

厚壁碳/酚醛复合材料热压罐固化工艺优化

马 飞 杨 雯 梁希凤

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 厚壁碳/酚醛复合材料在固化过程中容易产生较大的温度梯度,造成固化不均匀。为了解此类产品在固化过程中内部温度变化和分布,通过在产品内部预埋热电偶的方式,开展了温度监测实验。同时采用DSC及凝胶实验对树脂的固化特性进行了分析。结果表明:在初期阶段的升温过程中,产品内部温度远低于罐体内的温度;酚醛树脂随着温度的升高,流动性能变好,在95~100℃时开始凝胶,出现聚合放热现象。依据以上实验结果对固化工艺进行了优化,主要包括延长各温度点的保温时间、延缓初期的升温速率、调整加全压的时机、增加树脂凝胶温度点的保温段。最后对优化后的固化工艺进行了验证,结果表明优化后的固化工艺合理,产品经超声波检测,内部缺陷大大减少,质量均一性得到了有效提高。

关键词 热压罐,碳/酚醛,固化工艺,超声波检测,缺陷

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.012

Optimize Curing Process in Autoclave of Thick Wall Carbon Fibers/Phenolic Composite

MA Fei YANG Wen LIANG Xifeng

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

Abstract A great temperature gradient easily occurred in the curing process of the thick wall carbon fibers/phenolic composite, usually caused an uneven curing. This paper focused on the research of temperature change inside this kind of product during curing through a temperature monitoring experiment by immersion a thermocouple inside of the product. Meanwhile, the curing reaction behavior of phenolic was studied by DSC technique and gel test. Experimental results showed that internal temperature of product was much below than inside of autoclave during the early stage of raising temperature. The resin flew better with increase of temperature, and exothermic polymerization began when the resin gel at 95°C to 100°C. Then the curing system is optimized according to the experiment results, including extend holding time of each temperature, delay the heating rate at early time, adjust the time of total pressure and increase preservation at gel. In the end, the verification is conducted. The results show that optimized curing system is reasonable, a great decrease of defect is confirmed by ultrasonic detector and the quality uniformity of product is improved effectively.

Key words Autoclave, Carbon Fibers/Phenolic, Curing system, Ultrasonic detector, Defect

0 引言

碳/酚醛复合材料已广泛应用于固体火箭发动机喷管等防热构件^[1-3]。随着武器系统的升级,火箭发动机喷管的工况条件将更加严苛,为提高发动机的可靠性,一般通过增加碳/酚醛材料的厚度来满足要求。对于厚度<20 mm的产品,在通常的固化历程下,就能够得到性能良好的复合材料产品^[4]。当产品的厚度>20 mm时,在固化过程中容易产生较大的温度梯

度,并导致产品内部较大残余应力的出现和分层现象的发生^[5-7]。为了解此类厚壁碳/酚醛产品在固化过程中内部温度变化,指导类似结构产品的固化成型,本文通过温度监测实验,优化了适合于厚壁碳/酚醛复合材料的热压罐固化工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

1K 聚丙烯腈基平纹碳布:吉林神州碳纤维有限

收稿日期:2016-12-01;修回日期:2017-03-07

第一作者简介:马飞,1984年出生,硕士,工程师,主要从事树脂基复合材料的研究。E-mail:morphine1984@126.com

责任公司, 牌号: JT300A-1KB-A10-1; 低压钎酚醛树脂: 北京玻璃钢院复合材料有限公司, 牌号: DFQS-3。

1.2 设备及仪器

Φ1 m×3 m 热压罐, 航空规划设计院; DSC2014F1 型差示扫描量热仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; TH-01-250-B 精密控温烘箱, 赛普斯天宇设备有限责任公司; E 型热电偶: WREK-100 型; 无纸记录仪: 显示精度(0.5±0.03)℃; HS5 衰减型超声波检测仪。

1.3 实验过程

1.3.1 产品内部测温实验

实验的产品厚度约为 36.5 mm, 按照图 1 所示位置, 设定 3 个测温点, 埋入 3 根热电偶, 用于监测在固化过程中不同位置的温度变化情况。

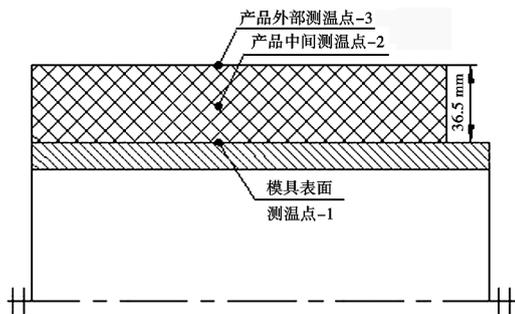


图 1 测温点分布图

Fig.1 Distribution of the temperature measurement point

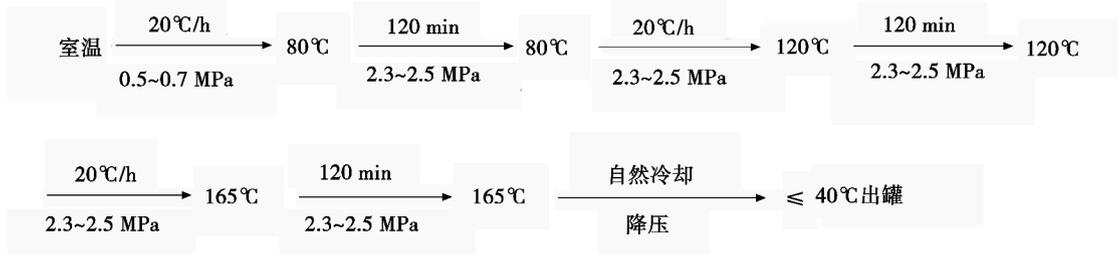
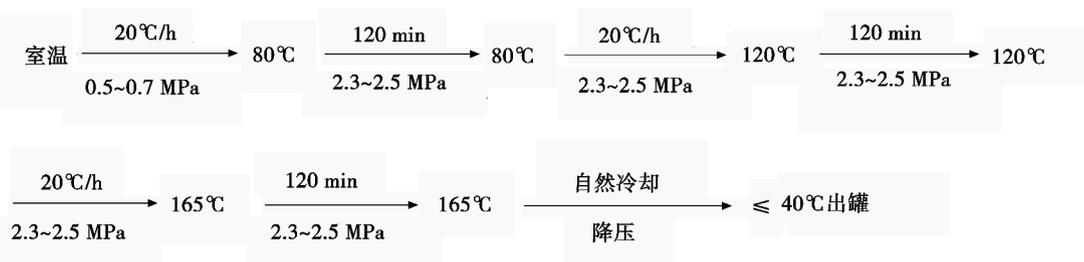


图 2 测温实验连接示意图

Fig.2 Connection diagram of the temperature measurement experiment

准备工作完成后, 测温实验的固化工艺按以下历程执行, 其中升温开始加初压, 至(80±3)℃时开始加全压; 固化开始即抽真空, 真空度 ≤ -0.093 MPa, 温度至 165℃时停止抽真空。



1.3.2 树脂凝胶实验

根据 GJB1059.4, 进行钎酚醛树脂的凝胶实验, 观察树脂状态的变化情况, 记录钎酚醛树脂在不同温度下的凝胶情况, 为固化工艺的优化提供数据支撑。

1.3.3 树脂 DSC 测试

对钎酚醛树脂进行 DSC 分析, 分别测试不同升温速率下的固化反应特性, 外推出固化反应起始温度 T_i 、固化反应峰顶温度 T_p 、固化终止温度 T_f , 并与测温实验得出的结果进行对比。

1.4 检测与分析

依据所标准 Q/GB 201—2005《布带缠绕件超声波检测及放行标准》, 采用 HS5 衰减型超声波检测仪对产品内部质量情况进行检测, 对优化前后的固化工艺做出评价。

2 测温结果与分析

2.1 测温实验分析

将准备好的测温产品放入热压罐中, 按设定好的固化工艺进行实验, 通过无纸记录仪实时采集模具表面、产品中点及外部三个位置在不同时间段的温度情况, 具体结果如图 3 所示。

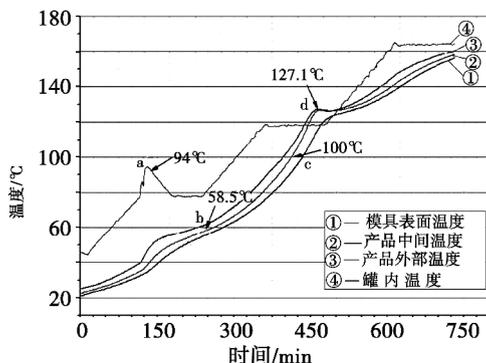


图 3 产品固化过程中不同位置的温度曲线图

Fig.3 Temperature curves of different positions during curing process

从图3可以看出,由于气体比热容小于金属与复合材料的比热容,所以升温初期,罐体内温度高于产品内部的温度。当温度达到80℃时开始加全压,此时罐体内温度出现一个快速上冲阶段,温度由80℃升至94℃(*a*点),温度由出现上冲至恢复到80℃的持续时间约为56 min,这一现象的原因可以由“理想气体状态方程”解释。

当80℃保温2 h结束时,碳层中间温度只有58.5℃(*b*点),远远低于罐体内温度。此后随着罐体内温度继续升高,产品各部位温度也有所升高,但远远低于罐体内温度。当碳层中间温度达到约100℃时(图中*c*点),碳层中间测温点温度曲线斜率逐渐增大($\text{tg } \alpha$ 由0.32增加至0.44),温度上升速度增大,说明此时产品内部树脂开始反应。当120℃保温至85 min时,开始出现碳层中间与碳层外部温度高于罐体内温度的现象(*d*点),通过分析认为主要是由于酚醛树脂发生聚合反应,大量放热导致温度升高。

2.2 树脂 DSC 分析

对酚醛树脂进行 DSC 分析,外推做出3点固化温度(图4),可以看出,其反应起始、峰顶及终止温度分别为105.1、139.6和162.85℃。测试结果的 T_i 与测温产品中的分析结果一致。

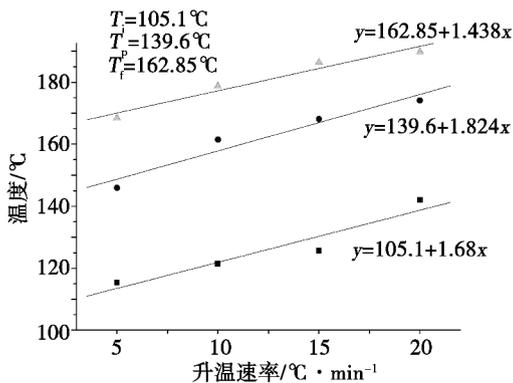


图4 酚醛树脂固化外推线图

Fig.4 Curing extrapolation chart of phenolic

2.3 树脂凝胶实验分析

根据 GJB 1059.4,进行钡酚醛树脂的凝胶实验。采用精密控温烘箱,烘箱的升温速率与测温实验的温度制度相同,温度在80~100℃时,每5℃用玻璃棒搅动树脂原胶,观察树脂流动情况;超过100℃时,每2℃观察树脂流动情况(表1)。可以看出,酚醛树脂

在95℃之前未发生反应,95~100℃时树脂表面开始“结皮”,出现凝胶;104℃以后全部凝胶,逐渐变为橡胶状黏弹体,当温度继续上升至110℃时完全变为固态。

表1 酚醛树脂凝胶情况表

Tab.1 Gel course of phenolic

温度/℃	流动情况	拉丝情况	溶解情况
80	流动	未拉丝	可溶解
85	流动	未拉丝	可溶解
90	流动	未拉丝	可溶解
95	表面结皮,内部流动	未拉丝	可溶解
100	不流动,开始凝胶	未拉丝	可溶解
102	不流动	拉丝	可溶解
104	全部凝胶	拉丝	可溶解
106	橡胶状,弹性大	不拉丝	半溶解
108	橡胶状,弹性小	不拉丝	半溶解
110	变硬,无弹性	不拉丝	不溶解

3 工艺优化

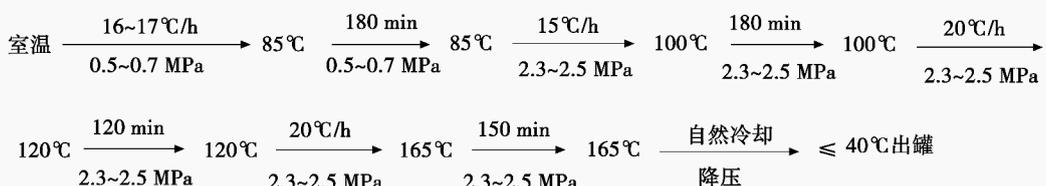
综上所述,酚醛树脂在95℃之前具有良好的流动性,并且温度越高流动性越好。热压罐固化时,由于比热容的不同,罐体内温度要高于产品内部温度,因此需要延长保温时间,使产品内部温度与罐体内温度尽可能接近。酚醛树脂在95~100℃时开始凝胶,出现聚合放热现象,需要在固化过程中设置一个保温段,以防止聚合速度过快导致产品内部温度急剧上升。因此固化工艺制度进行如下调整。

(1)将80℃保温提高到85℃,保温时间从2 h延长至3 h,在升至100℃之前,升温速率从20℃/h降至(15~17)℃/h,以尽可能缩小罐体内温度和产品内部温度的差异。

(2)在酚醛树脂凝胶起始点100℃附近增加一个保温段,使树脂得到充分反应,同时消除树脂聚合反应过程中由于温度过高导致的树脂爆聚现象,减缓固化反应的剧烈程度。

(3)将加全压时机调整到85℃保温3 h结束,根据测温实验可以推测出,此时产品内部温度已经接近85℃,树脂流动性好,加全压(2.3~2.5) MPa后,既可以保证压实效果,不会造成产品贫胶,也不会造成温度过高而使树脂提前凝胶。

根据测温实验结果,将固化制度优化,固化开始即抽真空,真空度 ≤ -0.093 MPa,温度至165℃时停止抽真空。固化工艺优化前后对比见图5。



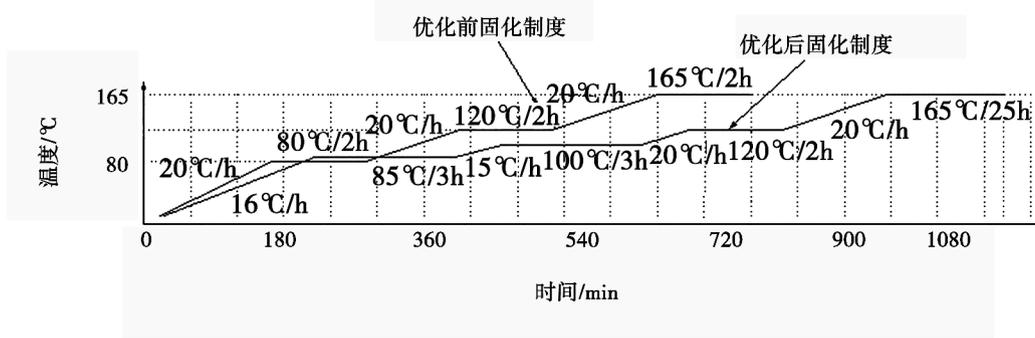


图 5 固化工艺优化前后对比图

Fig.5 Comparison diagram of curing process before and after optimization

4 结果验证

品的生产,通过 HS5 衰减型超声波检测仪对产品内部的质量进行了检测,检测结果见表 2。

采用优化前后的固化工艺分别进行了某型号产

表 2 产品超声波检测结果

Tab.2 Ultrasonic test results of the products

产品	固化工艺	检测结果
1#	优化前	53~68 dB,33~45(413 cm ²),35~46(209 cm ²),38~45(24 cm ²),33~41(55 cm ²),39~45(35 cm ²),40~46(13 cm ²)
2#	优化后	51~66 dB,无异常区域

从表 2 的检测结果可以看出,采用优化前的固化工艺生产的产品 1 存在大面积的缺陷,而采用优化后的固化工艺生产的产品 2 检测未发现任何异常,产品内部质量均一性良好。因此通过对比两种固化工艺可以看出,优化后的固化工艺更适用于厚壁碳/酚醛复合材料的固化成型。

5 结论

以厚壁碳/酚醛复合材料为研究对象,通过开展温度监测实验,了解了该类结构产品在固化过程中内部不同位置的温度变化和分布,同时依据测温实验的结果、树脂 DSC 分析及凝胶实验的结果对固化工艺进行了优化,优化的内容包括:延长各温度点的保温时间、延缓初期的升温速率、调整加全压的时机、增加树脂凝胶温度点的保温段。最后对优化后的固化工艺进行了验证,结果表明:采用优化后的固化工艺合理,产品经超声波检测,内部缺陷大大减少,质量均一性得到了有效提高。

参考文献

[1] 王光林,蔡娥,等.固体火箭发动机设计[M].航空专业教材编审室,1985.
 [2] 邱哲明,陈明义,杨传荣,等.固体火箭发动机材料与工艺[M].北京:宇航出版社,1995:1-10.
 [3] 王井岗,汤佳奇,焦扬声.耐烧蚀材料的进展—碳纤维/酚醛、碳/碳复合材料的研究和应用[J].玻璃钢/复合材料,1993(2):26.
 [4] 郭战胜,张俊乾,等.厚截面复合材料的制造工艺及其力学问题[C].第十五届全国复合材料学术会议论文集(上册),哈尔滨,2008:449-452.
 [5] KIM J S,LEE D G.Development of an autoclave cure cycle with cooling and reheating steps for thick thermoset composite laminates[J].Journal of Composite Materials,1997,31(22):2264-2282.
 [6] YANG Z L,LEE S.Optimized curing of thick section composite laminates[J].Materials and Manufacturing Processes,2001,16(4):541-560.
 [7] 张纪奎,付正国,吴烈苏,等.厚截面复合材料结构固化残余应力研究进展[J].高科技纤维与应用,2012,37(6):57-62.