

复合材料的质量控制

(在中国航空学会复合材料学术交流会上的特邀报告)

范 棠

以高模量纤维例如碳纤维、硼纤维、芳族聚酰胺纤维(芳纶、Kevlar-49)为增强体的复合材料,具有较钢、铝、钛高得多的比强度、比模量和耐疲劳性能,是极有发展前途的飞机结构材料。为区别于模量低得多的玻璃纤维增强塑料(俗称玻璃钢),它们也称为先进复合材料。在国外,树脂基碳纤维和硼纤维复合材料已成功地用于飞机副翼、尾翼等次承力构件,正在向用于机翼、机身等主承力构件过渡,从而可以大大减轻飞机重量,提高结构效率,改善飞机性能,已成为设计、制造高机动性能飞机不可缺少的材料。

随着复合材料在飞机和宇宙飞行器上越来越多地用作承力构件,对复合材料的质量控制日益受到人们重视。1979年美国材料及工艺促进协会(SAMPE)第24届年会上共有78篇关于复合材料的报告,其中就有17篇是关于质量控制的。1980年在法国举行的第三届国际复合材料报告会上一百多篇论文中,也有13篇是关于质量控制的。为什么复合材料的质量控制问题显得这样突出呢?有两个原因:第一,它是一种新型的结构材料,缺少生产使用方面的经验,还没有一套现成的质量控制方法;第二,它是在形成构件的过程中成为材料的,影响材料性能的因素多,性能的分散性大。因此,研究复合材料的质量控制具有特殊的实际意义。

当前,全国正在学习推广全面质量管理,这是保证和提高工业产品质量的有力措施。对于复合材料来说,我国还处在研究试制阶段,谈不上成批生产,是否也存在质量控制的问题

呢?作者认为,根据复合材料的特点,正应从研制阶段就抓紧抓好质量控制。当然,在产品试制、生产的不同阶段,质量控制工作的主要内容是不同的,见图1。

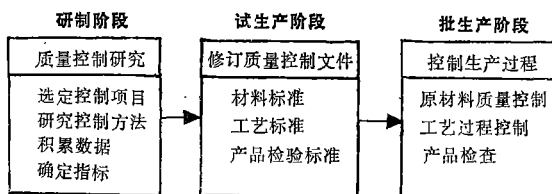


图 1 不同阶段质量控制工作主要内容

在产品研制阶段,主要应研究将来生产时怎样控制生产过程,保证产品质量。首先要选定应该控制哪些项目,然后研究用什么方法控制。在试制过程中,要积累这方面控制的结果,并初步定出指标,最后提出一套质量控制文件,包括各种原材料和半成品的质量控制标准,各个工艺过程的参数和允许波动范围,以及成品的检查方法和标准。

在试生产阶段,质量控制工作主要应考查原订质量控制方法是否可行,是否有效,并积累数据,予以修订,最后成为生产定型时的正式文件。

批生产阶段质量控制工作的根本目的,在于保证产品的性能与定型时产品的性能相当。在试制过程中,产品是经过一系列疲劳试验、模拟试验、长期试车、试飞等考验的,而批生产产品则不可能用这些方法来检查,而只能通过生产过程的控制来保证产品的质量。这就是原材料的质量控制,工艺过程的控制和产品的最

终检查。

下面着重谈谈研究复合材料质量控制的重要意义和质量控制的方法。

研究质量控制的重要意义

在复合材料构件的研制阶段就应十分重视质量控制方法的研究。它的目的是要保持复合材料性能的稳定,就是要尽量减少不同批次复合材料性能的波动,即分散性要小。复合材料性能的分散性是对减轻结构重量,扩大复合材料应用的严重威胁。这需从飞机结构的可靠性谈起。过去,飞机结构的设计一直采用静载荷安全系数的设计方法,1954年以后,喷气飞机经常出事,调查表明出事原因大都是由于疲劳破坏,说明用传统的设计方法已不能保证飞机的安全。由此逐渐改用可靠性的概念来进行设计,就是先规定容许疲劳破坏的概率,然后进行设计。1960年,国际民航机构适航性委员会规定飞机疲劳破坏许用概率为 10^{-5} 。所谓可靠性,是系统或产品在规定的条件下、在规定的时间内能顺利完成规定功能的概率(如用概率表示,就称可靠度, R);而破坏概率或失效概率则是系统或产品在规定的条件下、在规定的时间内丧失规定功能的概率(F)。因此, $R + F = 1$, $R = 1 - F$,即适航性委员会规定飞机的可靠度为0.99999。

可靠性属于数理统计概念,它的基础是积累实验数据,加以统计分析。系统的可靠性决定于组成系统的各分系统的可靠性。对于串联系统,系统的可靠度等于各分系统的可靠度的积,即

$$R = R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdots R_n$$

如破坏概率极小,则系统的破坏概率近似各分系统的破坏概率之和,即

$$F \approx F_1 + F_2 + F_3 \cdots F_n$$

因此,由复合材料组成的构件,其可靠性就决定于所用原材料的可靠性,成型、固化工艺的可靠性,以及加工、连接工艺的可靠性。

材料性能的分散性与其可靠性的关系可举

设计时选用的材料的许用应力为例予以说明,见下式:

材料可靠度为 R 时的许用应力

$$= \text{材料平均强度} - K \times \text{标准差}$$

材料的强度一般属于正态分布。正态分布的概率密度曲线见图2。

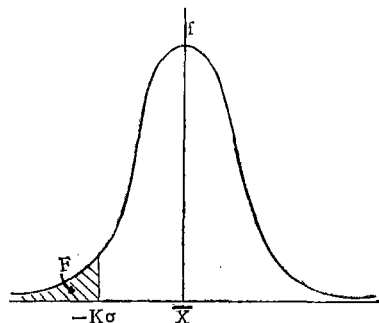


图 2 正态分布概率密度曲线

\bar{X} -材料平均强度, f -频数, σ -标准差, K -标准差单位系数, F -破坏概率(阴影部分面积)

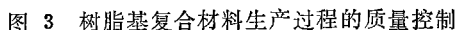
从一般数理统计书上可查到标准差单位系数 K 和破坏概率 F 的关系,从而求出 R 和 K 的关系,见下表:

材料可靠度 R 与标准差单位系数 K 的关系

K	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
F	0.50	0.16	0.023	0.0013	0.00003	0.0000003
R	0.50	0.84	0.977	0.9987	0.99997	0.9999997
K	1.28	1.65	2.33	3.09	3.72	4.26
F	0.10	0.05	0.01	0.001	0.0001	0.00001
R	0.90	0.95	0.99	0.999	0.9999	0.99999
K	4.75	5.20				
F	0.000001	0.0000001				
R	0.999999	0.9999999				

可以看出,如材料可靠度要求固定时, K 为定值,则材料的许用应力不仅取决于材料的平均强度,还取决于强度值的分散性。分散性越大,即标准差越大,材料的许用应力越小。例如要求材料的可靠度为0.99999,则 K 为

复合材料构件生产过程可分三道关来控制质量，即原材料的质量控制、工艺过程的控制和成品的检查。



脂的结合力。除可用显微镜观察外，当前可行的方法只能借浸渍树脂后制成复合材料，再测定复合材料性能中能够反映纤维和树脂结合力的几项性能，例如纵向压缩强度和层间剪切强度。

复合材料用树脂和树脂固化体系的质量控制方法，是国外近年来着重研究的课题。按传统方法，一般只测定比重、粘度或软化点、水分、挥发物、凝胶温度，以及酸价（聚酯树脂）、环氧当量（环氧树脂）、游离酚（酚醛树脂）等。事实说明，光是这些指标远不能控制住树脂的化学成分，甚至不同类型的环氧树脂可以有相同的粘度（或软化点）和环氧当量。六十年代末，开始逐渐注意控制树脂的化学成分和化学特征，并且出现将它们列入材料标准中作为控制指标的趋势。这一转变也从金属材料质量控制的发展过程得到启发。金属材料的化学成分是材料标准中的重要指标，也是可以严格准确控制的指标。人们相信，只有材料的化学成分完全相同，性能才有可能完全相同。近代化学-物理分析手段的迅速发展也为这一转变创造了有利条件。在国外，将确定高分子材料化学组成和化学特征称为 Characterization，有时也称为“指纹”(fingerprint)，意思是要求象核对指纹一样来准确鉴定树脂的化学成分。

在国外，飞机工厂制造复合材料构件绝大部分使用由专业化工厂生产的预浸料（束、带或布），因此着重控制预浸料的质量。过去他们也偏重于检验由预浸料压制成复合材料试样的物理-机械性能。但人们发现，当有意改变一下树脂的成分或树脂与固化剂的配比时并不能在试样的瞬时机械性能中反映出来，但确实又影响着材料的耐环境性能和疲劳性能，而这些差别却可以用成分剖析方法区别出来。因此，外购预浸料的质量控制也逐渐注意到化学成分和化学特征的控制。

此外，预浸料中已含有全部固化树脂所需的固化剂和催化剂，因此在存放过程中会逐渐

自行固化，失去粘着性，直至无法压制成完好的复合材料。即使压制过程反映不出异常现象，存放过久也会导致树脂结构变化，不适应原定的固化条件，并影响产品的性能。另外，环氧预浸料在潮湿空气中易吸水，影响固化的最佳条件和产品性能。因此，对预浸料的质量控制，除鉴定其化学组成外，还应检查其自行固化和吸湿的程度。

目前国外用于鉴定树脂化学组成常用的方法有：

凝胶渗透色谱法（GPC）——用于分离分子尺寸不同的有机物质，主要用来分离高分子物质以及添加剂、固化剂等低分子物质，并用来测定高分子材料的分子量分布。也可根据树脂中固化剂含量的逐渐减少控制预浸料在存放期间自行固化的程度。日常测定每次只需10分钟。

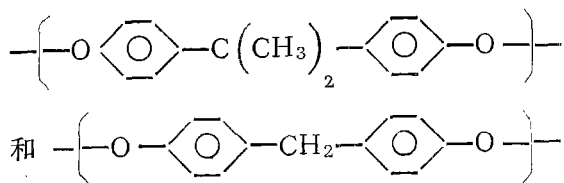
高压液体色谱法（HPLC）——用于分离和鉴别复杂的树脂混合物。可精密地分离和鉴别固化剂、不同程度自行固化的树脂和树脂本身。日常测定每次只需5~15分钟。

红外光谱法（IR）——一种最通用的定性、定量鉴定有机官能团和特征结构的快速分析方法。近红外（NIR）适于鉴定环氧、聚酯、丙烯酸酯等树脂，如环氧在2.205微米处有一特征峰。弗利叶转换红外光谱法（FTS-IR）可用于定量鉴定树脂固化过程中结构的微量变化，如环氧树脂固化过程中环氧基逐渐减少，羟基、醚键逐渐增加，以及检测氧化或其他有害侧反应的发生。

原子吸收光谱法（AA）——可用来测定硼等元素，以鉴定预浸料中三氟化硼一类的催化剂。

元素分析法——可用来测定硫、磷等元素，以鉴定二氨基二苯基砷一类含硫的环氧树脂的固化剂。

核磁共振法（NMR）——可用于区别结构极为近似的用其他方法不易区分的化学结构，如：



测定树脂中微量水分可用气体色谱法, Karl Fisher法和磷酸电池法。Karl Fisher法利用试样中的水分与硫酰碘 SO_2I_2 试剂生成碘化氢和硫酸的原理。磷酸电池法使用涂有 P_2O_5 的化学电池, P_2O_5 遇到水分即水解成磷酸,通电流后磷酸再变成 P_2O_5 ,借测量所需电流来测定水分含量。

复合材料基体除可用上述方法测定其化学成分外,还可用各种热分析技术来检验树脂在受热状态时的物理和化学特征,借以测定树脂和预浸料基体的化学构成。其中很多方法也可用来确定预浸料的最佳固化条件和测定复合材料的热学性能和热机械性能。目前国外已发展有下列七种常用方法:

1. 差热分析法(DTA)——可测量 $-180 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度范围的吸热、放热现象。

2. 差动扫描量热法(DSC)——可测量 $-180 \sim 725^\circ\text{C}$ 温度范围内微量试样在温度变化中的发热量和吸热量,用于检查和研究树脂的固化反应过程,是用来检查预浸料自行固化程度最常用的方法之一。

3. 热重量法(TGA)——可测定试样加热到 1200°C 以下的重量变化,提供关于树脂组分数目、树脂含量和热稳定性方面的资料。

4. 热机械分析法(TMA)——可测定 $-160 \sim 1200^\circ\text{C}$ 温度范围内试样尺寸变化,借以测定热膨胀系数和玻璃化转变温度。

5. 热解气体分析法(EGA)——可测定试样放出的热裂解产物。

6. 动态机械分析法(DMA)——可测定 $-150 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度范围内试样模量和阻尼特征的变化,以确定玻璃化转变温度。此法特别适用于测定复合材料的玻璃化转变温度,因在该

温度前后,模量变化特别显著,而用其他方法如热膨胀系数、比热等数值,在该温度前后变化极小,难以测准。预浸料的玻璃化转变温度随存放时间而提高,故此法也可用来测定预浸料的自行固化程度。此外,此法还可用来研究水分对复合材料的影响和研究增强体的增强效果(例如碳纤维复合材料在玻璃化转变温度前后模量只差一半,而二氧化硅填充的环氧塑料在该温度前后的模量差一千倍,说明二氧化硅只起填充作用)。

7. 动态介电分析法(DDA)——借测定试样在加热过程中介电损耗的变化来研究树脂固化过程和测定预浸料的自行固化程度。在升温过程中介电损耗会出现两个峰值,分别相当于树脂的软化点和凝胶点,见图4。此法也可用来控制正在热压罐中进行固化的复合材料制件的固化过程。这是近年来发展最快的质量控制方法之一。

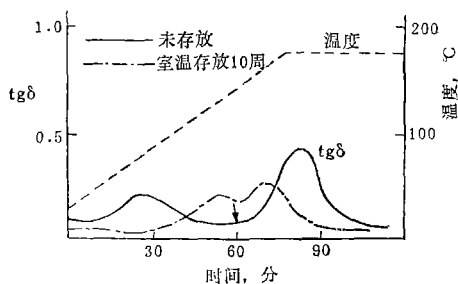


图4 预浸料自固化程度对介电损耗的影响

工艺过程的控制

在保证原材料合格的情况下,工艺过程的控制直接影响产品的质量。工艺过程的质量可从两个方面进行控制,一是控制各道工序操作和各个工艺参数,一是工序间的检查。这是两种不同性质的控制。前者是直接控制影响产品性能的因素,是积极的方面;后者只是帮助我们了解操作和工艺参数是否掌握正确并防止不合格品进入下道工序,虽是消极的方面,但也是必不可少的。工序间的检查主要是检查半成品

(预浸料)和随炉试件。所谓随炉试件即在生产制件的同时用同样的原材料经过同样的工艺过程制成的可供破坏性试验的样件。有时也可从制件的边料上截取试样。假如制件结构比较复杂,这些试件或试样还不能代表整个制件的质量,那么在制件试制阶段,需从一定数量的合格产品中取出一件进行破坏性试验,以验证工艺过程的质量和检验方法的可靠性。

预浸料的制造工艺主要应控制树脂含量。复合材料顺纤维方向的拉伸强度和模量几乎与复合材料中纤维体积含量成正比,因此树脂含量不宜过高。但树脂含量过低,又将影响复合材料的层间剪切强度和顺纤维方向的压缩强度。因此要严格控制浸胶液的浓度、粘度和温度,纤维的张力,浸渍时间,挤胶辊距间隙以及环境温、湿度等。这些因素都是互相制约的,在连续生产线上应设法采用自动控制装置,达到能根据预浸料树脂含量的信息进行自动调节。

成形工艺包括铺层和固化。铺层时应注意预浸料的纤维方向,拼接方法和铺层的次序和层数。机器铺层代替人工铺层可以减少人的变动因素。固化过程是整个生产工艺中最关键的部分,因为树脂和纤维是在这一过程中成为复合材料的,即树脂由低分子物成为高分子物,并与纤维粘合,既有化学反应,又有物理变化。同样的树脂固化体系在不同条件下固化可以聚合成性能相差极大的不同结构。同样的预浸料在不同时间加温加压,可以制成孔隙率和纤维体积含量相差悬殊的复合材料。孔隙率对复合材料的性能影响极大。据称复合材料孔隙率每增加1%,其强度将降低5%,而且每一孔隙就是一个应力集中点,在反复载荷下就可能成为裂纹源,影响材料的使用寿命。

控制固化过程的关键是严格掌握升温速度和停止抽真空,开始加压的时间以及加压的速度,就象炒菜时应掌握“火候”一样。一般应在挥发物几乎除尽,树脂开始凝胶前(如图4箭头处)开始加压,然后较快地加至最大压力。加压过早,树脂中挥发物未及除尽,会造成孔

隙;而且树脂流动性大,会使树脂流失并分布不匀。加压过迟,树脂已开始凝固,会影响层间的粘结力,引起制件分层。升温过速,会使加压时间难于控制。

预浸料随存放状态和存放时间不同,自固化程度不同,吸湿程度不同,会影响它的固化特征和升温过程中的流变特征。预浸料的自固化程度常以它流动性和粘着性的减低来表示。在国外,当前正在注意制件在加温固化前吸湿程度对固化过程的影响。试验表明,在空气相对湿度50%以上,环氧预浸料和未固化制件会吸湿,有时能吸收预浸料重量0.8%的水分。在相对湿度80%时,一小时内就能吸收饱和量的60%。预浸料中吸收的水分会影响树脂的固化特征,即水分会起增塑作用,降低树脂的软化流动温度,又会加快树脂的固化,并引起制件产生气孔。因此应严格控制预浸料和未固化制件中的水分含量,以不超过0.4%为宜,并要求铺层车间的空气相对湿度小于45%。如未固化制件吸湿过高,应在固化前进行干燥处理。与此相反,预浸料在存放过程中会缓慢地固化,使树脂的软化点提高,流动性变小,凝胶温度降低(见图4)。因此,严格地说,应针对不同存放状态的预浸料选择不同的升温加压过程,从而更增加了固化过程质量控制的复杂性。

针对这些情况,比较可行的办法是在使用前对每批预浸料用热分析法确定它的固化特征,从而制定制件的固化工艺参数。更理想的办法是用随过程监控或动态的控制办法代替现在按预定的工艺规程进行操作的静态控制办法。所谓动态的控制方法是在加温固化过程中根据制件中树脂性能的变化来控制加温加压。国外正在研究用动态介电分析法来控制热压罐中制件的固化过程,就属这一类型。也可用电阻法控制制件的固化过程,见图5。该法系将两根电极插入复合材料中使之与电压恒定的电池与电流记录器串联。复合材料在固化过程中的电阻会由于树脂粘度的变化以及树脂、添加剂、

溶剂的极性的变化而变化,即固化初期电阻由大变小,固化完全时电阻又变大,从而可以对固化过程进行监控。

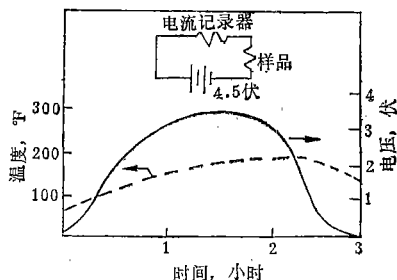


图 5 环氧复合材料固化过程中的电阻变化

成形工艺的质量最后要借随炉试件的检查来验证。这时可着重检查那些受树脂固化过程影响较大的性能,例如复合材料的孔隙率、纤维体积含量,以及层间剪切强度和纵向压缩强度。用光学显微镜测定复合材料的孔隙率和纤维体积含量不仅比较直观,而且方法简便。

装配工艺包括加工和连接。加工时应防止复合材料产生分层。在国外,过去曾研究用高压水切削,现又反过来研究用硬质刀具加工的方法。薄的制件则可用激光加工。在国内,这一问题还未引起人们足够重视,这也是质量控制中的薄弱环节。复合材料的连接较多地采用胶接和螺接的复合连接,也可用纯胶接。除应控制胶粘剂的质量外,还应控制胶接工艺。装配工艺的质量也要借随炉试件的检查来验证。此时可着重检查外观和连接强度。

在复合材料制件转入批生产以前,必须制订切实可行的工艺规程和检验制度。在生产过程中必须严格遵守工艺规程。每个制件应附有工艺控制卡,由各道工序的操作人员和检验人员签名,落实责任制度。

成品的检查

这是复合材料制件质量控制的最后一道关;即使原材料和工艺过程都经过严格控制,也需对制件逐个进行检查,以保证产品的质量。除检查外观、尺寸、重量外,还应用无损检验方法检查制件有无内部缺陷。复合材料常

用的是X射线法和超声法。X射线检验采用低电压(~55千伏)长时间照射,可探出截面上密度有变化的缺陷,如内部零件的错位、缺料或多料、气孔、夹杂物,夹层结构中蜂窝芯的损坏或扭曲等。若用对X射线不透明的二碘丁烷一类的液体作渗透液,也可探出胶层或表面的微裂纹。超声法用来探测制件中的不连续面,例如分层、脱胶或疏松。一般可探出直径2毫米的孔穴和厚0.01微米以上的分层。厚的复合材料制件受工具撞击或飞行中飞石撞击的伤痕,即使表面用肉眼看不出,也可用C扫描检查出来,并用B扫描和三维扫描查出各层间的损伤情况。在产品研制过程中要制订出对应于一定尺寸和类型的缺陷的检验标准来。这是技术很强又很费时的工作,需要长时期的积累。此外,每个制件还应用规定的试验应力经受强度试验。

以上所述只限于生产过程的质量控制,即所谓狭义的或传统的质量管理方法,并非全面质量管理。根据全面质量管理的概念,特别需要补充说明的是必须十分注意对从业人员的质量管理教育,因为对复合材料生产来说,还没有脱离所谓技巧或手艺这一发展阶段,人的因素对产品的质量还起着极重要的作用。

◆ ◆ ◆ ◆ ◆
(上接第29页) 造工艺必须合理并能严格执行。低倍粗晶也应作为一种冶金缺陷,应在锻件专用技术条件中规定明确的要求。

四、结 论

1. 精化轴颈锻件设计和生产工艺是合理的、可行的。取消专用试验余料并减小加工余量,使精化锻件重量较原锻件减轻33%,每件节约原材料56公斤。

2. 对锻件全面解剖检验结果,质量符合专用技术条件要求。在杆部中心套取的余料端部取样检验机械性能,具有代表性,从材质和锻造工艺考虑都是合理的。

3. 为了提高和保证锻件质量,必须控制原材料和锻件的整个冶金工艺过程,工艺定型后必须严格遵照执行。低倍粗晶和锻造工艺有关,明显降低韧性和塑性,必须规定为锻件不应有的缺陷。