

膨胀芯模法制备炭/环氧主承力管件研究

Fabricating Carbon/Epoxy Primary-load Bearing Cylinders
by Thermal Expansion Mould Method

刘 钧, 彭超义, 杜 刚, 曾竟成, 肖加余

(国防科学技术大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

LIU Jun, PENG Chao-yi, DU Gang, ZENG Jing-cheng, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National

University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 对膨胀芯模法制备主承力复合材料管件的工艺原理进行了阐述, 对工艺过程的关键环节进行了深入研究, 并对该工艺制备的炭/环氧主承力管件进行了轴压强度实验研究。通过与相同材料体系制备的相同尺寸的缠绕管件的轴压强度和截面微观形貌的对比研究, 表明膨胀芯模法制备的复合管件性能更好。

关键词: 膨胀芯模; 硅橡胶; 工艺间隙; 复合材料管件; 强度

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)09-0037-05

Abstract: The process principle of thermal expansion mould method (TEMM) was illustrated and the key process procedure was further studied. TEMM was utilized to fabricate the carbon/epoxy cylinders that were expected to serve in a large-load bearing thrust structure in the space delivery vehicle. Compared with wound cylinders which fabricated with the same materials and the same size, the axial compressive strength of the TEMM cylinders was much higher than that of the traditional wound cylinders. The micro appearance analysis also indicates that the solidity of TEMM cylinders is better than that of the wound cylinders.

Key words: thermal expansion mould; silicon rubber; process gap; composite cylinder; strength

膨胀芯模法(也称热膨胀法)成型工艺是指复合材料预浸料在闭合刚性阴模中通过芯模的热膨胀来实现对复合材料加压固化的成型工艺方法。一般复合材料成型工艺中复合材料固化所需压力来源于外压力源, 需要加压设备或者抽真空设备, 如真空负压、热压罐和模压等。而膨胀芯模法是通过线胀系数很大的芯模本身的热膨胀对复合材料进行加压。这种方法无需外压源, 适合复杂结构制品的整体成型, 尤其是在具有复杂腔体的复合材料结构的成型中, 能够克服外压难以传递均匀以及腔内模具难以脱出甚至无法脱出的缺点。

鉴于膨胀芯模法的特点, 自 20 世纪 70 年代开始该工艺就开始受到人们的关注, 但在随后 20 年左右的时期内, 有关膨胀芯模法成型复合材料构件公开的文献报道非常少, 许多关键技术仍需要根据复合材料构件的结构特点和性能特点进行深入研究。直到近 10 年以来, 陆续有部分关于膨胀芯模法成型技术一般原理的探讨以及制备高性能复合材料构件的报道。国外 M Legrand^[1] 等人采用膨胀芯模法成型了具有复杂内腔结构的摩托车用高性能炭/环氧复合材料轮毂, 国

内肖少伯^[2]、鞠金山^[3]、勒武刚^[4,5]、尹昌平^[6]、赵亮^[7] 等人先后就热膨胀工艺的一般原理进行了介绍, 并分别把热膨胀成型工艺用于轮毂式复合材料背架、复合材料弹翼、雷达天线测量杆和导弹设备舱等高性能复合材料构件的制备, 制件性能优良。

本工作在上述膨胀芯模法成型技术研究的基础上, 对其中一些关键问题进行更深入的研究, 如硅橡胶膨胀芯模的压力-温度特性研究、工艺间隙的设计方法等。同时本工作把该成型技术用于空间运载器推力支架用大载荷主承力炭/环氧复合材料圆管构件^[8]的制备上, 对所制备管件的轴压强度和截面微观形貌进行了研究, 并与缠绕工艺制备相同尺寸、相同原材料的炭/环氧管件的轴压强度进行了对比实验。

1 膨胀芯模法工艺研究

1.1 膨胀芯模法工艺原理

膨胀芯模法需要根据制品的特点, 设计刚性阴模和柔性芯模两套模具。阴模内腔尺寸为复合材料构件

的外形尺寸, 芯模的外形为复合材料构件的内腔形状, 尺寸一般应该比构件的真实尺寸小一定的量, 所减少的尺寸称为工艺间隙。在整个工艺过程中需要利用工艺间隙来控制加压点和压力的大小。在复合材料成型中, 首先将预浸料铺放在芯模上, 然后闭合阴模加压固化; 或者先在芯模上铺放干的增强材料, 然后闭合阴模, 通过树脂传递模塑 (RTM) 等方法把树脂体系注入模具中再加压固化^[1]。

膨胀芯模法的一般工艺过程原理如图 1 所示:

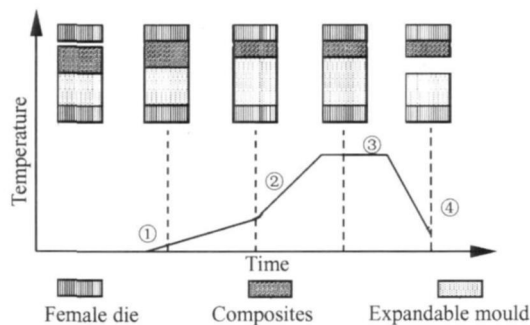


图 1 膨胀芯模法成型工艺原理图

Fig 1 Illustration of the TEMM

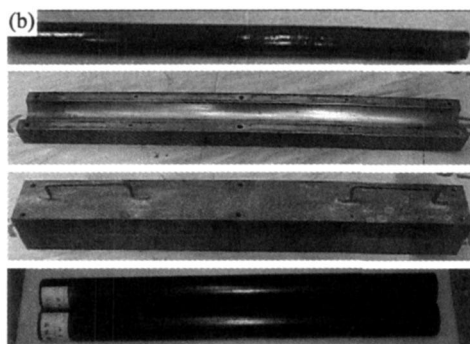
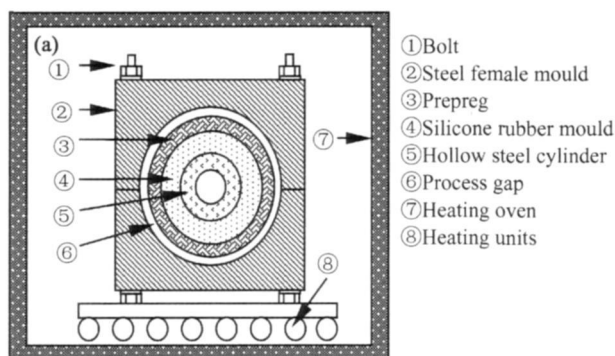


图 2 膨胀芯模法成型复合材料管件

(a) 原理示意图; (b) 模具和所制备的炭/环氧管件

Fig 2 Carbon/epoxy composite cylinders fabricated by TEMM

(a) schematic diagram; (b) the moulds and carbon/epoxy cylinders

1.3 膨胀芯模用硅橡胶性能研究

硅橡胶芯模的热膨胀压力由其体膨胀系数和拉伸弹性模量决定。体膨胀系数决定了温度升高引起的芯模的体积变化量, 它是确定成型压力增量的基础; 拉伸弹性模量决定了硅橡胶在自由膨胀受到了限制时压力增加的能力。

精确控制硅橡胶芯模在复合材料基体树脂凝胶温度时的热膨胀压力是保证制品树脂含量、尺寸精度和力学性能的关键。在实际使用中, 硅橡胶膨胀压力变化问题比较复杂。温度升高的开始阶段, 硅橡胶膨胀时, 复合材料由于被压实导致树脂流失, 从而体积缩小, 因此压力升高较慢。当温度达到树脂的凝胶点时,

自由膨胀段, 芯模膨胀推动预浸料填充工艺间隙; 初始加压段, 芯模膨胀挤压预浸料达到复合材料制品的设计尺寸; 恒压恒温段, 芯模膨胀体积和膨胀压力恒定, 复合材料固化成型; 降温降压段, 随着温度的下降, 芯模收缩, 压力撤除。

1.2 膨胀芯模法成型复合材料管件的原理和步骤

膨胀芯模法成型复合材料管件的基本原理、实际模具与所成型的管件如图 2 所示。模具由钢制阴模和膨胀芯模两部分组成, 膨胀芯模由硅橡胶和空心钢管组成。钢制阴模由截面为正方形的钢材中间通孔并平均分成两半得到, 当预浸料在芯模上铺覆完成以后, 先置于其中一个阴模中, 再合上另一个阴模并用螺栓紧固。钢制阴模不但要承受硅橡胶芯模的热膨胀力, 而且要成型管件的外表面, 因此钢制阴模要有一定的壁厚并且内部圆柱型槽要打磨光滑。硅橡胶芯模中的空心钢管主要有两个作用: 一是对柔性硅橡胶芯模起支撑作用, 便于预浸料铺敷和脱模; 二是在烘箱中加热模具时, 热空气可以进入钢管从内部对硅橡胶芯模进行加热使之膨胀。

压力升高速度迅速增大。因此, 设计一种测定热膨胀压力的装置对所使用硅橡胶的压力-温度曲线进行测试是很有必要的。

本工作设计了如图 3 所示的装置通过万能力学试验机来测试硅橡胶的压力-温度曲线, 其基本原理如下: 加工一内径 40mm, 高 120mm 的钢筒, 在钢筒中浇铸高约 100mm 硅橡胶柱, 在硅橡胶柱上加一个钢质垫片。将装有硅橡胶柱的钢筒放置于试验机上下加压棒之间, 操控试验机, 使压缩载荷归零, 调整好控温电炉进行升温。硅橡胶升温膨胀, 由于钢筒和上下加压棒的限制, 硅橡胶膨胀受阻, 体积不变, 这时硅橡胶的热膨胀压力将通过加压棒传给压力传感器并由计算机

采集记录,从而获得硅橡胶的压力-温度曲线。

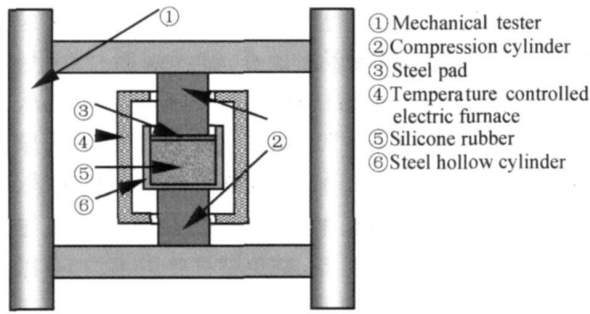


图3 硅橡胶膨胀压力测试原理图

Fig 3 Illustration of silicone rubber inflated performance test

本工作测试了 A 组分与 B 组分按照 10 : 1 配比配置的 R10301 硫化硅橡胶的压力-温度曲线, 如图 4 所示。可见, 在温度小于 60 °C 之前, 硅橡胶的膨胀压力很小; 当温度大于 60 °C 以后, 随着温度的升高, 硅橡胶的膨胀压力迅速上升; 在温度达到 90 °C 以后, 膨胀压力上升趋势减缓; 当温度达到 120 °C 左右时, 硅橡胶的膨胀压力基本上达到了最大值, 约 0.62 MPa。一般而言, 碳纤维环氧复合材料的成型压力为 0.3 ~ 0.5 MPa, 因此, 对碳纤维环氧复合材料的成型, 必须通过模具的工艺间隙设计和芯模加热系统调节等措施, 使树脂体系在达到凝胶点时硅橡胶芯模的温度达到 80 °C 以上, 这样才能较好地发挥硅橡胶芯模的加压作用。

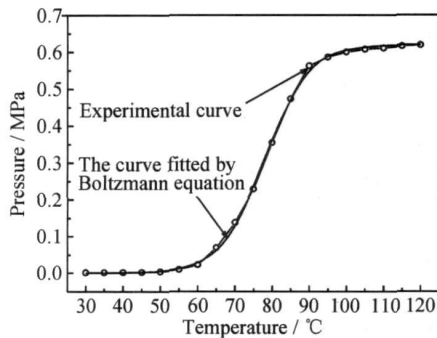


图4 R10301 硅橡胶压力-温度曲线

Fig 4 Pressure-temperature curve for silicone rubber R10301

一般文献给出的压力与温度的关系为成正比关系^[2,4,5], 只适合粗略地描述实验曲线的中间段(膨胀压力增长最快的阶段, 如图 4 中 70 ~ 90 °C 的温度区间; 按这些公式计算出来的膨胀压力非常大, 以 R10301 硅橡胶的性能参数代入其中计算出来的压力, 不但明显超过了实验测试值, 也超过了复合材料成型的一般要求; 因此, 本工作硅橡胶芯模膨胀压力的计算, 以实验测试结果为准, 先通过实验测试硅橡胶的压力-温度曲线, 再对实验曲线进行拟合, 以获得该硅橡胶真实的压力-温度关系计算公式。例如, 对本工作采

用的组分配比所制备的 R10301 硅橡胶, 其压力-温度曲线近似于 S 型, 采用 Boltzmann 方程能够很好地拟合该压力-温度曲线。令膨胀压力为:

$$P = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(t-t_0)/T}} + A_2 \quad (1)$$

式中: P 为轴压强度; t 为温度; t_0 取膨胀压力急剧上升的温度区间的中间值; T 为以 t_0 为中心的膨胀压力急剧上升的温度区间; A_1 和 A_2 分别为 t 趋于负无穷大和正无穷大的极限值。表征数据拟合可靠度的平方差定义为:

$$R^2 = 1 - \frac{\left(\sum (P_i - \bar{P})^2 \right)}{\left[\left(\sum (P_i - \bar{P})^2 \right) - \left(\frac{\sum (P_i - \bar{P})^2}{n} \right)^2 \right]} \quad (2)$$

式中: P 和 \bar{P} 分别为拟合曲线的计算值和被拟合数据的实际值, n 为实际值的总个数。 R^2 是取值范围为 0 ~ 1 之间的数值, 它表示拟合曲线的计算值与对应的实际数据之间的拟合程度, 当趋势线的 R^2 等于 1 或接近 1 时, 其可靠性最高。本工作中 R10301 硅橡胶的膨胀压力-温度拟合方程为式 (3)。平方差为 $R^2 = 0.999$, 表明曲线拟合的可靠性很高, 由图 4 也可看出拟合曲线与实验数据吻合得非常好。

$$P = \frac{-0.62}{1 + e^{(t-77.97)/5.96}} + 0.62 \quad (3)$$

1.4 硅橡胶膨胀芯模设计

硅橡胶芯模设计是膨胀芯模法成型复合材料构件的关键。文献[2,4,5]中给出的关于硅橡胶在封闭腔体中的热膨胀压力 P 都是根据式 (4) 进行计算:

$$P = k \frac{R}{v} (t - t_0) \quad (4)$$

式中: P 为膨胀压力 (MPa); k 为拉伸弹性模量 (MPa); $\frac{R}{v}$ 为体膨胀系数 (K^{-1}); t 为测定点的温度 (°C); t_0 为起始温度 (°C)。

复合材料中树脂凝胶温度 t_{gel} 时的成型压力 P_{gel} 对于产品的外形尺寸、树脂含量、空隙率和力学性能都有很大影响。为了准确地把握芯模产生膨胀压力的起始温度, 需要在芯模与复合材料内腔间设计一定的工艺间隙来调节加压点及压力大小。芯模只有经过自由膨胀填满工艺间隙之后才会产生复合材料成型所需要的压力, 因而, 工艺间隙的设计是芯模设计的一个关键因素。硅橡胶芯模从室温 t_0 上升到某个温度 t_1 时自由热膨胀之后的体积为:

$$V_{1R} = V_{0R} [1 + \frac{R}{v} (t_1 - t_0)] \quad (5)$$

式中: V_{1R} 为温度为 t_1 时芯模自由膨胀时的体积; V_{0R} 为温度为室温 t_0 时芯模的体积。

复合材料在凝胶点 t_{gel} 时的成型压力 P_{gel} 的计算公式为:

$$P_{gel} = k \frac{V}{V_{2R}} \tag{6}$$

式中： P_{gel} 为复合材料中树脂凝胶时所需的成型压力； V_{2R} 为模腔的总体积与复合材料制品的总体积之差； V 为凝胶温度下芯模自由膨胀时的体积与该温度下芯模在模具中的实际体积之差，即芯模对复合材料产生压力的那部分膨胀体积。

根据复合材料成型所需的 P_{gel} 可以推算出 V ，为工艺间隙的设计提供依据。在实际成型工艺中， V 受模具内腔体积、硅橡胶体积、固化后复合材料体积、阴模的刚度以及压力和温度等因素的影响，因此，工艺间隙最终还需要经过实验修正才能达到要求，这点对于尺寸精度要求很高的制品来说尤为重要。

根据上述设计原理计算，本工作硅橡胶芯模外壁与钢制阴模内壁之间的距离为 6.3mm(所制备的复合材料管件壁厚为 4mm)。

2 炭/环氧管件轴压强度实验

2.1 原材料与测试方法

2.1.1 主要原材料

E-44 环氧树脂(岳阳石油化工总厂环氧树脂厂)；三氟化硼单乙胺和二乙烯三胺固化剂；T300(3K)炭纤维(日本东丽公司)。

2.1.2 测试方法

制备长 750mm 的炭/环氧管件，两端各锯除 100mm，取中间段制备压缩试样，试样端面打磨平整，端面与轴线垂直。压缩试样尺寸：内径 $d=42\text{mm}$ ，外径 $D=50\text{mm}$ ，长度 $L=100\text{mm}$ 。管件试样置于力学试验机两平行板之间进行加载，加载实验板平整光洁，通过球铰调整上下加载板的平行程度，试样的轴线与试验机上下压板的中心对齐，避免试样受力不均匀，以保证所施加载荷为纯轴向载荷。测定强度时，加载速度为 2mm/min ，均匀连续加载至试样破坏。测试设备：万能试验机，WDW-100，长春试验机厂。

为了进行比较研究，本工作采用缠绕工艺制备相同尺寸、相同原材料的炭/环氧管件，并采用相同的测试方法进行轴压强度实验。

2.2 测试结果分析

2.2.1 截面形貌分析

图 5 为缠绕管件与膨胀芯模法管件沿纤维方向的纵截面和垂直纤维方向的横截面的扫描电镜微观图，可见，缠绕管件的纤维与树脂分布不太均匀，有明显的富树脂区，并且纤维之间排布也不甚密实，垂直纤维方向的横截面微观图还可见有裂缝存在；而 TEMM 管件纤维与树脂分布均匀，既没有明显的富树脂区，也没有明显的贫胶区，纤维与树脂截面结合紧密，纤维排布

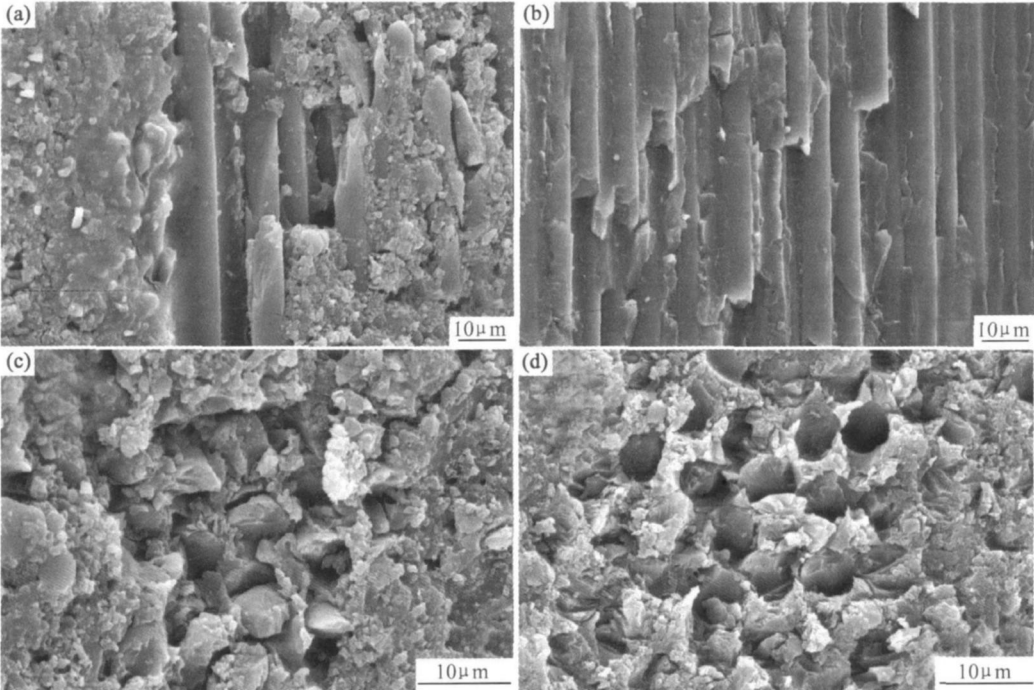


图 5 膨胀芯模法管件与缠绕管件截面形貌对比

(a) 缠绕管件纵截面；(b) TEMM 管件纵截面；(c) 缠绕管件横截面；(d) TEMM 管件横截面

Fig 5 Section appearance comparison between the TEMM cylinders and wound cylinders

(a) longitudinal section of wound cylinder; (b) longitudinal section of TEMM cylinder;

(c) transverse section of wound cylinder; (d) transverse section of TEMM cylinder

非常密实: 因此, 微观形貌图表明膨胀芯模法制备的复合材料管件性能要优于传统的缠绕工艺成型的复合材料管件。

2 2 2 轴压强度分析

对不同铺层方式的膨胀芯模法管件和缠绕管件的轴压强度进行了测试, 结果如表 1 所示, 可见: (1) 相同材料体系制备的膨胀芯模法管件的轴压强度明显高于缠绕管件轴压强度, 在各种铺层方式中, 膨胀芯模法管件的最高强度是缠绕管件最高强度的 1 7 倍; (2) 把膨胀芯模法管件部分轴向层或者缠绕管件的部分角度层替换为环向层(90 层), 有利于提高管件的轴压强度, 但是环向层比例不宜过高; 环向层比例在 20% 时, 膨胀芯模法管件的轴压强度比纯轴向铺层(0 层) 管件要高 4 5%, 其原因是纯轴向铺层管件在轴压条件下容易发生径向扩张而导致纵向劈裂, 而环向层的存在有利于限制这种纵向裂纹的发生和扩展; 图 6 为具有环向层的膨胀芯模法管件在失效之后环向层的微观断裂形貌, 可见环向层表现为典型的拉伸断裂特征, 这种导致环向层拉伸断裂的作用力来自管件在轴压条件下发生的径向胀大效应; (3) 膨胀芯模法管件轴压强度的离散系数略高于缠绕管件, 主要是因为膨胀芯模法采用预浸料手工铺层, 其稳定性比计算机控制的自动化缠绕铺层要差一些。

表 1 膨胀芯模法管件与缠绕管件轴压强度对比

Table 1 Axial compressive strength comparison between TEM M cylinders and wound cylinders

Process	Stacking type	Axial compression strength/ MPa	$C_v^*/\%$
Winding process	[(20) 10]	237. 9	7. 7
	[90 ₂ / (20) ₈ / 90 ₂]	421. 2	8. 6
	[(30) 10]	135. 1	8. 5
	[90 ₂ / (30) ₈ / 90 ₂]	255. 8	7. 4
TEM M	[0 ₂₀]	690. 5	8. 5
	[90 ₂ / 0 ₁₆ / 90 ₂]	721. 8	9. 1
	[90 ₄ / 0 ₁₂ / 90 ₄]	516. 5	9. 4

* C_v is the dispersion coefficients calculated with 5 specimens

3 结论

- (1) 测试了膨胀芯模法用硅橡胶的膨胀压力温度曲线, 并建立了实验数据的拟合方程, 得到拟合方程能够很方便地计算任意工作温度下硅橡胶的膨胀压力, 为膨胀芯模设计提供关键参数。
- (2) 给出了复合材料管件制备所用膨胀芯模的设计过程和设计结果, 为膨胀芯模的设计提供了参考。
- (3) 采用膨胀芯模法制备了不同铺层方式的炭/环

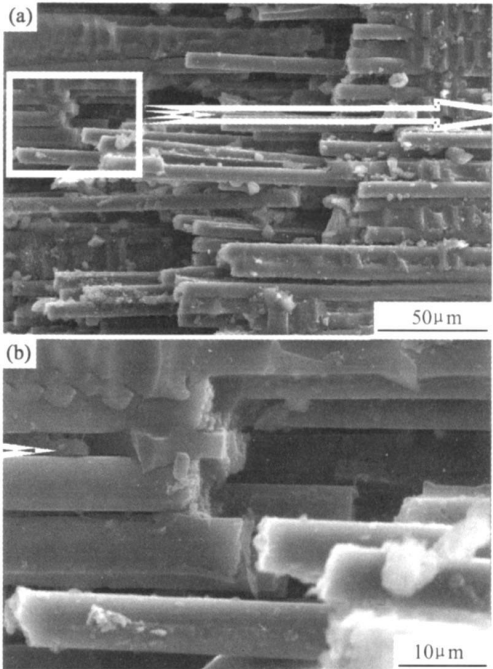


图 6 环向层典型拉伸断裂形貌
(a) 断口形貌; (b) 图 a 的局部放大
Fig 6 Tensile fracture appearance of the hoop plies
(a) fractograph; (b) magnification of fig.a

氧主承力管件, 与相同材料、相同尺寸的缠绕管件进行了轴压实验和微观形貌分析对比研究, 表明膨胀芯模法管件比缠绕管件的缺陷明显要少, 轴压强度明显要高(高出 70% 以上)。

参考文献

[1] LEGRAND M, NGOC Q A P. A study of the feasibility of a monoblock racing motorcycle rim [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 453- 458.

[2] 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.

[3] 鞠金山. 轻质软模成型工艺技术及应用[J]. 现代电子, 1997, (4): 62- 66.

[4] 勒武刚. 复合材料热膨胀成型工艺研究与应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(4): 26- 28.

[5] 勒武刚. 热膨胀硅橡胶在复合材料成型工艺中的应用[J]. 塑料科技, 2003, (4): 4- 6.

[6] 曾竟成, 尹昌平, 刘钧. 软模辅助 RTM 成型舱段构件及其性能研究[J]. 材料工程, 2006, (6): 28- 32.

[7] 赵亮, 陈红光. 整体成型复合材料弹翼研制[J]. 航天工艺, 1999, (6): 16- 21.

[8] 彭超义. 空间运载器推力支架用复合材料管件轴压性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2006.

基金项目: 国家 863 高技术项目(2004AA 724052)
收稿日期: 2007-01-15; 修订日期: 2007-06-18
作者简介: 刘钧(1977-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事聚合物基复合材料研究, 联系地址: 长沙国防科大一院 502 教研室(410073)。