

C_f/E 预浸料先进拉挤固化工艺

齐俊伟 宋伟 肖军 邓磊明 罗鹏

(南京航空航天大学,南京 210016)

文 摘 为探索与预浸料先进拉挤成型技术相适应的工艺方案,采用 DSC 研究了碳纤维/环氧预浸料 USN12500 的固化放热过程,对 USN12500 的典型固化工艺进行改进,以此为基础设计了不同压力和加压时机下的试验方案,采用实验室现有设备模拟先进拉挤过程制备了试样,以制品的孔隙率作为考察指标优选了的拉挤成型固化的工艺参数。结果表明:制品在 110℃ 下处理 20 min,热压阶段 130℃ 下处理 15 min 同时保持 0.4 MPa 的工艺压力,后固化 150℃ 下处理 1.5 h 为工艺试验的优化方案,并且能够制得孔隙率<1.1% 的制品。

关键词 预浸料,先进拉挤,DSC,压力,孔隙率

Advanced Pultrusion Curing Process of C_f/E Prepreg

Qi Junwei Song Wei Xiao Jun Deng Leiming Luo Peng

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract To explore prepreg curing process which adjust to advanced pultrusion technology, curing exothermic process of carbon fiber/epoxy prepreg was studied in this work with differential scanning calorimetry (DSC) to improve the typical curing process of prepreg USN12500. Then the process schemes were designed and conducted with pressure values and the time to apply pressures as variables. Based on the available equipments in the laboratory, the curing process of prepreg adopt with advanced pultrusion was simulated and samples were prepared. With void content as investigation index we optimized the curing process parameters of advanced pultrusion. The results of the test indicate that final process scheme was optimized with pretreating the prepreg at 110℃ for 20 min, then curing at 130℃ for 15 min under pressure of 0.4 MPa, and finally postcuring at 150℃ for 1.5 h. The test verifacated that void content less than 1.1% in composites profiles can be prepared.

Key words Prepreg, Advanced pultrusion, DSC, Pressure, Void content

0 引言

鉴于传统纤维拉挤制品横向强度差的缺点, JAMCO 公司提出了预浸料的先进拉挤 (Advanced Pultrusion) 自动化成型技术,简称 ADP^[1]。先进拉挤通过设计预浸料铺层实现了制品力学性能可设计性。预浸料在牵引通过预成型、热压及后固化装置后即可完成固化定型过程。先进拉挤工艺结合了拉挤成型和层压成型的优点,在制品性能方面达到了热压罐工艺的水准,并且实现了在较短模具中生产较长制品的目的。ADP 使用的原材料是预浸料,但固化工艺流程与典型的热压罐固化工艺有所不同。

从图 1 可以看出预浸料典型固化曲线只有两个

温度平台[图 1(a)],而且所有的升降温过程都是在一个模具中完成,这使得制品的成型周期延长。先进拉挤成型在前两个温度平台(固化平台)的基础上增加一个后固化温度平台即可得到三个温度平台[图 1(b)],分别与先进拉挤的预成型温度、热压温度及后固化温度相对应。这三个温度分布在相互独立的三个装置(预成型、热压、后固化)上,由此而来,原先在一个模具中完成的固化过程现在则被分配到三个加热装置上同时进行,大大节省了时间。通过调整先进拉挤各阶段加热装置的长度,配合合适的拉挤速度即可以实现对预浸料在三个温度平台下停留时间的控制。由于制品经过预成型进入热压模具即开始加压,

收稿日期:2011-03-07

基金项目:国家 04 重大专项(2010ZX04016-013)

作者简介:齐俊伟,1964 年出生,高级工程师,主要研究方向复合材料自动化制造技术。Email:qijunwei@nuaa.edu.cn

因此树脂经预成型阶段后需要达到一定的凝胶程度才能保证制品压制过程中树脂不发生过多流失的现象,本文设计了不同压力和加压时机的工艺方案,在自行设计的热压装置上制备了试验板材,对制品的孔隙率进行研究,完成了工艺方案的初步优选。

TA20000 差示扫描量热仪, DHG-9246 电热恒温鼓风干燥箱,美国 NDT Systems 超声波彩色扫描仪 Portascan 007 配合 Curlin-Air 复合材料检测仪, HI-ROX KH-7700 三维视频显微镜,自制热压设备。

1.3 DSC 测试

由于拉挤过程强调效率因素,要求尽量缩短试件在各温度下的保温时间,同时制品经热压阶段后需要达到必要的固化度以保证其在后固化过程中具有一定的保持原有形状的能力,通过动态 DSC 测试以及前两个平台温度下的等温 DSC 测试,估算制品在热压阶段固化度达到 60% - 80% [2] 所需要的时间。

DSC 测试采用美国 TA 公司制造的 TA20000 型差示扫描量热仪,对 USN12500 预浸料样品分别进行等温和动态 DSC 测试,等温 DSC 测试的温度分别为 110、130℃;动态 DSC 测试的升温速率分别为 2、5、7、10℃/min,扫描的温度是室温 ~ 300℃,所有试验均采用 N₂ 保护,每一个测试样品的质量大约为 10 mg。在等温测试过程中,样品放入炉体之后采用快速升温的方式(升温速率 30℃/min)升到指定温度,以此减小升温过程对等温条件下树脂固化放热的影响。

2 结果与分析

2.1 DSC 测试结果分析

不同升温速率下的动态 DSC 曲线见图 3,随升温速率的增加,树脂的固化反应向更高的温度移动。

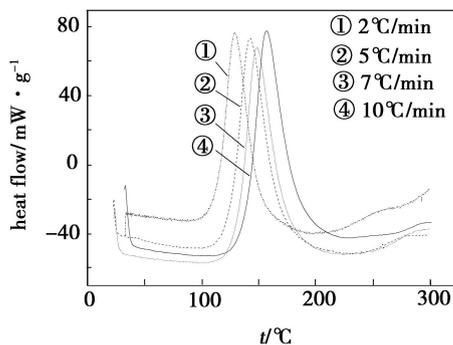


图 3 不同升温速率下的动态 DSC 曲线

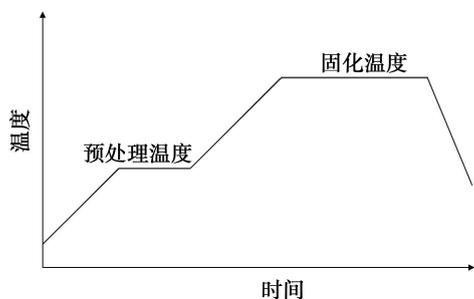
Fig. 3 DSC curves under different heating rates

根据 DSC 测试结果,将不同升温速率下 DSC 曲线放热峰的特征温度以及放热峰的面积列于表 2 中。

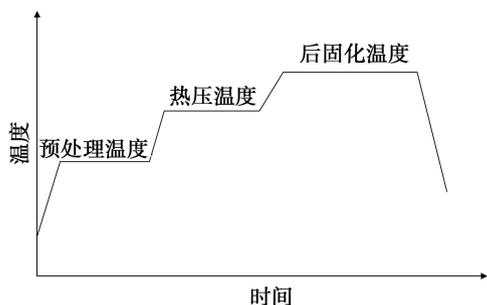
表 2 升温速率-DSC 曲线特征参数表

Tab. 2 Heating rates-DSC curve parameters

升温速率 /°C · min ⁻¹	峰始温度 <i>t</i> _i /°C	峰值温度 <i>t</i> _p /°C	峰终温度 <i>t</i> _f /°C	放热峰面积 /J · g ⁻¹
2	111.80	129.26	155.4	100.27
5	125.32	143.44	173.02	96.10
7	130.07	148.34	178.84	92.64
10	135.43	154.17	183.62	89.11



(a) 典型固化曲线



(b) 先进拉挤固化曲线

图 1 预浸料典型和先进拉挤固化工艺曲线比较

Fig. 1 Prepreg curing process curves of typical and advanced pultrusion

1 实验

1.1 原材料

USN12500 单向碳纤维/环氧预浸料,威海光威复合材料公司生产,物理性质见表 1,其典型的固化工艺曲线见图 2。

表 1 USN12500 预浸料的物理性质

Tab. 1 Prepreg physical properties of USN12500

面密度 /g · m ⁻²	树脂含量 wt/%	纤维含量 /g · m ⁻²	厚度 /mm	挥发分 /%
187	33	125	0.13	≤1.0

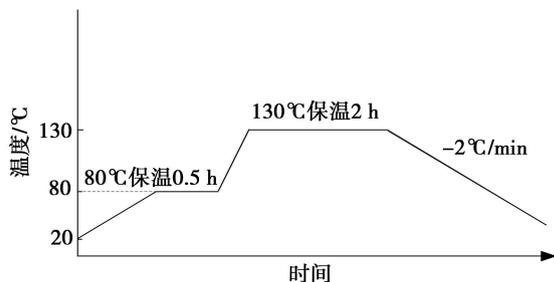


图 2 USN12500 典型固化工艺曲线

Fig. 2 Typical curves of USN12500 curing process

1.2 试验设备

对表 2 中的放热峰特征温度和升温速率进行线性拟合可得到图 4 的结果。

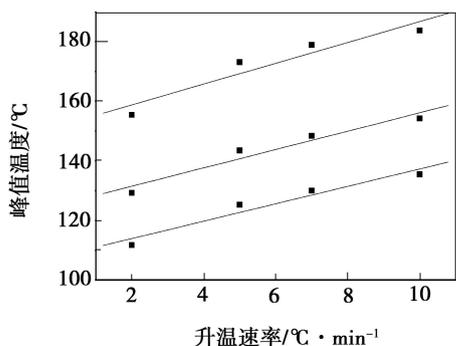


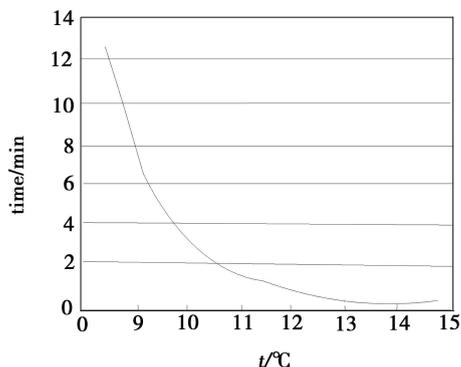
图 4 USN12500 放热峰特征温度—升温速率的关系曲线

Fig. 4 Characteristic temperatures of exothermic peak-heating vs rate curves of USN12500

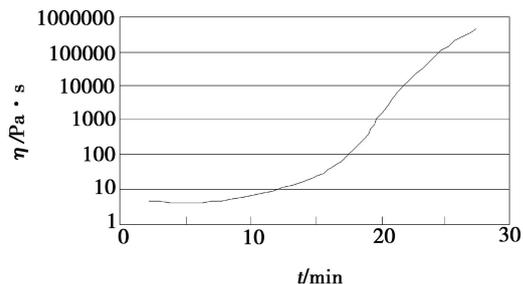
利用外推法得到 DSC 曲线放热峰在升温速率为 0 时所对应的特征温度值, t_i 为 108℃, t_p 为 125.35℃, t_f 为 151.77℃。根据文献[3-4]可确定预浸料的凝胶温度 t_{gel} 为 108℃, 固化温度 t_{cure} 为 125℃, 后固化温度 t_{post} 为 150℃。

2.2 试验方案设计

USN12500 预浸料所使用 7901 环氧树脂黏度特性曲线由威海光威复合材料公司提供, 见图 5。80℃ 的树脂的凝胶时间超过了 120 min, 所以需要提高预处理温度, 以促使树脂尽快达到凝胶点, 保证制品在热压阶段不至于过量流胶, 以此确定新方案的因素: 由动态 DSC 的分析结果(图 4)可知树脂的 t_{gel} 为 (108℃), 因此将预处理温度(80℃)提高到 110℃ 下设置第一个温度平台, 第二个平台即热压温度仍然为 130℃, 后固化温度 150℃。从图 5(a) 可以看出 110℃ 下树脂的凝胶时间约为 15 min, 由于预浸料升温过程中纤维会吸收一定的热量, 所以预浸料实际的凝胶时间较单纯的树脂会长一些, 为此初步确定加压时机为 15、20、25 min 三个水平。



(a) 温度和凝胶时间的关系



(b) 110℃ 下树脂黏度的变化

图 5 USN12500 预浸料所用树脂的特性曲线

Fig. 5 Characteristic curve of resin used in USN12500 prepreg 制品从热压模具出模后需要达到 60% ~ 80% 的固化度, 树脂固化过程中某一时刻固化度 α 和固化反应速率 $d\alpha/dt$ 可以表示为式(1)、式(2):

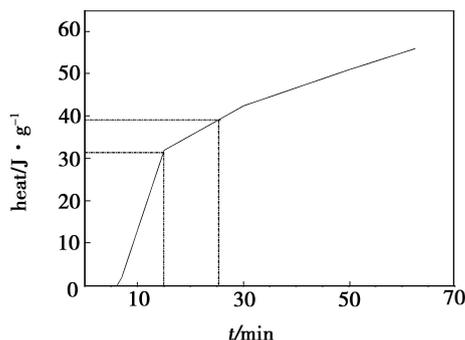
$$\alpha = \frac{H(t)}{H_u} \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH(t)/dt}{H_u} \quad (2)$$

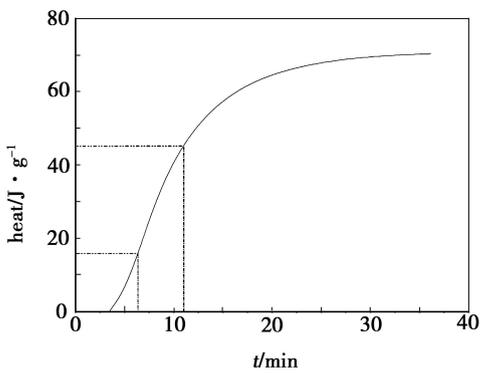
H_u 为固化反应的总反应热, 即一定量的树脂完全固化所放出的热量, H_u 可由动态固化反应热求得, 因为在动态固化条件下树脂可达到完全固化; $H(t)$ 为树脂固化到 t 时刻所放出的热量, 即 DSC 曲线从放热开始到 t 时刻所包围的面积, 如式(3)。

$$H(t) = \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \quad (3)$$

对预浸料在 110℃ 下的等温扫描曲线进行积分计算得到的放热量随时间变化的曲线见[图 6(a)], 预浸料在 110℃ 等温条件下的处理 15 ~ 25 min 所对应的放热量为 32 ~ 40 J/g, 又已知树脂的总放热量 $H_u = 94.53$ J/g, 所以当预浸料到达 60% ~ 80% 固化度时, 放出的热量为 $H_u \times (0.6 \sim 0.8) = 56.72 \sim 75.62$ J/g, 130℃ 下等温处理时预浸料还应该放出的热量可以由上述两式之差求得, 即 16.72 ~ 43.62 J/g, 再对照 130℃ 等温处理放热量与时间关系曲线[图 6(b)] 即可得出预浸料达到 60% ~ 80% 固化度的前提下 130℃ 下相应的处理时间约为 6 ~ 11 min。为保证制品的固化度不偏低, 选定 130℃ 的热压时间为 15 min; 后固化温度 150℃, 时间为 1.5 h。



(a) 110℃



(b) 130℃

图6 USN12500 等温条件下放热量与时间关系曲线

Fig. 6 Curve of heat and time for USN12500 on isothermal conditions

由于制品的厚度比较小,属于薄壁制品,实际生产中多采用低压工艺对薄壁制品进行固化成型。参考低压成型的工艺压力 0.1~0.7 MPa^[5]。据此压力确定为 0.2、0.4、0.6 MPa 三个水平,由图 5(b)可知树脂在 110℃、15 min 黏度较高,可以对制品采用一次加全压的方式加压。因为压力研究中的主要因素是加压时机(A 因素)和压力大小(B 因素),所以根据两因素不重复试验的方法^[6-7]进行试验设计,具体试验方案见表 3。

表 3 试验方案表

Tab. 3 Test scheme

A 因素 /min	B 因素/MPa		
	0.2	0.4	0.6
15	1 [#]	4 [#]	7 [#]
20	2 [#]	5 [#]	8 [#]
25	3 [#]	6 [#]	9 [#]

试样制备^[8]:将 USN12500 预浸料裁剪为 480 mm×50 mm 的片材,按 0°方向将预浸料片材逐层铺贴至 16 层,严格按照表 3 中的方案对 9 组试验的板材进行制备,预处理及后固化处理在烘箱中完成,热压阶段则是在自制的热压装置上完成。层间剪切测试依照 ASTM D2344/D2344M—00(06)《Standard Test Method for Short Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials》。孔隙含量测试的试样制备方法参照 GB/T 3365—82《碳纤维增强塑料孔隙含量检验方

表 5 方差分析结果

Tab. 5 Analysis of variance

方差来源	离差平方和	自由度	平均离差平方和	F 值	F 临界值(α=0.05)	显著性
A	0.48	2	0.24	0.96	6.94	不显著
B	3.89	2	1.945	9.58		显著
e	1.00	4	0.25			
总和	5.37	8				

法》,采用三维视频显微镜对试样进行孔隙率的测定,该显微镜系统配备了图像分析软件,在视野的图像内直接标示出气孔的轮廓即可计算孔隙的面积,然后用孔隙的面积之和除以试样观察面的截面积即可求出孔隙含量。

2.3 孔隙率分析

为分析孔隙率对制品力学性能的影响,对制品进行了短梁剪切测试,首先选择跨距为 8 mm,由于制品偏薄,测试过程中试样没有发生层间的剪切破坏,将跨距进一步缩小,试样仍然没有发生典型的层间剪切破坏,采用试样的最大破坏值进行层间剪切强度的计算。虽然测试结果与标准测试结果存在差异,但短梁剪切的测试结果还是反映出孔隙率对制品力学性能的影响,随着孔隙率的增大,对应的试样层间剪切强度有减小的趋势。试样孔隙率每增加 1%,层间剪切强度大约下降 7.89%—21.23%,由于层间剪切测试过程中制品偏薄,试样的破坏形式不典型,因此层间剪切强度不一定能真实反映试验的结果。下面将着重对孔隙率进行分析,以实现试验方案的优选。

孔隙率测定结果见表 4,3[#]试样(压力 0.2 MPa、加压时机设在 25 min),层合板的孔隙率最高(3.09%);4[#]试样(压力 0.4 MPa,加压时机设置在 15 min),层合板孔隙率最低(0.58%);0.4 MPa 下孔隙率普遍较小,而 0.2 MPa 下孔隙率普遍较大。孔隙率的方差分析结果见表 5。

表 4 孔隙率和短梁剪切测试结果

Tab. 4 Test results of void content and short beam strength

试样	层间剪切强度/MPa	孔隙率/%
1 [#]	58.23	2.32
2 [#]	59.45	1.67
3 [#]	55.73	3.09
4 [#]	68.28	0.58
5 [#]	66.14	1.09
6 [#]	72.36	0.83
7 [#]	61.47	1.52
8 [#]	70.79	0.71
9 [#]	63.22	1.23

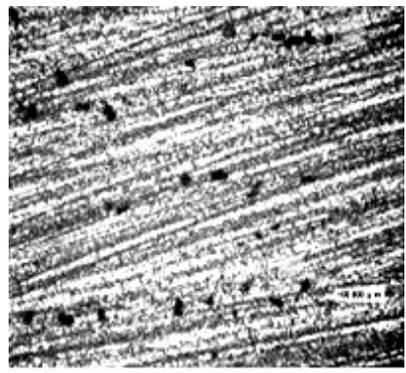
根据表 5 的 F 值比较结果 ($F_B > F > F_A$) 可知压力大小的差异对孔隙率的影响比较显著,而加压时机的差异对孔隙率的影响则不够显著,根据因素平均离差平方和的意义,它主要反映因素水平的波动所引起的试验结果的变化,A 因素的平均离差平方和较小,与误差平均离差平方和比较接近,说明 A 因素不够显著,即孔隙率变化受加压时机的影响较小。这可能与试验中没有考虑交互作用有关,下面将就显微镜下观察的结果,就压力和加压时机对孔隙形貌的影响进行分析。

加压过程中压力的传递,首先是树脂承受压力,只有当纤维之间相互接触并传递载荷的时候,树脂内部才会发生压力降,因此树脂内部的压力随层合板的逐渐压实而降低,直到全部压实,传递到叠层预浸料底部的压力与所加压力相同。热压过程中树脂与纤维共同承受压力满足如下方程^[9]:

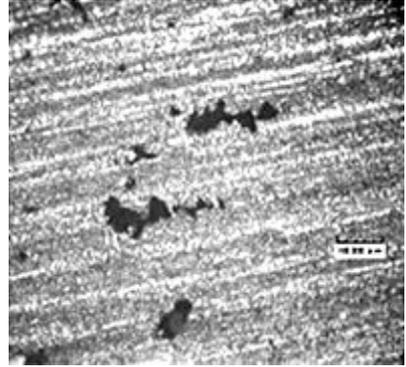
$$\sigma = p_f + p_r \quad (4)$$

式中, σ 为外加压力, p_f 为纤维承受的压力, p_r 为树脂承受的压力。若孔隙压力等于或超过周围树脂的静压力 P_r ,孔隙就会稳定,甚至可以长大。

从如图 7 可见,同一固化压力(0.2 MPa)下,不同加压时机孔隙变化基本上呈现加压时机靠前(15 min)时,大部分的孔隙尺寸较小,面积在 $300 \sim 500 \mu\text{m}^2$,而且孔隙含量较低;而加压时机为 25 min 时孔隙尺寸较大,尺寸大的孔隙所占的比例高于尺寸小的孔隙所占的比例,同时孔隙率也有所上升。这是由于加压时机靠前,预浸料层合板中的树脂的流动性较好,树脂裹挟着气泡沿层合板边缘流出,同时 0.2 MPa 的压力下制品中树脂的压力 P_r 下降不够明显,树脂内的压力足以阻止气孔的生长,因此制得的层合板孔隙率较低。而加压时机靠后(25 min)叠层预浸料中的树脂已基本凝胶,这时再施加 0.2 MPa 的压力,由于压力较小气孔难以压垮,因而孔隙率有所升高。但是当压力为 0.6 MPa 时,反而加压时机靠前(15 min)的制品孔隙含量高一些,而加压时机靠后(25 min)的制品孔隙率低一些,这是因为加压时机靠前树脂的流动性好,压力过高导致大量树脂流出,此时层合板内的纤维承受了大部分载荷,树脂体内的压力下降明显,同时由于温度升高造成水蒸汽分压升高,容易产生气泡。当加压时机靠后时,虽然树脂已经凝胶,但由于 0.6 MPa 的压力足够大,可以将气泡压垮,孔隙率会低一些。



(a) 15 min 400×

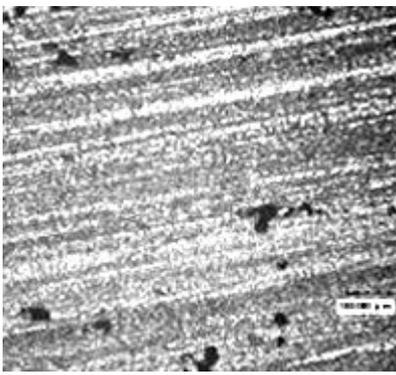


(b) 25 min 400×

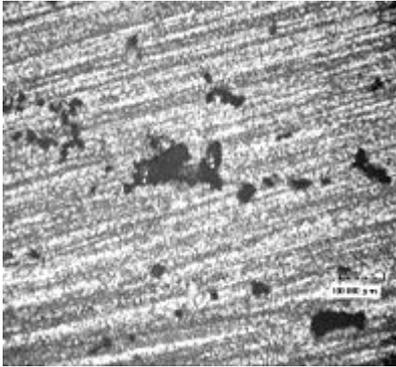
图 7 相同压力(0.2 MPa)不同加压时机下孔隙的形貌
Fig. 7 Void morphology under the same pressure (0.2 MPa) with different pressure apply time

同一加压时机、不同压力下,制品孔隙形貌如图 8 所示。同一加压时机的条件下(25 min),压力为 0.6 MPa 的层压板中气孔比较分散但气孔的尺寸较小,而 0.2 MPa 的压力下层压板的气孔比较分散但是尺寸相对较大,并且气孔之间出现了相互合并的现象,经过前面的分析可以知道,加压时机设置在 25 min 时可能已经超过了叠层预浸料中树脂的凝胶点,此时 0.2 MPa 的压力很难再压实制品,但是较大的压力(0.6 MPa)对气孔长大表现出一定的抑制作用。加压时机设置在 15 min 时较早,加压时树脂流失较多,设置在 25 min 时树脂已经很难再压实,而加压时机设置在 20 min 较为合适,且制得的板材孔隙率较低。

从图 9(a)可以看出,0.4 MPa 压力下制得的层合板,孔隙比较分散,而且孔隙的尺寸比较小[图 9(b)],这可能是由于预浸料中的树脂在 110°C 下处理 20 min 后开始凝胶,树脂显示出一定的黏弹状态,此时加压,树脂可以发生轻微的流动,但不会大量流失,因此可以制得孔隙率较低的制品。同时含有分散孔隙的制品比含集中孔隙的制品抗破坏能力更强,因此压力应选择 0.4 MPa。

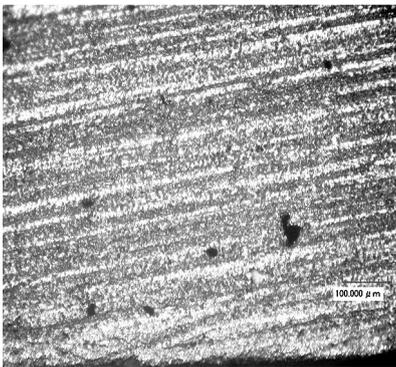


(a) 0.6 MPa 400×



(b) 0.2 MPa 400×

图8 相同加压时机(25 min)不同压力下孔隙的形貌
Fig.8 Void morphology under same pressure apply time (0.2 MPa) with different pressure



(a) 400×



(b) 1 050×

图9 0.4 MPa 压力下加压时机设置在 20 min 典型孔隙形貌
Fig.9 Void morphology under pressure 0.4 MPa of with pressure apply time of 20 min

综合上面的分析结果最终确定制品的工艺压力为 0.4 MPa, 加压时机确定为 20 min 即 110℃ 下处理 20 min 后对制品施加压力。因此可以确定制品的最终固化工序参数为预处理 110℃/20 min, 热压阶段 130℃/15 min、工艺压力 0.4 MPa 以及后固化 150℃/1.5 h (制得的板材孔隙率为 1.09%)。

3 结论

(1) 对测试结果进行方差分析表明: 压力的差异对孔隙率的影响比较显著, 而加压时机的差异对孔隙率的影响则不够显著

(2) 同一固化压力下, 不同加压时机孔隙变化基本上呈现加压时机靠前(15 min)时, 大部分的孔隙尺寸较小, 而加压时机为 25 min 时孔隙尺寸较大, 尺寸大的孔隙所占的比例高于尺寸小的孔隙所占的比例, 同时孔隙率也有所上升。

(3) 同一加压时机的条件下(25 min), 压力为 0.6 MPa 的层压板中气孔比较分散但气孔的尺寸较小, 而 0.2 MPa 的压力下层压板的气孔比较分散但是尺寸相对较大。

(4) 110℃ 处理 20 min, 热压阶段 130℃ 下处理 15 min 同时保持 0.4 MPa 的工艺压力, 后固化 150℃ 下处理 1.5 h 的工艺方案制得的板材孔隙率为 1.09%。

参考文献

- [1] Dale B. Advanced pultrusion takes off in commercial aircraft structures. <http://www.compositesworld.com/articles>, 2003
- [2] Makoto O, Shuntaro K. Method and apparatus for molding thermosetting composite material[P]. US20050140045, 2005
- [3] 乌云其其格, 廖子龙. 中温固化树脂/碳布复合材料工艺性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(5): 66-67
- [4] 乌云其其格, 廖子龙, 李明. 3233 树脂及其复合材料性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2003(6): 16-17
- [5] 肖翠蓉, 唐羽章. 复合材料工艺学[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1991
- [6] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 79-121
- [7] 赵选民. 试验设计方法[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [8] 朱洪艳, 李地红, 张东兴, 等. 固化压力对碳纤维复合材料层压板的孔隙和力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(6): 694-697
- [9] 李宏运, 等译. 先进复合材料制造技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 34-44

(编辑 任涛)