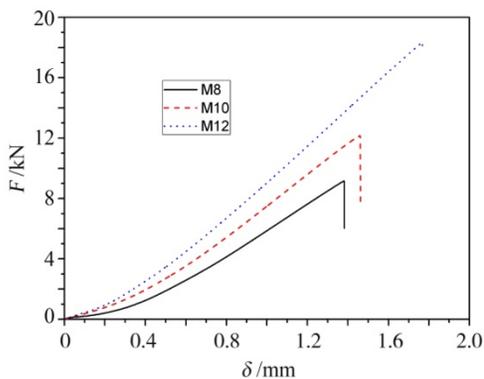


图4 不同规格螺钉典型力-位移曲线

Fig. 4 Typical force-displacement curves for different types of bolts

可以看到, C/SiC 复合材料的力-位移曲线没有明显的屈服段, 随着位移的增大, 力值大致呈线性上升趋势。上升至最大值后力值突然降低, 螺钉瞬间发生断裂。随着螺钉直径的增大, 断裂力值增大, 且断裂位移也增大。螺钉直径增大, 螺钉的承载面积

也相应增大, 因此断裂力值有增大的趋势。此外, 由于复合材料的弹性模量大致相同, 因此在拉断力增大的情况下, 材料的断裂位移也增大。

2.3 拉伸性能

由于力-位移曲线与螺钉的规格有关, 不能有效反映 C/SiC 复合材料螺钉的强度分布, 因此, 根据螺钉的拉断力值 F 和受载面积 A 计算得到其拉伸强度 σ_c , 如式(1)所示:

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad (1)$$

式中, 受载面积 A 如式(2)所示:

$$A = \frac{1}{4} \pi (d - 0.9382P)^2 \quad (2)$$

式中, d 为螺纹大径, P 为螺距。

根据式(1)、式(2)计算得到拉伸强度, 如图5所示。可以看出, 三种螺钉拉伸强度测试数据在 150~250 MPa 的窄带当中, 但在同样的参数下螺钉的拉伸强度散差较大。事实上, C/SiC 复合材料制备过程经过多轮次的浸渍、固化与裂解工序, 工艺过程中极易出现局部分层、密度不均, 基体微裂纹等缺陷^[13]。同

时,由于碳纤维和陶瓷基体的强度和模量存在一定差异,加工过程中还会出现基体脱落、纤维拔出等现象,导致材料表面出现微缺陷^[14]。加之C/SiC复合材料纤维的编织结构本身会导致材料存在各向异性,因此,材料的强度存在极大的不稳定性。基于此,对于材料的强度分布采用唯象论的办法来解决,仅从试验结果所得的现象出发,越过材料具体的细观和微观结构缺陷,从数据统计的角度给出较为明确的结果。

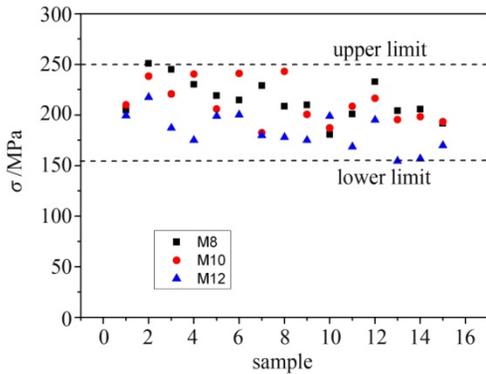


图5 三种类型螺钉拉伸性能测试结果

Fig. 5 Tensile strength testing results for three kinds of bolts

2.4 Weibull分布模型

大量的实验及其统计分析表明,陶瓷基复合材料强度一般服从Weibull分布。NADARAJAH和KOTZ^[8]综述了描述复合材料的强度分布的20余种强度模型,对塑性材料和脆性材料两种情况讨论了不同模型的适用性。他们指出,双参数Weibull模型是描述复合材料强度的最流行的模型,且适用于基体为脆性的材料。M. Alqam等人^[15]采用26个纤维增强树脂基复合材料力学性能数据对比了双参数和三参数Weibull模型,他们建议采用双参数Weibull模型来描述材料的性能。该建议的基础是三参数和双参数模型的名义设计值(nominal design values)以及许用载荷(allowable loads)相差非常小,因此采用双参数Weibull模型即可得到满意的结果。CATTELL等人^[16]在研究中,发现玻璃纤维增强的树脂基复合材料的拉伸强度也遵循双参数Weibull分布模型。因此,本文采用经典的双参数Weibull分布函数来描述拉伸强度的分布规律,如式(3)所示:

$$P(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right\} \quad (x \geq 0) \quad (3)$$

式中, $P(x)$ 为强度值不大于 x 的概率, x 为给定的一个强度值。

其概率密度函数 $p(x)$ 如式(4)所示:

$$p(x) = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1} \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right] \quad (x \geq 0) \quad (4)$$

式中, α 为Weibull分布的形状参数, β 为Weibull分布

的尺度参数,其具体的物理意义可以进行如下描述: α 表示强度的分散情况, α 越大则强度越分散, β 表示材料的特征强度, β 越大则强度越高。

α 和 β 的参数值可以采用极大似然估计法来估计,满足式(5)和式(6)^[17]:

$$\frac{1}{\alpha} - \sum_{i=1}^n x_i^\alpha \ln x_i / \sum_{i=1}^n x_i^\alpha + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i = 0 \quad (5)$$

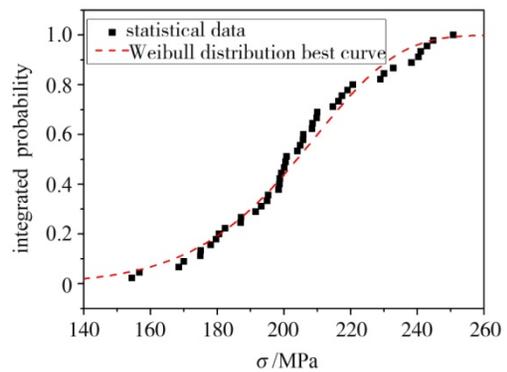
$$\beta = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^\alpha\right)^{1/\alpha} \quad (6)$$

式中, x_1, x_2, \dots, x_n 为强度试验值, n 为试样总数。

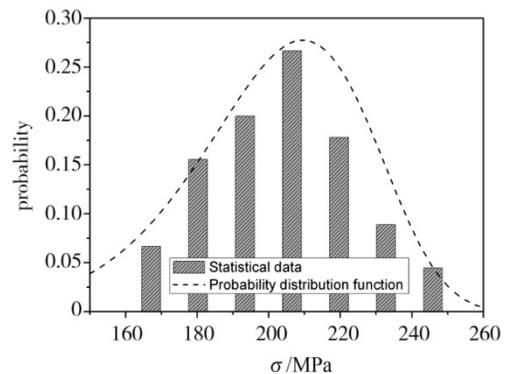
$$\text{令 } A_1 = \frac{1}{\alpha}, A_2 = \sum_{i=1}^n x_i^\alpha \ln x_i / \sum_{i=1}^n x_i^\alpha, A_3 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i,$$

采用迭代法对Weibull分布的 α 参数值进行计算,结果为9.45,随后根据式(6)即可得到 β 的估计值,结果为212 MPa。

将试验数据与计算得到的Weibull分布拟合曲线进行对比,结果见图6。从图6(a)中可以看到,Weibull模型中的累积概率分布拟合曲线与试验结果的统计数据较为吻合,而从图6(b)中可以看到,拟合得到的概率密度分布曲线与统计数据的变化趋势一致,表明采用Weibull分布模型描述复合材料强度分布规律是合理的。



(a) 累积概率分布



(b) 概率密度分布

图6 拉伸强度统计数据及Weibull分布拟合曲线

Fig. 6 Statistical data of tensile strength vs. Weibull distribution best fit curves

2.5 可靠性检验

为了检验得到的 Weibull 模型的可靠性,选用柯尔莫哥洛夫检验法^[18],验证其是否服从 Weibull 分布。对给定的显著性水平 $\delta=0.05$,当 $n \leq 100$ 时,柯尔莫哥洛夫检验的临界值为 1.36。将试验数据 x_1, x_2, \dots, x_n 按照不降次序重排,并为了方便起见仍记为 x_1, x_2, \dots, x_n ,则可按式(7)、(8)计算 D_n :

$$d_i = \max \left\{ \left| P(x_i) - \frac{i-1}{n} \right|, \left| P(x_i) - \frac{i}{n} \right| \right\}, i = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

$$D_n = \max \{d_1, d_2, \dots, d_n\} \quad (8)$$

若 $D_n \leq 1.36/\sqrt{n}$,则 Weibull 分布模型通过柯尔莫哥洛夫检验。根据式(7)、(8)中的计算结果,可知 $D_n=0.090$,因此试验数据通过柯尔莫哥洛夫检验,数据最大偏差为 9.0%。

根据 Weibull 模型中得到的双参数计算结果,对复合材料设计许用值 X 进行计算,如式(9)所示^[17]:

$$X = \beta(-\ln R)^{1/\alpha} \quad (9)$$

许用值 X 与可靠程度 R 的相对关系见图 7。可以看到,对复合材料要求的可靠性越高,设计许用值就越低,例如,在 80% 的可靠度下, C/SiC 复合材料设计许用值为 180 MPa。因此,可以根据 Weibull 分布所预测的材料强度值来进行材料选择和结构设计。

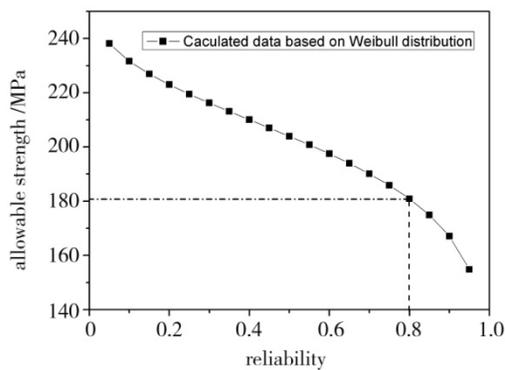


图 7 在不同可靠程度下的设计许用值

Fig. 7 Allowable strength at different reliabilities

3 结论

(1)对 M8、M10、M12 三种规格的 C/SiC 复合材料螺钉进行了拉伸性能试验,发现螺钉断裂位置位于自螺帽一侧计第一道螺纹处,其力-位移曲线没有明显屈服段,随着螺钉直径的增大,拉断力值增大,断裂位移也增大。

(2)对 M8、M10、M12 三种规格的 C/SiC 复合材料螺钉拉伸强度进行了统计分析,发现 C/SiC 复合材料螺钉拉伸强度满足双参数 Weibull 分布模型,其特征强度 β 为 212 MPa,形状参数 α 为 9.45,试验数据与

模型预测数据最大偏差为 9.0%。

参考文献

- [1] 鲁芹,胡龙飞,罗晓光,等. 高超声速飞行器陶瓷复合材料与热结构技术研究进展[J]. 硅酸盐学报,2013,41(2): 251-260.
- [2] 樊乾国,郝志彪,闫联生,等. 超高温陶瓷改性 C/SiC 复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2011,25(17):539-542.
- [3] 李钊. 先驱体转化制备 C/SiC 复合材料工艺与性能的研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2005.
- [4] 王宝来,吴世平,梁军. 复合材料失效及其强度理论[J]. 失效分析与预防,2006,1(2):13-19.
- [5] 常岩军,张克实,矫桂琼,等. 纤维束内部孔洞对 2.5D-C/SiC 复合材料弹性性能的影响研究[J]. 工程力学,2011,28(3):230-239.
- [6] LARA-CURZIO E. Analysis of oxidation-assisted stress-rupture of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites at intermediate temperatures [J]. Composites: Part A, 1999,30:549-554.
- [7] 杨成鹏,矫桂琼,王波. C/SiC 复合材料氧化残余强度计算模型[J]. 机械强度,2011,33(1):106-110.
- [8] NADARAJAH SARALEES, KOTZ SAMUEL. Strength modeling using Weibull distributions [J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2008,22:1247-1254.
- [9] 徐颖,邵彬彬,许维伟,等. PIP 法制备 C/SiC 复合材料及其微观结构分析[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版),2016,36(6):55-60.
- [10] 尹洪峰,徐永东,成来飞,等. 界面对碳纤维增韧碳化硅复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2000,28(1):1-5.
- [11] EVANS A G. The mechanical behavior of ceramic matrix composites [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1989,37(10):2567-2583.
- [12] 卢裕杰. 准脆性材料强度尺寸效应的统计途径及其数值模拟[D]. 北京:清华大学,2010.
- [13] 李俊,矫桂琼,王波,等. 二维编织 C/SiC 复合材料非线性损伤本构模型与应用[J]. 复合材料学报,2013,30(1):165-171.
- [14] 王平,张权明,李良. C/SiC 陶瓷基复合材料车削加工工艺研究[J]. 火箭推进,2011,37(2):67-70.
- [15] ALQAM M, BENNETT R M, ZUREICK A. Three-parameter vs. two-parameter Weibull distribution for pultruded composite material properties [J]. Composite Structures, 2002,58:497-503.
- [16] CATTELL M K, KIBBLE K A. Determination of the relationship between strength and test method for glass fibre epoxy composite coupons using Weibull analysis [J]. Materials and Design, 2001,22:245-250.
- [17] 朱士龙,郑锦榕. 复合材料的统计强度和设计许用值计算[J]. 机械强度,1994,16(4):45-47.
- [18] 宋向东,任建华. 柯尔莫哥洛夫检验在混凝土强度检测中的应用[J]. 数理统计与管理,2007,26(1):15-17.

2024-T351 铝合金搅拌摩擦搭接焊接头疲劳性能与寿命预测

雷星海 王瑞杰 米鹏

(昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650500)

文 摘 通过实验观察 2024-T351 铝合金搅拌摩擦搭接焊接头焊缝附近区域的焊缝横截面形貌及金相组织。观察表明搅拌摩擦搭接焊接头前进侧与后退侧存在形状不对称的钩状缺陷。将搅拌摩擦搭接焊接头在 MTS 材料试验机上进行恒幅疲劳加载, 得到名义应力幅 $S-N$ 曲线。根据实验结果建立搭接接头的弹塑性有限元模型, 利用 SWT 疲劳损伤公式和应力集中区域循环应力应变有限元分析结果数据, 预测搭接接头疲劳寿命, 并将寿命预测结果与实验结果进行对比。结果表明: 在低周疲劳寿命范围内, 采用 SWT 疲劳损伤公式对搅拌摩擦搭接焊接头的预测结果与实验结果接近, 误差均在 2 个因子内, 但对高周疲劳寿命的预测结果存在较大误差。分析表明, 搭接接头的应力集中程度比有效厚度对疲劳寿命的影响更大。

关键词 2024-T351 铝合金, FSLW 接头, 应力集中, 疲劳寿命预测

中图分类号: TG407

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.016

Fatigue Performance and Lifetime Prediction of 2024-T351 Aluminum Alloy Friction Stir Lap Welded Joint

LEI Xinghai WANG Ruijie MI Peng

(Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

Abstract The cross section morphology and metallographic structure in the weld zone of the 2024-T351 aluminum alloy friction stir lap welded joint was observed by experiment. It indicated that there are asymmetric hook-shaped defects on both the advancing side and the retreating side of the friction stir lap welded joint. Friction stir lap welded joints were tested under constant-amplitude fatigue loading on MTS test frame to obtain the $S-N$ curve of nominal stress amplitude. The elastic-plastic finite element model of lap joints was established according to the test. Using the SWT fatigue damage equation and cyclic stress strain data of stress concentration region from finite element analysis, the fatigue lives of lap joints were predicted, and further compared with the experimental results. The results show that the prediction results for the low-cycle fatigue lifetime of friction stir lap joints by the SWT fatigue damage formula are close to the experimental results, and the errors are all within 2 factors, while large error is in the prediction results for the high-cycle fatigue lifetime. At the same time, it shows that the stress concentration of lap joints has greater influence on the fatigue lifetime than the effective thickness.

Key words 2024-T351 Aluminum alloy, FSLW joint, Stress concentration, Fatigue lifetime prediction

0 引言

由于铝合金熔点低, 导热系数、比热容、线胀系数较大, 在采用传统熔焊连接的过程中容易产生变形、裂纹、孔洞等焊接缺陷^[1]。搅拌摩擦焊(FSW)技术对铝合金连接上的运用很好地解决了这

些焊接缺陷。FSW 过去主要用于对接连接, 这项技术的发展使其成为一种较为灵活的焊接工艺, 生产出各种基于对接和搭接(FSLW)的几何形状。随着 FSW 焊接工艺的不断研究与发展, FSW 焊接结构的疲劳性能的评估也越来越受到重视。对于常规焊接

收稿日期: 2018-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51065012)

第一作者简介: 雷星海, 1989 年出生, 硕士研究生, 研究方向: 机械结构疲劳强度研究。E-mail: 125524485@qq.com

通信作者: 王瑞杰, 1972 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事机械结构强度及现代机械设计理论与方法方面的研究工作。E-mail: wrj@kmust.edu.cn

结构疲劳评估,EUROCODE 9和IIW被作为重要的指导方针^[2-3],但是这些指导方针只是针对传统焊接方法的焊接结构,而不涉及采用FSW焊接结构。

当前对FSLW接头的强度评估还没有统一标准,大多数学者根据自己的实验结果去分析FSLW接头中存在的问题。PAPADOPOULOS等人^[4]认为FSLW接头的拉伸强度随着焊缝数目增多而提高,但是拉伸强度并不一定导致疲劳性能的提高,疲劳性能的高低可能由焊接缺陷主导。目前研究认为FSLW连接的焊接缺陷主要有两种:一种是孔洞缺陷,该种缺陷可以通过优化焊接参数来解决^[5];另一种是钩状缺陷(Hook defect)或冷搭缺陷(Cold lap),目前还没有方法完全消除。钩状缺陷的存在影响了搭接接头的有效厚度。岳玉梅等人^[6]通过使用半螺纹搅拌头在焊接中获得较大的有效板材厚度;柯黎明等人^[7]分别用左右螺纹搅拌头交替进行双道搭接焊连接,获得了较大的有效板材厚度,且增大了焊缝搭接宽度,接头的受载能力较单道焊接头有了很大的提高。ERICSSON等人^[8]通过研究6082-T6铝合金FSLW接头的疲劳性能,认为接头搭接面在疲劳加载下产生一个弯曲和剪切的组合载荷。WANG等人^[9]采用局部应力和结构应力法对镁合金FSLW接头进行了疲劳寿命预测,认为结构应力法可以给出较合理的计算寿命应力关系,但预测结果并不理想。FSLW接头的疲劳性能比较复杂,一方面搭接接头受到拉伸载荷时产生了剪切和弯曲的组合,施加到搭接接头末端的力导致搭接区域的偏心载荷,使得接头旋转而产生弯曲变形;另一方面搭接界面的迁移导致“钩状缺陷”,引起焊缝两侧不对称的应力集中现象,以及焊接区域材料的性能变化,使得搭接接头的受力更加复杂。

本文拟对2024-T351铝合金FSLW接头区域进行显微组织观察,对试件进行疲劳加载,分析接头处在循环加载下的应力应变,进而采用局部应力应变法预测其寿命。

1 实验

材料为两块相同的2 mm厚2024-T351铝合金板材,化学成分如表1所示。焊接用普通圆顶搅拌头,搅拌头几何参数和焊接工艺参数见表2,焊缝位于搭接宽度30 mm的中部,焊后试样几何形状和尺寸如图1所示。

将接头搭接区域沿垂直于焊缝方向的横截面进行切割,制备成金相试样,使用凯勒试剂腐蚀后在光学显微镜下进行观察。

FSLW接头的疲劳加载试验在MTS-810材料试验机上进行,试件两端垫等厚度的垫块,以减小焊接

连接厚度对实验的影响。疲劳实验条件为室温下的空气中,恒幅加载,最大加载载荷为1.2~6.0 kN,加载频率为10 Hz,载荷比 $R=0.1$ 。

表1 铝合金2024-T351化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of 2024-T351 aluminum w/%

Cu	Mg	Si	Fe	Zn	Mn	Ti	Cr	Al
3.8~4.9	1.2~1.8	0.5	0.5	0.25	0.3~1.0	0.15	0.1	余量

表2 搅拌头几何参数和焊接参数

Tab. 2 Geometry and welding parameters of mixing head

轴肩直 径/mm	搅拌针 长度/mm	搅拌针 直径/mm	压入量 /mm	倾角 /(°)	焊接转速 /r·min ⁻¹	焊接速率 /mm·min ⁻¹
10	3.5	3	0.2	2	950	600

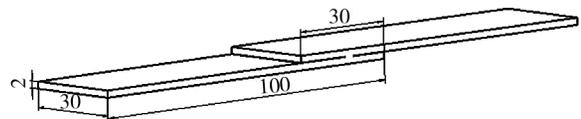


图1 试样形状和尺寸

Fig. 1 Shape and size of specimens

2 结果与分析

2.1 搭接接头焊缝横截面组织

经过抛光腐蚀后,焊缝区截面如图2所示,从宏观图2(a)上看,接头两侧搭接界面材料迁移线不对称,前进侧没有明显的向上或向下界面迁移现象,而在后退侧出现了一段先向上再向下的圆弧状界面迁移线(即Hook钩状缺陷),迁移线一直延伸到焊核区。焊接过程中由于前进侧塑性金属在搅拌头的旋转作用下的流动方向与母材运动方向相反,母材金属与焊缝金属出现较大的变形差异,使得在前进侧焊缝区与母材的边界较为清晰,而在后退侧塑性金属在搅拌头旋转的作用下的运动方向与母材运动方向相同,母材金属与焊缝金属一起平滑变形,母材与焊缝金属变形差异相对较小,因此在该侧焊缝区与母材的边界呈发散状,看不出清晰的分界线。

图2(a)中b~f位置对应于图2(b)~图2(f),图2(b)为母材的金相组织,可以看到晶粒在沿轧制方向,即板长方向拉长,板厚方向较短。在此整个区域都存在一些随机分布着的不同大小的黑色颗粒,在图2(c)~2(f)中也可清晰地看到,分析认为这主要是由于铝合金内Cu、Mg等合金元素与基体Al形成强化相被腐蚀引起的^[10]。从图2(c)~2(g)可以看到,焊核区域晶粒明显小于母材晶粒,这是在搅拌头和轴肩与金属摩擦产生热量使得其塑化,塑化后的晶粒在搅拌头的搅拌作用下被打碎,并形成了均匀细小

的等轴晶粒,属于典型动态再结晶组织。此区域是搅拌作用强烈、材料流动剧烈的区域。

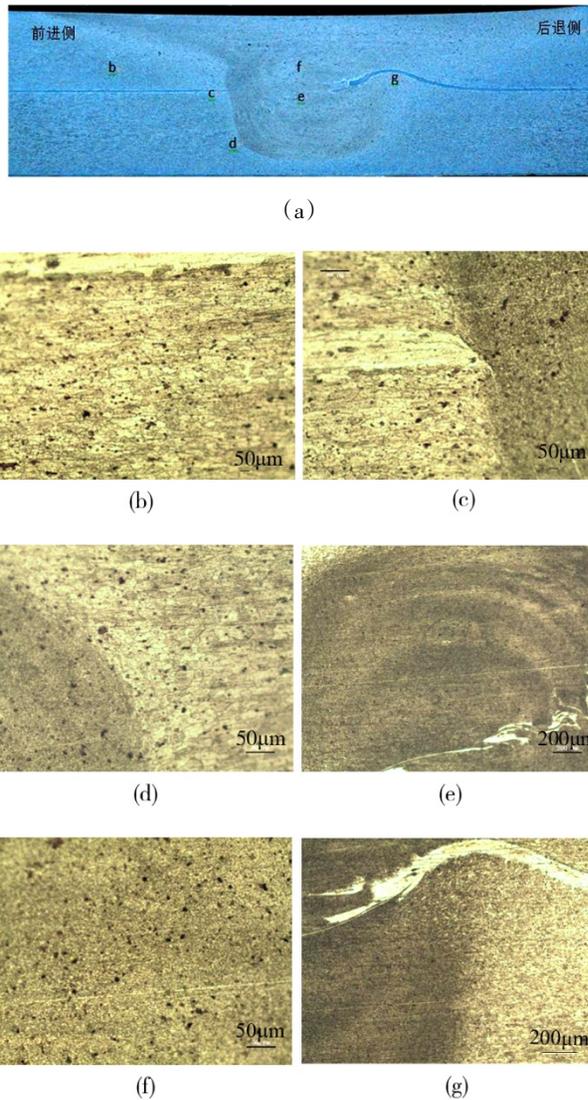


图2 2024-T351 铝合金 FSLW 接头焊缝宏观与微观组织
Fig. 2 Macroscopic and microstructure of weld seam of 2024-T351 aluminum alloy FSLW joint

从图2(c)中还能看到前进侧一段细微的向下迁移界面,类似后退侧的钩状缺陷,以及前进侧母材与焊缝区的过渡区域。在前进侧,塑性金属运动方向与搅拌针旋转方向相反,使得该区域塑性金属的流动更加剧烈,两搭接界面被充分分解,同时在轴肩的旋转和挤压下,前进侧存在细微的向下钩状缺陷。图2(e)中看到焊核区组织颜色明暗变化,呈现“洋葱环”形态。图中白色不连续部分为钩状缺陷延伸到焊核区域存在一定的吻合缺陷,由于搭接面表层在焊接过程中破裂不充分而形成^[11]。图2(f)中看到焊核区组织分布均匀、致密,均为较小的等轴晶粒。图2(g)为后退侧钩状缺陷区域焊缝区与母材过渡区域,此区域由于塑性金属的流动性与搅拌针的旋转方向相

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019年 第5期

同,产生的金属流动性相对温和,原始的搭接界面没有充分破裂,同时由于轴肩的旋转与挤压,使得迁移界面出现一段先向上,后向下弯曲并向焊核延伸的钩状缺陷。

2.2 疲劳寿命分析

在此次实验中,出现三种疲劳断裂模式,如图3所示,模式[I]为上板后退侧钩状缺陷顶部沿板厚方向断裂,模式[II]为下板前进侧钩状缺陷根部沿板厚方向断裂,模式[III]为模式[I]和[II]两种情况同时存在。

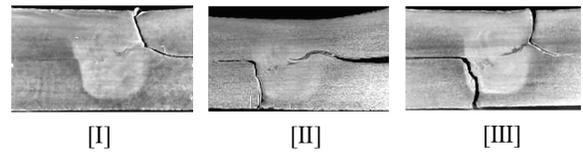


图3 疲劳断裂模式

Fig. 3 Mode of fatigue fracture

表3为疲劳试验数据,可看出,断裂模式的趋势:在高载荷下,下板都发生断裂,上板发生断裂或弯曲变形。在低载荷下,上板都发生断裂,下板未出现变形,断裂位置随着载荷水平变化发生改变。

表3 疲劳试验数据

Tab. 3 Data of fatigue test

最大载荷 /kN	载荷比	最大名义应力/MPa	名义应力幅/MPa	疲劳寿命 /周次	断裂模式
6.0	0.1	100.00	45.00	1086	II
5.0	0.1	83.33	37.50	4167	III
4.0	0.1	66.67	30.00	9586	III
3.6	0.1	60.00	27.00	17053	III
3.0	0.1	50.00	22.50	36484	II
2.6	0.1	43.33	19.50	70346	I
2.2	0.1	36.67	16.50	99571	I
1.8	0.1	30.00	13.50	143341	I
1.2	0.1	20.00	9.00	297677	I

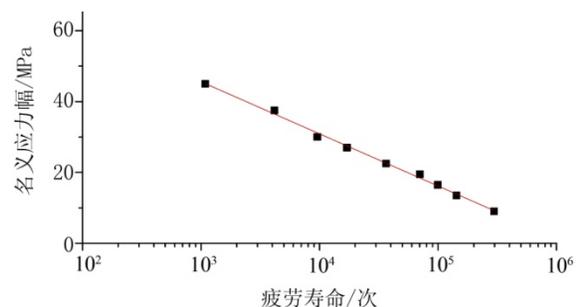


图4 搭接接头疲劳 S-N 曲线

Fig. 4 Fatigue S-N curves of overlap welded joints

图4为疲劳试验数据经线性拟合在疲劳寿命取对数,即横坐标为对数下绘制成 S-N 曲线。此处名

义应力为载荷除以截面面积。该曲线表达了疲劳载荷名义应力幅 S 与疲劳寿命 N 之间的关系,其关系可表示为^[12]:

$$S^m N = C \quad (1)$$

式中, C 、 m 为常数。

此处的实验数据拟合的名义应力幅 S 与疲劳寿命 N 的关系式如式(2)所示。

$$SN^{0.271} = 10^{2.546} \quad (2)$$

3 有限元建模与数值模拟

为了更好地分析 FSLW 接头的薄弱区域疲劳受载状况,运用 Abaqus 有限元分析软件对其建立有限元模型并施加循环载荷进行应力应变分析。

关于 FSLW 接头的有限模型的建立,由于各学者实验材料与工艺差异使得搭接接头钩状缺陷形貌各异,目前还没有代表性的建模方法。DUARTE 等人^[13]将前进侧与后退侧钩状缺陷用四分之一圆周表示。SHAHRI 等人^[14]将焊缝形貌接近似规则图形处理,并对钩状缺陷根部采用虚拟缺口半径法作半圆,圆直径作为焊缝间隙。在实验中,试件前进侧和后退侧都出现了疲劳断裂,所以两侧的应力集中问题都需要考虑。在后退侧,通过对整个搭接接头横截面形状扫描,然后对上板底部钩状缺陷进行描点,将点采用样条曲线进行连接,可以得到还原度很高的钩状缺陷形貌。对于后退侧,钩状缺陷的应力集中位置在钩状缺陷顶部的圆弧部分,在此处进行网格加密。而对于前进侧,由于应力集中位置在钩状缺陷的根部,在有限元分析中对网格密度较为敏感。文献[3]中采用虚拟缺口半径法对焊接接头焊趾和焊根应力集中处进行处理,将板材厚度 $t \geq 5$ mm 焊接接头焊趾和焊根的缺口虚拟半径确定为 1 mm,而对于板材厚度 $t < 5$ mm 的焊接接头,缺口的虚拟半径确定为 0.05 mm,这个半径首先被 ZHANG 等^[15]成功使用,EIBL 等人^[16]采用 $r=0.05$ mm 的虚拟缺口半径创建了薄板焊缝的参考 $S-N$ 曲线。在本文中铝材板厚为 2 mm,因此本文中对前进侧钩状缺陷采用 $r=0.05$ mm 虚拟缺口半径进行建模,建立如图 5 所示的搭接接头模型。

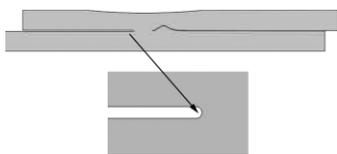


图 5 搭接接头截面形貌模型

Fig. 5 The sectional topography model of lap joint

为了减少计算量,采用二维平面应变单元 (CPE4) 进行计算,总单元数为 38785,节点数为

39777。由于材料在 FSW 焊接过程中不熔化,焊缝中没有填充材料,熔核中残余应力较低^[17],在有限元模型中,假定模型中各区域材料性能是均匀的,均以 2024-T351 铝合金的弹塑性属性来添加材料的属性,并忽略残余应力的影响。2024-T351 铝合金的循环应力-应变曲线^[18]表达式为

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma_a}{E} + \left(\frac{\sigma_a}{K'} \right)^{1/n'} \quad (3)$$

式中, ε_a 为应变幅, σ_a 为应力幅, E 为弹性模量, 74.1 GPa, K' 为材料循环强度系数, 926 MPa, n' 为循环应变指数, 0.145。

将模型左端设置为完全约束,右端设置为拉-拉循环加载,加载情况与疲劳实验一致,右端也设置加载方向以外方向的约束。

图 6 显示了 FSLW 接头最大载荷为 5 kN 时接头横截面等效应力分布。可以看出应力集中位置在前进侧焊缝根部靠近下板区域与后退侧钩状缺陷的顶部上板区域,这与疲劳实验结果中的断裂位置相吻合。

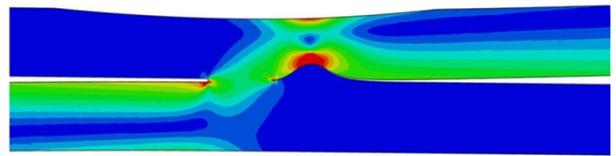


图 6 搭接接头应力云图

Fig. 6 Stress contour map of lap joint

4 FSLW 接头疲劳寿命预测

局部应力应变法是一种适用于低周疲劳状态下基于缺口应力应变分析的疲劳寿命估算方法,这种方法认为焊接结构整体疲劳性能由应力集中处应力应变状态决定。由于搭接接头固有存在的钩状缺陷以及受载后会在接头处产生弯曲变形,会出现应力集中情况,本文采用此种方法来预测疲劳寿命。

通过局部应力应变法所估算的仅是裂纹萌生寿命,而总的疲劳寿命包括裂纹萌生寿命和裂纹扩展寿命,为了得到总的疲劳寿命,需找出裂纹萌生寿命占总疲劳寿命的比例。ZHANG 等^[19]认为,裂纹萌生寿命占到总疲劳寿命的 40%~50%,尚德广等人^[20]研究认为疲劳裂纹萌生寿命占到总寿命的约 50%,在本文中取裂纹萌生寿命占总疲劳寿命的 50%。

$$N_t = 2N \quad (4)$$

式中, N_t 为总疲劳寿命, N 为估算的裂纹萌生寿命。

由于搭接接头在疲劳拉伸中会产生弯曲变形,在循环加载情况下两个应力集中区域的最大 Mises 应力和最大主应力对应的单元并不是固定的,而等

效塑性应变(PEEQ)表达了整个疲劳加载过程的塑性累积,在本文中所选取的是两个应力集中区的最大PEEQ值所对应单元,并分别将两个单元在有限元分析中计算得到的最大应力和对应的应变幅带入SWT疲劳损伤公式^[21]。由于两个应力集中位置均发生了疲劳断裂,需要对两个应力集中位置进行寿命预测:

$$\sigma_{\max} \frac{\Delta \varepsilon}{2} = \frac{\sigma_f'^2}{E} (2N)^{2b} + \sigma_f' \varepsilon_f' (2N)^{b+c} \quad (5)$$

式中, σ_{\max} 为最大应力, $\frac{\Delta \varepsilon}{2}$ 为总应变幅, b 为疲劳强度指数, c 为疲劳塑性指数, ε_f' 为疲劳塑性系数, σ_f' 为疲劳强度系数, E 为弹性模量。

材料各疲劳参数见表4。

表4 材料各疲劳参数^[18]

Tab. 4 Material fatigue parameters

σ_f' /MPa	ε_f'	b	c
714	0.166	-0.078	-0.538

将式(5)SWT疲劳损伤公式计算得到的裂纹萌生寿命带入式(4)中得到总的疲劳寿命。

由图7可知,采用上板或下板应力集中处数据来估算低周疲劳寿命结果都在2个因子内,而在高周疲劳寿命,预测结果较大,另外两组高周疲劳数据的预测结果偏差太大未在图中显示。

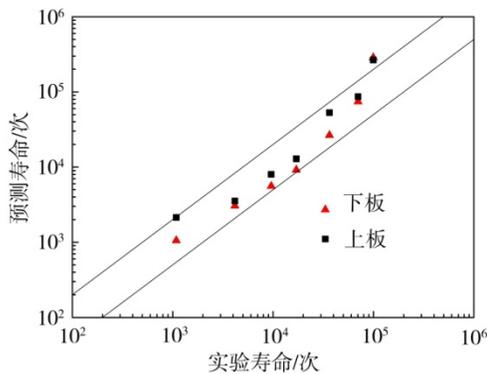


图7 有限元法预测疲劳寿命

Fig. 7 Life prediction of finite element simulation

局部应力应变法基本思想是通过零件或构件的应力集中危险部位的应力应变响应进行精确的弹塑性分析,但是这基本思想是建立在应力集中处进入较大程度的屈服,在低周疲劳下预测结果较为精确,而高周疲劳下预测结果偏差较大。

5 讨论

仅从搭接接头的宏观截面形貌上看,可以认为接头的最薄弱位置位于后退侧钩状缺陷顶部上板位置,这是有效厚度值最小的位置,有效厚度为1.26

mm(约为板厚的63%),但是从实验结果和有限元分析结果中可以看到,在高载荷拉伸时,下板断裂为主要断裂形式,可认为下板处应力集中情况比有效厚度更大程度地影响搭接接头的疲劳寿命。

在低疲劳载荷情况下(最大载荷3 kN以下),全部为上板断裂,在有限元分析中,最大应力点在下板钩状缺陷处,结合焊接区域的组织结构和断口分析,可认为在下板焊接区域两板接触的向下延伸区域存在一定的虚连接,没有较好的承载能力,而在低载荷疲劳加载时,尚能够承担相当的载荷,此虚连接并不张开。使得低载荷疲劳加载时下板的疲劳寿命高于上板。而在高载荷时,虚连接处会开裂,相当于一个预先存在的裂纹或缺口,在此处发生破坏。

6 结论

(1) FSLW接头不可避免的存在前进侧与后退侧不对称的界面迁移现象,使得在高疲劳载荷下,下板都发生断裂,上板产生断裂或弯曲变形,在低疲劳载荷下,上板都发生断裂,下板未出现变形,断裂位置随着疲劳载荷水平变化发生改变。

(2) 采用SWT疲劳损伤模型适合用来预测FSLW接头低周疲劳寿命,预测的寿命结果可达到位于2个因子内。

(3) 有限元模拟出FSLW接头的性能薄弱位置与实验结果一致,当承载侧存在Hook缺陷时,FSLW接头由Hook形状引起的应力集中比有效板厚对搭接接头的疲劳寿命影响更大。

参考文献

- [1] 孙桂苹. 铝合金搅拌摩擦焊接头微观组织及性能研究[D]. 兰州理工大学, 2009.
- [2] SHAHRI M M, HOGLUND T, SANDSTROM R. Eurocode 9 to estimate the fatigue life of friction stir welded aluminium panels [J]. *Engineering Structures*, 2012, 45: 307-313.
- [3] HOBACHER A F. Recommendations for fatigue design of welded joints and components II [M]. IIW Collection, Springer International Publishing, 2016.
- [4] PAPAPOULOS M, TAVARES S, PACCHIONE M, et al. Mechanical behaviour of AA 2024 friction stir overlap welds [C]//International Conference of Engineering Against Fracture, Iccaf, 2013: 108-120.
- [5] 邱坤, 邹胜科, 马树元, 等. 重复搅拌对2024铝合金无倾角搅拌摩擦搭接焊的影响[J]. *热加工工艺*, 2017(13): 90-94.
- [6] 岳玉梅, 周振鲁, 姬书得, 等. 半螺纹搅拌针对2024铝合金搅拌摩擦搭接焊力学性能影响[J]. *焊接学报*, 2016, 37(10): 69-72.
- [7] 柯黎明, 魏鹏, 邢丽, 等. 双道焊对搅拌摩擦焊搭接界

面及接头性能的影响[C]//中国搅拌摩擦焊接技术国际会议, 2011:5-8.

[8] ERICSSON M, JIN L Z, SANDSTROM R. Fatigue properties of friction stir overlap welds[J]. Materials & Design, 2007, 29(1):57-68.

[9] WANG R, KANG H T, JIANG C. Fatigue life prediction for overlap friction stir linear welds of magnesium alloys[J]. Journal of Manufacturing Science & Engineering, 2016, 138(6): 061013-061019.

[10] HU Z, YUAN S, WANG X, et al. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and plastic deformation behavior of friction stir welded 2024[J]. Materials & Design, 2011, 32(10):5055-5060.

[11] ANTONIE O, LJIJANA D O, Anders N. Kissing bond phenomena in solid-state welds of aluminium alloys[J]. Welding Journal, 2004, 83(8):S(225-231).

[12] PARTANEN T, NIEMI E. Hot spot $S-N$ curves based on fatigue tests of small MIG-welded aluminium specimens[J]. Welding in the World, 1999, 43(1):16-22.

[13] DUARTE F F, INFANTE V I V, MOREIRA P M G, et al. The effect of welding direction in the fatigue life of aluminium FS welded lap joints[J]. International Journal of Structural Integrity, 2015, 6(6):775-786.

[14] SHAHRI M M, SANDSTROM R. Effective notch

stress and critical distance method to estimate the fatigue life of T and overlap friction stir welded joints[J]. Engineering Failure Analysis, 2012, 25(4):250-260.

[15] ZHANG G, RICHTER B. A new approach to the numerical fatigue-life prediction of spot-welded structures[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2010, 23(6):499-508.

[16] EIBL M, SONSINO C M, KAUFMANN H, et al. Fatigue assessment of laser welded thin sheet aluminium[J]. International Journal of Fatigue, 2003, 25(8):719-731.

[17] LOMOLINO S, TOVO R, SANTOS J D. On the fatigue behaviour and design curves of friction stir butt-welded Al alloys[J]. International Journal of Fatigue, 2005, 27(3):305-316.

[18] SZOLWINSKI M P, FARRIS T N. Observation, analysis and prediction of fretting fatigue in 2024-T351 aluminum alloy[J]. Wear, 1998, 221(1):24-36.

[19] ZHANG Y H, MADDOX S J. Fatigue life prediction for toe ground welded joints[J]. International Journal of Fatigue, 2009, 31(7):1124-1136.

[20] 尚德广, 王瑞杰. 基于动态响应有限元模拟的点焊接头疲劳寿命预测[J]. 机械工程学报, 2005, 41(5):49-53.

[21] SMITH K N, WATSON P, TOPPER T H. Stress-strain function for the fatigue of metals[J]. Journal of Materials, 1970, 5(4):767-778.

宽容度照相模式射线检测灵敏度分析

蔡闰生 高红月 何川龙 邢文涛

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 使用穿透电压和较大的曝光量可以增大影像的对比度,进而提高射线检测灵敏度。但为了完成对变截面物体的高效率检测,实践中经常会使用较高的透照电压和较小曝光量这种宽容度照相模式,因此带来了检测灵敏度的降低。为了揭示这个过程中灵敏度的变化情况,引入了透照电压和透照电流相互作用的理论分析,设计了以铝材质为研究对象的宽容度照相灵敏度分析模型,结合数据规划分析,描述出宽容度照相模式下检测灵敏度的变化趋势。从理论上说明了宽容度照相模式可具备相当的检测灵敏度,用实践验证了灵敏度的变化规律。可穿透电压提高40%后,检测灵敏度仍满足相关标准要求。宽容度照相具有可靠的检测灵敏度。

关键词 宽容度照相,射线检测,灵敏度

中图分类号: TG115.28+1

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.017

Sensitivity Analysis for Radiographic Detection of Tolerance Photography

CAI Runsheng GAO Hongyue HE Chuanlong XING Wentao

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

Abstract Using the penetrating voltage and the higher level of exposure could enhance the contrast of the image, thereby the sensitivity of radiographic inspection was improved. But in order to achieve the high efficiency inspection of the variable cross-section objects, the method with the penetrating voltage and the lower level of exposure called latitude camera was normally used, which decreased the sensitivity of inspection. For demonstrating the changing of the sensitivity between those two methods, theoretical analysis of the interaction between trans-illumination voltage and current had been considered. In addition, a latitude camera sensitivity analysis model of aluminum product was designed. Then the data from the model was analyzed to describe the trend of inspection sensitivity in a latitude camera mode. So in theory, the latitude photography mode has considerable inspection sensitivity; and in practice, the changing law of model sensitivity is verified. When the penetrating voltage increases 40%, the inspection sensitivity still meets the relevant standards. As a result, the latitude camera has reliable inspection sensitivity.

Key words Latitude camera, Radiographic inspection, Sensitivity

0 引言

对截面厚度变化较小,采取适当提高透照电压,减小曝光量进行一次性透照的方法,被称为宽容度透照模式^[1]。这种方法在射线检测实践中使用极为广泛,环形焊缝检测就是最典型的应用。此外对存在凸起、台阶等变截面金属铸件的射线检测,也多应用这种模式。然而,这种宽容度照相模式,在检测标准中常被加以限制使用。例如检测方法 GJB1187A—2001 中要求对铝合金件照相不得提高 30 kV^[2]。其他一些标准甚至明确提出:A级技术(最低等级)曝光量应不小于 15 mA·min。标准限制的目的在于确

保必要的曝光量,以保证检测灵敏度,完成对细节缺陷的检出。但在检测实践中,一些检测工作量大且使用便携射线机(额定透照电流较小)的工厂企业,为实现全面检测以及提高检测效率,通常会使用较大的透照电压和相对较小的曝光量,这种有别标准的检测方法,其检测灵敏度和检测结果常被质疑。但事实上,提高透照电压、减小曝光量(有相当数量的额定透照电流 5 mA 的检测设备),实际检测灵敏度降低多少,降低的趋势如何,业界并没有明确的认识。本文将以铝材料为样本,以丝型像质计为指征,分析大宽容度模式下的射线检测灵敏度。

收稿日期:2019-02-27

第一作者简介:蔡闰生,1963年出生,主要从事射线检测工艺研究工作。E-mail:cai_sohu@sohu.com

1 射线检测灵敏度理论分析

1.1 射线检测灵敏度与丝型像质计

射线检测灵敏度是指底片记录、显示细节的能力^[3]。而这个能力一般用像质计来表征,丝型像质计为国内普遍采用,国际标准化组织也将其纳入标准中。简单地说:就是底片能发现多大直径的丝,即表示在所应用的照相技术下,该尺寸丝状细节可被发现的能力。但细致地说,在黑白底片上,能够发现的细节,都是底片上黑白差异所致,也就是对比度上的显示。因此,获得合适的底片黑度以及较大的对比度,就是获得较高射线检测灵敏度的关键所在。

1.2 底片对比度与灵敏度的关系

射线检测理论中有 $\Delta D \geq \Delta D_{\min}$,其中不等式左侧表示可发现细节的对比度,右侧表示人眼视觉特性可识别的最小黑度差(对于不同形状的细节,最小黑度差有一定的差别)。因此,射线检测所追求的就是较大数值的 ΔD 。

$$\Delta D = \frac{0.43\mu G \Delta T}{1+n} \quad (1)$$

式中, μ 为衰减系数,与材料或缺陷性质相关; G 为胶片特性曲线斜率,与胶片种类相关; ΔT 为厚度差异或缺陷尺寸; n 为散射比。很明显,公式中并没有与透照电压和透照电流(曝光量)相关的参数,但实际上,衰减系数 μ 与散射比 n 都与透照电压间接关联,而且随着透照电压的升高,衰减系数有降低趋势。

公式(1)表明:(1)随后的分析模式所涉及参数具有全面性;(2)检测灵敏度与透照电压并非具有完全的线性相关性;(3)宽容度照相模式与检测灵敏度具有关联规律。

1.3 透照电压和透照电流的关系

透照电压和透照电流以及透照时间(曝光量=透照电流×透照时间)是射线检测的几个重要参数。从宏观上,它们与胶片性质等指标一起,共同影响底片的黑度、对比度和灵敏度。从微观上,透照电压决定了射线光子穿透物体的能力,透照电流决定了穿透物体的射线光子数量,这是在透照电压适当情况下获得的结论。但如果透照电压过低,即使使用大的透照电流和较长的透照电流输入时间,由于入射光子的动能不足,衰减过大,穿透物体的光子数目也不会多;同理,如果透照电压较高,较小的透射电流,穿透物体的光子数目也不会过少。决定底片黑度和灵敏度的本质原因,就是这些穿透物体的光子数^[3]。从这个意义上讲,较高的透照电压,较低的透照电流,或者说较小的曝光量,原理上可以获得应有的检测灵敏度。

2 宽容度模式下灵敏度分析模型设计

选取适当厚度标准铝试块,铺放丝型像质计,以黑度2.0为限制条件,分步完成射线照相。其中铝试块厚度选取要相对大些,以尽可能地提高透照电压。其中黑度限制在2.0,具有两个意义:第一是为了保证黑度在GJB1187A—2001的规定范围内;第二提高透照电压,同时减小透照电流,势必造成黑度波动,进而影响 ΔD ,致灵敏度数值失真。

测试中使用相同底片以防止底片的特征曲线的 G 值变化带来误差。另外相同的底片可使得底片噪声得到相对控制。

因为选取铝试块的厚度为定值,当透照电压变化后,实际上 ΔT 值就是像质计可发现的丝径数值。

此外,测试过程中,要保证焦距、透照设备、显影设备及参数的一致性。

综上,模型设计的中心思想就是:公式(1)为模版,恒定相应参数,获取透照电压和透照电流变化下的灵敏度数值。

3 灵敏度验证与分析

选取15 mm标准铝试板,源测放置10[#]~16[#]丝铝质像质计,从曝光曲线(焦距1 m)选取15 mm厚度对应透照参数55 kV,15 mA·min,获得底片。

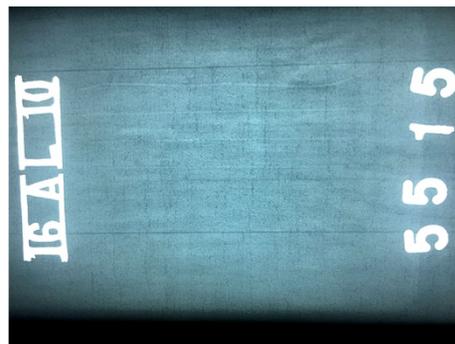


图1 55 kV,15 mA·min像质计影像

Fig. 1 IQI image of 55 kV and 15 mA·min

按照GJB1187A—2001要求,A级技术底片黑度要求在1.7~4.0间,现选择2.0黑度,查询曝光曲线,正常透照时,相匹配的透照参数为55 kV,15 mA·min。

从图1看出像质计10[#]~14[#]丝完整可见。表明此透照条件下,射线检测绝对灵敏度可到14[#]丝即0.16 mm。这个灵敏度完全满足GJB1187A—2001对于15 mm厚金属材料必须达到12[#]丝0.25 mm丝径的灵敏度要求。

3.1 宽容度模式下曝光量与透照电压的关系验证

由于图1匹配的各项透照指标完全符合GJB1187A—2001的要求。因此,图1可作为透照15 mm铝试板的标准底片,相关透照电压和曝光量确定为基准参数。进一步将以此为基础,对宽容度透照

模式中曝光量与透照电压的关系进行验证。即逐步减小曝光量,寻找2.0黑度下的适配透照电压。具体地,曝光量从15 mA·min开始,以1 mA·min为幅度逐步降低,直至曝光量为1 mA·min。通过实验,各曝光量对应的透照电压数值见表1。

表1 透照电流与透照电压匹配
Tab. 1 Matching technique of transmission current and voltage

曝光量/ mA·min	透照电压/ kV	曝光量/ mA·min	透照电压/ kV	曝光量/ mA·min	透照电压/ kV
15	55	10	62	5	73
14	56	9	63	4	78
13	57	8	65	3	83
12	58	7	67	2	93
11	60	6	69	1	115

由表1可知,随着曝光量逐步减小,底片黑度2.0的情况下,初期曝光量15~10(mA·min)区间,匹配透照电压增加的幅度较小;中期曝光量9~6(mA·min)区间,匹配透照电压变化幅度略有增大;后期曝光量5~1(mA·min)区间,匹配透照电压提升明显。

经拟合,在保证底片黑度2.0的前提下,透照电压与曝光量存在比较精确的幂函数关系,其拟合 $R^2=0.998$,如图2所示。

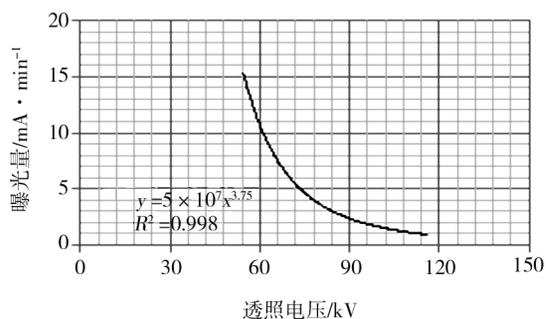


图2 黑度2.0时,透照电压与透照电流的关系

Fig. 2 Voltage and current relationship between radiographic exposure of black 2.0

从射线透照基础理论分析这种关系原因。底片的黑度主要是由射线光量子的数量决定,当透照电压较低的时候,即使曝光量较大,也存在相当多的低能光量子,它们在与被透照物质的原子发生碰撞时,能量被完全消耗,不能穿透物体到达胶片贡献黑度。而当透照电压较高时,尽管曝光量较小,但存在相对更多的高能光量子,它们穿透物体,使底片感光,便有了底片的黑度。至于幂函数的关系,这从X射线管的连续谱辐射总强度公式可以简单理解,即射线总强度(可形象理解为光量子数目)与管电流与透照电压的平方的乘积成比例。

3.2 宽容度模式下透照电压与灵敏度的关系验证

GJB1187A—2001规定在焊接件中发现的像质计丝的长度不得少于10 mm,铸件相应长度应为100%^[4]。结合以上两种情况,定义像质计丝长度显示50%即为发现。如此,有两方面的考量:第一,工程实践中,发现了一定长度的像质计,就表明检测能力能够达到对应的水平;第二,对于研究来说,工程用像质计不够精细,有必要细化。

通过实验,随着透照电压升高曝光量减小,即执行宽容度透照模式,检测灵敏度有较为明显的下降,如图3所示。

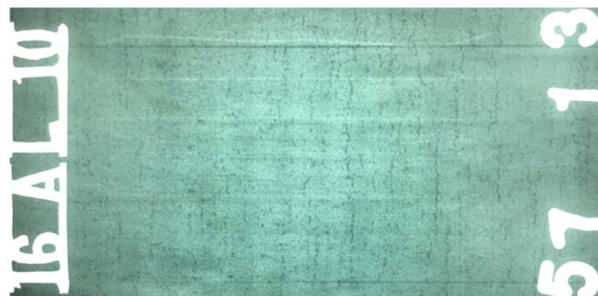


图3 57 kV, 13 mA·min 像质计影像

Fig. 3 IQI image of 57 kV and 13 mA·min

由图3可知,当曝光量从15 mA·min减小到仅为2 mA·min时,像质计可见最细丝号就成为了12#丝,灵敏度下降速度很快。但继续实验,这种下降并非大斜率的直线下降,如图4所示。

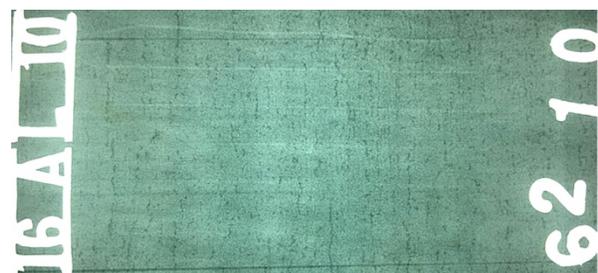


图4 62 kV, 10 mA·min 像质计影像

Fig. 4 IQI image of 62 kV and 10 mA·min

由图4可知,当曝光量从标准曝光量的15 mA·min减小了5 mA·min,像质计仍可见12#丝,灵敏度保持不变。但继续减小曝光量增大透照电压,灵敏度再次发生了显著变化,如图5所示。



图5 63 kV, 9 mA·min 像质计影像

Fig. 5 IQI image of 63 kV and 9 mA·min

由图5可知,像质计可发现最细丝为11[#]。此时,灵敏度仍满足GJB1187A—2001的相对要求。此后,

这个灵敏度一直保持到78 kV,4 mA·min。灵敏度与透照电压对应详见表2。

表2 透照电压与灵敏度的关系
Tab. 2 The relationship between transillumination voltage and sensitivity

像质计 丝号	透照电压/kV															
	55	56	57	58	60	62	63	65	67	69	73	78	83	93	115	
10 [#]														√	√	√
11 [#]							√	√	√	√	√	√				
12 [#]			√	√	√	√										
13 [#]	√	√														

由表2可见,宽容度照相模式下,透照电压与灵敏度具有一定的关系。其关系可以表述为:随着电压的升高,检测灵敏度呈阶梯状下降趋势,且阶梯平台逐步加宽。表明:在一个平台上,更多的透照电压具有相同的检测灵敏度。例如:73~78 kV都具有相同的灵敏度。这也从侧面验证了射线理论另一个观点:即透照电压越高,宽容度越大。

4 结论

灵敏度是射线检测的关键指标,因此业内对于宽容度照相这种可降低检测灵敏度模式的运用抱有谨慎态度,即不能不用,又只能试探性应用,其中核心问题就是这种模式下的检测灵敏度变化趋势的模糊性。通过对透照电压和透照电流(曝光量)相互作用于灵敏度的微观分析和以铝材作为模型的宏观试验分析,经过透照电压和曝光量两参数的组合适配,

在2.0黑度下,取得了各组合参数下的检测灵敏度数据,经分析确定以下结论:(1)铝材透照电压提高到可穿透电压140%,检测灵敏度仍满足相关标准要求;(2)在满足黑度等相关标准要求前提下,宽容度照相模式具有可靠的灵敏度;(3)以上结论虽以铝材作为研究对象获得,但实验与分析的方法具有普遍意义;(4)透照电压与曝光量适配数值具有幂函数关系。

参考文献

- [1] 航空航天无损检测人员资格鉴定委员会. 射线检测, 第二版[M]. 北京:机械出版社,1994:177-178.
- [2] GJB1187A-2001-2001,射线检测[P]. 2001-11-23.
- [3] 刘德镇. 现代射线检测技术[M]. 北京:中国标准出版社,1999:117-118.
- [4] 郑家勋,等译. 美国无损检测手册射线卷,第一版[M]. 上海:世界图书出版公司,1992:240-245.

1420 铝锂合金底遮板表面亮斑分析

刘宗杰¹ 李 煦¹ 李 丽¹ 逢锦程² 王志河¹

(1 中国运载火箭技术研究院, 北京 100076)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 为研究航天用 1420 铝锂合金底遮板表面产生异常亮斑的形成原因,对异常痕迹进行了组织分析、形貌观察、断口能谱分析、显微硬度测试、化学成分检测。结果表明:底遮板表面的异常痕迹贯穿壁厚,该区域组织成分异常,为光亮晶缺陷。结合底遮板所用原材料生产工艺分析,发现此光亮晶是 1420 铝锂合金铸锭在熔铸过程中形成的,属冶金类缺陷,在磷酸阳极化过程中,由于缺陷处膜层质量较差形成了宏观显现的亮斑。

关键词 底遮板,1420 铝锂合金,磷酸阳极化,光亮晶缺陷,铸造过程

中图分类号: TG14, TG2

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.018

Analysis of The Bright Spot on The Surface of 1420 Al-Li Alloy Bottom Cover Plate

LIU Zongjie¹ LI Xu¹ LI Li¹ PANG Jincheng² WANG Zhihe¹

(1 China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076)

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

Abstract In order to study the formation cause of abnormal bright spots on the surface of 1420 Al-Li alloy bottom cover plate for aerospace applications, the abnormal traces were analyzed by means of microstructure analysis, fracture morphology observation, energy dispersion spectrum analysis, micro-hardness test and chemical composition analysis. The results show that the abnormal traces on the surface of the bottom cover plate are bright crystalline defects which penetrate through the whole plate. The microstructure and composition of the traces are abnormal. Considering the production process of the bottom cover plate, the bright crystalline defects are formed during the melting of 1420 aluminum-lithium alloy ingots, which are metallurgical defects. Due to the poor quality of the film layer in the defect section, the bright spots are formed during the process of phosphoric acid anodizing.

Key words Bottom cover plate, 1420 Aluminum-lithium alloy, Phosphoric acid anodizing, Bright crystal defect, Casting process

0 引言

由于航天轻量化需求不断提高,发展高强轻质合金进行减重是国内外航空航天领域长期密切关注的热点^[1]。目前为止,锂是世界上发现最轻的金属元素,前期研究发现,向铝合金基体中每添加质量分数为 1% 的 Li,可降低该合金密度 3%,弹性模量上升 5%~6%。1420 铝锂合金(Al-Mg-Li-Zr)是前苏联于 20 世纪 60 年代在 LF6 防锈铝合金基础上添加 1.8%~2.2% 的 Li 研制而成的合金。铝锂合金的屈服极限一般为 280 MPa,断裂极限一般为 430 MPa,弹性模量在 75 GPa 以上,延伸率为 8%~10%,密度为 2.48~2.50 g/cm³,与常规铝合金相比,它具有低密度、高比强度、高比模量、良好的抗腐蚀和高温力学性能等优

点^[2-4],已成为现代航空航天器材设计中最具竞争力的材料之一,显示出广阔的应用前景^[5]。

某产品用底遮板,在经磷酸阳极化处理后,表面出现了异常白色亮斑,经现场查看,底遮板上下表面均出现一处条状亮斑。此底遮板所用材料为 1420 铝锂合金,技术条件为 Q/SWA 12412-2004。此底遮板用于弹箭关键部位,一旦在使用过程中失效将产生严重后果。

本文通过对底遮板问题件进行组织分析、形貌观察、断口能谱分析、显微硬度测试、化学成分检测,定位了亮斑缺陷类型,并结合此 1420 铝锂合金的生产工艺,对异常亮斑产生原因进行定位,并分析其失效机理。

收稿日期:2018-12-12

第一作者简介:刘宗杰,1990 年出生,博士,工程师,主要从事金属材料质量保证及失效分析等方面的研究工作。E-mail:best.zongjie@163.com

1 试验分析

1.1 表面形貌观察

经目视观察,底盖板表面覆有一层连续致密的阳极化膜,呈暗灰色。底盖板上表面距圆心约190 mm处存在一异常亮斑,呈白色条状,尺寸约为22 mm×5 mm,在另一表面对应区域附近亦有一处亮斑存在,底盖板其他区域表面未见异常。置于体式显微镜下进一步将亮斑放大观察,可见亮斑所在位置的阳极化膜较薄,质量较差,如图1所示。用砂纸对异常痕迹进行表面打磨,打磨后亮斑不再显现,采用酸液对打磨区域浸蚀后,亮斑复现,图2所示为酸液浸蚀后显现的亮斑,由此可见,此底盖板上下表面出现的亮斑有一定深度,应是非表面缺陷。

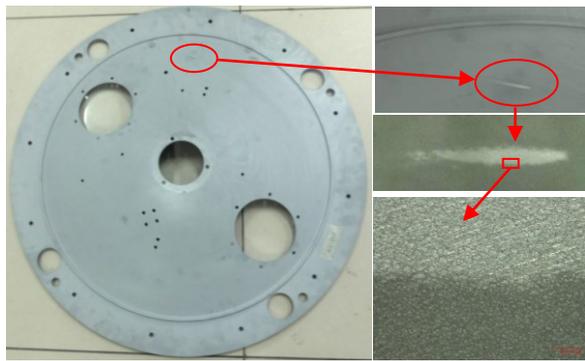


图1 底盖板表面亮斑宏观形貌图

Fig. 1 Macro morphology of the bright spot on the surface of bottom cover

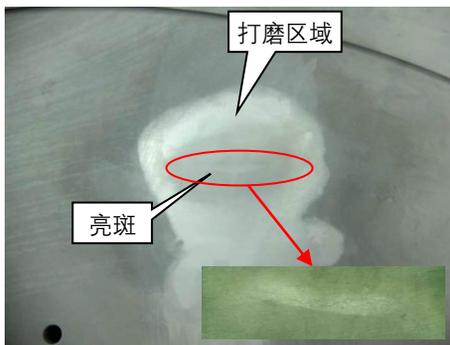


图2 亮斑经打磨后的形貌图

Fig. 2 Morphology of the bright spot after sanding

1.2 截面形貌及能谱分析

为进一步观察亮斑深度,将底盖板机械剖切以取亮斑截面处进行制样,将截面抛光并浸蚀后,置于金相显微镜下观察,其截面形貌如图3所示。可看出,无亮斑的正常区域呈浅灰色,而亮斑区域则呈暗灰色,颜色较正常区域略深。亮斑呈平行四边形贯穿壁厚,与板面呈22°角分布,经测量上表面宽约2.4 mm,下表面宽约2.2 mm。由此确认,此底盖板上下表面出现的亮斑非表面缺陷,其深度贯穿壁厚,为内部缺陷。将截面试样置于扫描电镜下进行微观观察,背散射电子图像见图4(a),异常痕迹区域与其他

痕迹区域未见明显差异,对其进行线扫描能谱分析,可见异常痕迹区域Mg元素略微偏低,线扫描结果见图4(b),该区域Mg元素含量为4.6%,略低于正常区域(Mg: 5.7%),但满足技术条件要求(Mg: 4.5%~6.0%),其他元素含量未见异常。

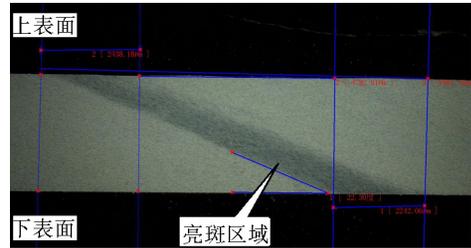
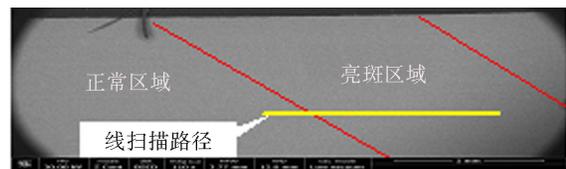
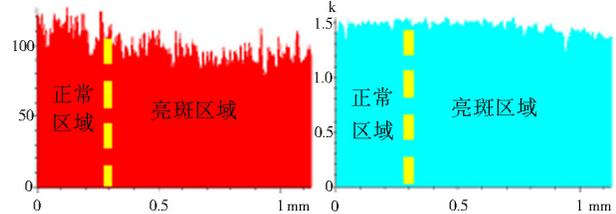


图3 亮斑区域截面形貌图

Fig. 3 Cross-sectional morphology of the bright spot



(a) 背散射电子图像



(b) 线扫描Mg元素

(c) 线扫描Al元素

图4 样品截面的背散射电子图像及线扫描Mg、Al元素分布
Fig. 4 Back scattered-electron image of polished cross-section of the sample and element distribution of Mg and Al by line scan

1.3 金相组织观察

采用金相电镜对亮斑截面组织进行观察,可见异常区域处组织与其他区域存在差异,正常区域为细小 α 组织,异常痕迹区域晶粒相对粗大,析出相相对偏少,为光亮晶组织,未见过烧现象,见图5。

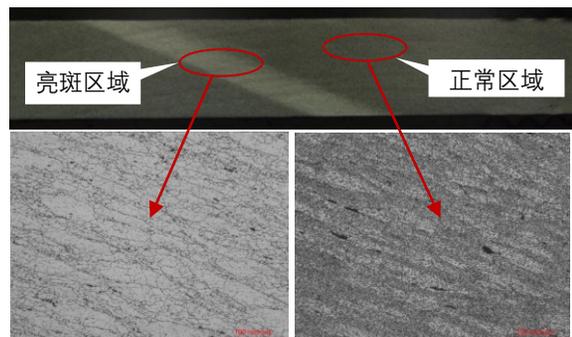


图5 样品亮斑区域的光亮晶组织及正常区域的金相组织

Fig. 5 Bright crystalline structure of the bright spot and microstructure of normal area of the sample

1.4 显微硬度测试

在试样的异常痕迹区域与其他正常区域分别再取5处进行显微硬度测试(HV0.05),测试结果显示:异常

区域的显微硬度值为115~118,平均值为117;正常区域的显微硬度值为112~122,平均值为117。可见异常痕迹处与其他正常区域硬度未见差异。

1.5 化学成分分析

对异常区域及正常区域进行化学成分分析,测试结果见表1。结果表明异常痕迹处Mg含量略微偏低,但成分在技术条件要求范围内,其他元素含量未见明显差异,与能谱分析结果一致。

表1 化学成分
Tab. 1 Chemical composition w/%

分析区域	Cu	Mg	Li	Ti	Zr	Al
正常区域	0.010	5.18	2.16	<0.01	0.10	余
异常痕迹	<0.01	4.91	2.14	<0.01	0.11	余
QSWA12412—2004 标准值	0.05	4.5~6.0	1.9~2.3	0.10	0.07~0.15	余

2 分析与讨论

通过观察与分析,底遮板在磷酸阳极化后表面出现的条状亮斑经打磨不再显现,酸液浸蚀后复现,结合截面观察发现,此白色亮斑呈平行四边形贯穿壁厚,为内部缺陷。化学分析及能谱成分分析结果表明,亮斑区域的Mg含量元素略低于正常区域。亮斑区域的显微硬度与其他区域未见差异,而组织成分与其他区域存在差异:亮斑区域晶粒相对粗大,不同于正常区域的细小 α 组织,为光亮晶组织。

光亮晶粒主要形成于材料熔铸过程,主要有两种途径^[6-9]:一是合金在铸造时,分流盘的漏斗底部可能生成合金元素含量较低的树枝状晶体,当铸造温度较低时,分流盘底部的结晶体不断长大,直到质量过大坠落至液穴底部成为浮游晶;二是铸造机发生振动时,结晶体可能被抖落至液穴底部,与熔体一起凝固成铸锭,形成光亮晶粒。

此底遮板所用原材料为1420铝锂合金,其生产工艺流程为:熔铸→铸锭检测→锻造加工→热处理。经工艺复查,此批1420铝锂合金采用的是双模铸造工艺,即两根铸锭共用同一结晶器盖板和铸造机平台。在铸造过程中,一侧铸锭发生了开裂,开裂引起的振动通过铸造机平台、结晶器盖板等工装传递至另一侧结晶器内,造成分流盘抖动,进而使分流盘底部的结晶体坠落,随液穴凝固后形成光亮晶粒。

综上,底遮板在阳极化后表面出现亮斑的原因是该批底遮板用铸锭在双模铸造的过程中其中一侧发生了开裂,开裂产生的振动使另一侧铸锭结晶器内分流盘底部的结晶体发生坠落,产生了光亮晶粒。光亮晶粒在后续均匀化处理、锻造变形和热处理过程中均无法完全去除,遗留至锻件成品中形成了晶粒粗大、合金元素含量偏低的异常区域。在磷酸阳极化的过程中,该异常区域的氧化速率与正常区

域有所不同,阳极化后区域膜层质量较差,存在色差,宏观上即表现为亮斑缺陷。

3 改进措施

为防止后续底遮板产品中再次出现光亮晶缺陷,采取以下措施可有效避免:(1)严格控制生产工艺,尤其在铸造过程中严密监控工艺参数,防止铸造过程中发生铸锭开裂;(2)450 mm双模铸造时,当一侧铸锭发生开裂,另一侧铸锭的对应位置起下移200 mm(液穴深度150 mm)范围内切除报废。

4 结论

底遮板在磷酸阳极化后表面出现的条状亮斑为光亮晶缺陷,呈平行四边形贯穿壁厚。亮斑区域的显微硬度与其他区域未见差异,而组织成分存在差异:亮斑区域的Mg含量元素略低于正常区域;正常区域为细小 α 组织,亮斑区域晶粒相对粗大,析出相对偏少,为光亮晶组织。结合此底遮板所用原材料1420铝锂合金的生产工艺流程分析,此光亮晶缺陷形成于原材料熔铸过程。此批1420铝锂合金采用的是双模铸造工艺,铸锭在双模铸造过程中其中一侧发生开裂,使另一侧铸锭结晶器内分流盘底部的结晶体振动坠落,随液穴凝固后形成光亮晶粒。光亮晶粒在后续均匀化处理、锻造变形和热处理过程中均无法完全去除,遗留至锻件成品中形成了组织成分异常的亮斑。亮斑区域晶粒粗大、合金元素含量偏低,其氧化速率与正常区域有所不同,经磷酸阳极化后该区域膜层质量较差,存在色差,宏观上即表现为亮斑缺陷。

参考文献

- [1] FRIDLYANDER I N. Aluminum alloys in aircraft in the periods of 1970-2000 and 2001-2015 [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2001, 43(1): 6-10.
- [2] KAIBYSHEV R, SHIPILOVA K, MUSIN F, et al. Achieving high strain rate superplasticity in an Al-Li-Mg alloy through equal channel angular extrusion [J]. Materials Science and Technology, 2005, 21(4): 408-418.
- [3] KAIBYSHEV R, SHIPILOVA K, MUSIN F, et al. Continuous dynamic recrystallization in an Al-Li-Mg-Sc alloy during equal-channel angular extrusion [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 396(12): 341-351.
- [4] 丁灏, 马云霞, 白培康, 等. 1420铝锂合金激光焊接的研究及发展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(24): 1039-1044.
- [5] 潘肃. 铝锂合金的发展及其工艺特性[J]. 航天工艺, 1994(5): 40-43.
- [6] 谢水生, 刘静安, 黄国杰. 铝加工生产技术500问[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] 李念奎, 凌杲, 聂波, 等. 铝合金材料及其热处理技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [8] 腾志贵, 李海仙, 张摺玲, 等. 2A12铝合金 Φ 110 mm铸锭热顶铸造工艺研究[J]. 轻合金加工技术, 2014, 42(6): 34-44.
- [9] 刘静安, 单长智, 候绎, 等. 铝合金材料主要缺陷与质量控制技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 107-110.

多钎缝喷注器真空钎焊工艺

王文平 张志伟 武胜勇 贾春林 张汝俊

(北京控制工程研究所, 北京 100190)

文 摘 针对不同部位多条钎焊缝一次钎焊成型,开展采用BNi-2钎料进行喷注器真空钎焊工艺方法的实验研究。分析了表面洁净度、钎焊温度及钎缝间隙对喷注器密封性的影响。结果表明:钎缝间隙对由高温合金与不锈钢两种材料组成喷注体钎焊接头的密封性有显著影响。合理的钎缝装配间隙为10~15 μm,此间隙使钎缝中的钎着率>90%,并得到了内外部质量、密封性优良的接头。

关键词 喷注器,多钎缝,真空钎焊,钎缝间隙

中图分类号: TG454

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.019

Vacuum Brazing Technology of Multi-Brazing Injector

WANG Wenping ZHANG Zhiwei WU Shengyong JIA Chunlin ZHANG Rujun

(Beijing Institute of Control Engineering, Beijing 100190)

Abstract In order to study the one-shot welding of multiple brazing seams in different parts of the injector, an experimental study on the vacuum brazing process of the injector by using BNi-2 solder was carried out. The effects of surface cleanliness, brazing temperature and brazing gap on the sealing performance of the injector were analyzed. The results show that the gaps between brazing seams have an important influence on the sealing performance of the brazed joints of the injection body composed of high temperature alloy and stainless steel. A reasonable brazing seam assembly gap is 10 to 15 μm, and this gap makes the filling rate of the brazing seam more than 90%, and obtains a joint with excellent internal and external quality and sealing property is obtained.

Key words Injection, Multi-brazing seam, Vacuum brazing, Brazing gap

0 引言

真空钎焊适宜于精密产品的钎焊,可一次钎焊多道焊缝,生产效率高,特别适宜钎焊不锈钢、钛及钛合金、高温合金等,广泛应用于航空、航天等领域,但是对钎焊零件的表面粗糙度、装配质量、配合公差等因素的影响较敏感。

喷注器是发动机的核心部件,一般由高温合金(GH3128)、耐热不锈钢(1Cr18Ni9Ti)等材料组成。由于高温合金、不锈钢性能差别大,且结构复杂、焊缝多,应用于高压、高温条件下,起到强度连接和密封隔离作用,因此焊缝质量对产品性能至关重要,目前绝大部分焊缝采用钎焊的方法进行连接^[1-3]。

本文对喷注器采用真空钎焊工艺连接,研究表面洁净度、钎焊温度及钎缝间隙等因素对喷注器密封性的影响。

1 焊缝结构及技术难点分析

1.1 焊缝结构

喷注器各零件通过真空钎焊焊接而成,见图1。



喷注器结构 下部3条焊缝 上部2条焊缝

图1 喷注器结构和焊缝位置

Fig. 1 The injection structure and weld location

1.2 母材及钎料成分分析

喷注器真空钎焊的母材包括高温合金GH3128(前室)、GH3030(毛细管)、不锈钢1Cr18Ni9Ti(框架、支撑架、法兰盘)。

收稿日期:2019-03-18

第一作者简介:王文平,1985年出生,硕士,主要从事真空电子束焊、钨极氩弧焊、真空钎焊以及热处理等工作。E-mail:306637469@qq.com

BNi-2钎料是镍基钎料应用最为广泛的一种,对不锈钢和高温合金的润湿性、流动性都很好;有较高强度、抗氧化和耐腐蚀性能;钎焊温度范围与不锈钢及高温合金热处理制度相吻合。因此,喷注器选用

BNi-2钎料进行真空钎焊是合理的。钎料形式为粉状,通过与少量聚乙烯醇水溶液进行均匀混合,用细铁丝沾少量钎料进行填充焊缝。主要成分及技术指标如表1所示。

表1 BNi-2钎料的主要成分及参数

Tab. 1 The main constituents and welding parameters of the BNi-2 brazing filler metal

化学成分/%							熔化温度/℃	钎焊温度/℃
Cr	Si	O	B	Fe	其他	Ni		
6.0~8.0	4.0~5.2	≤0.1	2.75~3.5	2.0~4.0	≤0.5	bal	970~1000	1010~1200

1.3 技术难点分析

喷注器真空钎焊技术难点:(1)5条焊缝通过真空钎焊一次成形,需满足钎缝漏率 $\leq 1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L/s}$;(2)毛细管与前室、毛细管与法兰盘之间的焊缝间隙不均匀,且毛细管伸出的长度很短,只有0.4 mm,易引起钎着率较低,导致密封性差,漏率超标,毛细管与前室钎缝钎着率低的金相照片如图2所示,钎料过度流动,使毛细管通道堵塞;(3)毛细管壁厚只有0.2 mm,为了保证毛细管的强度,必须保证钎料在毛细管上的熔蚀 $\leq 50 \mu\text{m}$ 。

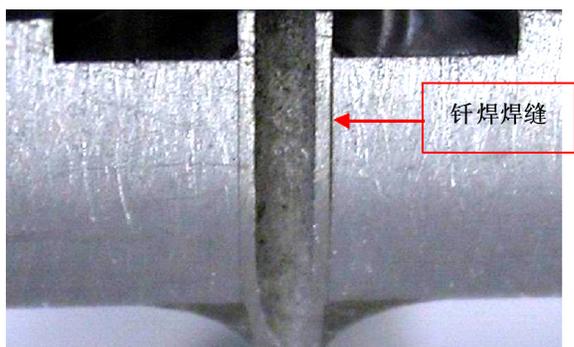


图2 毛细管与前室钎着率

Fig. 2 The brazing rate of capillary and front

2 解决措施

2.1 焊接试验件及试验流程

钎焊设备选用意大利生产的TAV TPH45/25/60型真空炉,工作真空度 $< 5 \text{ mPa}$,炉温均匀性 $\leq \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$,可以满足喷注器真空钎焊的要求。

毛细管与前室、法兰盘之间的钎缝是喷注器保证密封性的重点和难点,作为本文研究重点,其钎缝深度分别为1.75、3 mm,因此选取3 mm作为试验件的钎缝深度,试验件的焊缝结构尺寸如图3所示。试验主要分为三个部分,包括提高焊缝表面洁净度、提高钎焊温度、增大焊缝间隙对喷注器密封性的影响。

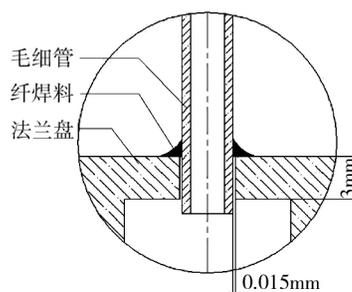


图3 试验件的焊缝结构

Fig. 3 The welding structure of test piece

2.2 表面洁净度、钎焊温度、焊缝间隙对喷注器密封性的影响

2.2.1 焊缝表面洁净度对密封性的影响

工件表面存油污进行真空钎焊时,油污在高温条件下残留工件表面,起到阻钎剂作用,影响液态钎料的润湿铺展以及钎缝成形。另外,在焊前存放过程中,待钎焊工件表面不可避免的会覆盖着氧化物,将妨碍液态钎料在母材上铺展填缝。因此,真空钎焊前必须清除工件表面的油污和氧化物。

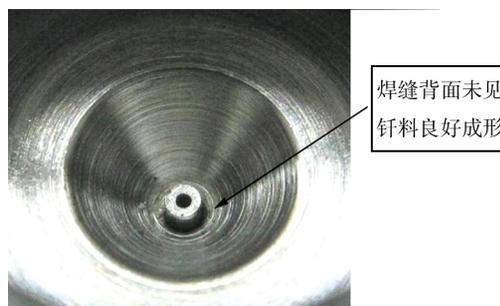


图4 提高表面洁净度后焊缝背面的成形

Fig. 4 The forming of back of welding seam after improving surface cleanliness

在喷注器的焊前清理中,首先应对工件进行去除氧化膜处理,处理后的工件应放置在干燥柜中,并在2个月内完成钎焊。其次,在钎焊前清洗工件时,应使用汽油浸泡清洗,去除工件表面的油污,再使用无水乙醇将工件清洗干净。但是在保持原有的升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 、钎焊温度 $1034 \text{ }^\circ\text{C}$ 、配合间隙 $5 \mu\text{m}$

不变的情况下,仅对工件表面清理进行改进,并没有获得焊缝背面成形良好的钎焊接头,如图4所示,可见,焊缝表面洁净度不是影响密封性的主要原因。

2.2.2 钎焊温度对密封性的影响

钎焊温度是影响焊缝质量的重要影响因素之一。在钎焊温度下熔化的钎料,借助毛细作用力进入接头装配间隙,熔解并扩散进入母材。钎焊温度稍高于钎料熔点,能减小液态钎料表面张力,提高润湿性,增加填缝能力,并与母材充分作用,提高焊缝质量。钎焊温度过高易引起钎料中低沸点成分的蒸发,导致钎料与母材过分相互作用而溶蚀,降低接头强度。保持配合间隙 $5\ \mu\text{m}$ 不变,将钎焊温度从 $1\ 034\ ^\circ\text{C}$ 提高到 $1\ 037\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 040\ ^\circ\text{C}$,分别对试验件进行钎焊,但是也没有获得焊缝背面成形良好的焊接接头,如图5所示,可见,钎焊温度也不是影响密封性的主要原因。

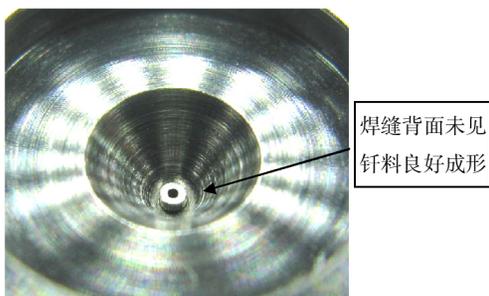


图5 提高钎焊温度后焊缝背面的成形
Fig. 5 The forming of back of welding seam after raising brazing temperature

2.2.3 钎缝间隙对密封性的影响

在钎焊过程中,钎焊间隙决定着钎料的毛细填缝能力以及与母材的相互作用等,必然极大地影响钎焊接头的质量和性能。钎焊间隙如果太小,钎料就很难进入钎焊间隙,如果太大,毛细作用太弱,钎料也很难填入钎焊间隙,钎料与母材之间熔解及扩散能力降低,焊缝力学性能也随之降低。

保持钎焊温度为 $1\ 034\ ^\circ\text{C}$ 不变,将焊缝处的配合间隙分别增加到 $10\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$,分别钎焊了多组试验件,这几组试验件的钎缝中钎料填充情况比较理想,钎缝背面成形良好。因此,钎缝间隙是影响密封性的主要原因。5条钎缝钎焊缝结构都是用千分尺先进行测量毛细管外径尺寸,然后进行粗打孔,随后进行配打孔,检测孔合格的方法是通过磨削方法制作每隔 $1\ \mu\text{m}$ 装配孔的塞规,通规通过装配孔和止规不通过装配孔,保证装配配合间隙在 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

3 改进后钎着率和密封效果

经过上述试验可以看出:钎缝间隙是影响喷注

器钎着率的主要因素,增大焊缝间隙到 10 和 $15\ \mu\text{m}$,钎料就可以填充整条焊缝并在焊缝背面良好成形。钎焊缝件先线切割沿焊缝进行剖切,然后用 $1000\#$ 金相砂纸打磨焊缝抛光,随后进行腐蚀,在 50 倍显微镜下进行观察,发现区域存在个别小孔,填充率 $>90\%$,毛细管处未见溶蚀现象。因此,在后续生产中将喷注器的焊缝间隙调整为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$,焊缝情况如图6所示。

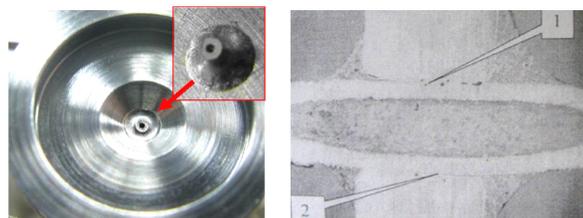


图6 焊缝背面的成形及钎焊填充效果

Fig. 6 The forming of back of welding seam and the effect of brazing filler

钎焊后喷注器密封性用氦质谱仪检测外漏率。采用氦质谱仪加压检漏的方法,实验步骤为:安装好检漏夹具后,用一定体积的气罩罩住检测试件并抽真空,对喷注器加压,充入氦气,检漏压力 $3\ \text{MPa}$,保压时间 $\geq 5\ \text{min}$ 后测外漏率,检测结果显示外漏率为 $7\times 10^{-6}\ \text{Pa}\cdot\text{L}/\text{s}$, $<1\times 10^{-4}\ \text{Pa}\cdot\text{L}/\text{s}$ 。说明该工艺条件下钎焊的毛细管钎焊接头密封性良好。

4 结论

(1)在其他条件钎焊参数不变的条件下,通过提高焊缝表面洁净度,焊缝背面钎焊接头成形较差,焊缝表面洁净度不是影响密封性的主要原因;

(2)在其他条件钎焊参数不变的条件下,改变钎焊温度为 $1\ 034\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 037\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 040\ ^\circ\text{C}$,未获得焊缝背面成形良好的焊接接头,钎焊温度也不是影响密封性的主要原因;

(3)在其他条件钎焊参数不变的条件下,改变配合间隙为 5 、 10 和 $15\ \mu\text{m}$ 。结果显示钎缝间隙在 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 时能获得内外质量优良、密封性良好的钎缝。钎缝间隙是影响密封性的主要原因。

参考文献

- [1] 薛忠明,王奇娟,曲文卿,等. 钛合金与不锈钢高频感应钎焊工艺试验研究[J]. 航天制造技术,2004(6):31-35.
- [2] 贾志华,王轶,马光,等. 铜合金与不锈钢的真空钎焊研究[J]. 金属铸锻焊技术,2010,39(27):195-196.
- [3] 王文平,张志伟,黎月明,等. 一种装卡工装及采用该装卡工装进行毛细管路焊接的方法[P]. 中国, CN201510271969. 7. 2015-10-14.