

成型压力对 5428VB/T700 复合材料微观结构与性能的影响

Influence of Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of 5428VB/T700 Composite

张宝艳, 周正刚, 庄文波

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Bao-yan, ZHOU Zheng-gang, ZHUANG Wen-bo

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 5428VB/T700 预浸料适于真空成型高性能复合材料。为了进一步提高该类材料的通用性, 本工作采用热压罐法成型 5428VB/T700 复合材料, 研究了加压时机、施加压力大小等对复合材料基本力学性能的影响, 采用超声扫描、微观结构分析等对复合材料板材质量进行了分析, 并和相应的真空成型 5428VB/T700 复合材料进行了比较。结果表明, 在 130℃/1h 前施加 0.3~0.6MPa 的压力, 5428VB/T700 复合材料的短梁剪切强度相对于真空压力成型体系有较明显降低, 但随压力的增大有增加趋势; 在 130℃/1.5~2.0h 施加 0.3~0.6MPa 压力时, 5428VB/T700 复合材料的基本力学性能相对于 130℃/1h 前施加压力的体系有较明显提高, 并随压力的增大有增加趋势, 当施加的压力达到 0.6MPa 以上时, 复合材料的基本力学性能和质量优于相应的真空压力成型复合材料体系。分析了复合材料成型过程中的气泡运动历程以及孔隙的形成原因等。

关键词: 真空成型; 非热压罐; 双马树脂; 低成本制造技术

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)10-0067-06

Abstract: 5428VB/T700 is a kind of vacuum bag curable prepreg. In order to improve its popularity, autoclave technique was used to manufacture 5428VB/T700 composite laminates. Influence of pressure magnitude, pressure applied time point on the basic mechanical properties of 5428VB/T700 composite had been investigated here, ultrasonic scanning, microstructure analysis techniques were used to inspect the quality of prepared 5428VB/T700 composite laminates, and the properties of vacuum bag only cured 5428VB/T700 laminates were compared to those of autoclave cured 5428VB/T700 laminates. Results indicated that the short beam shear strength of 5428VB/T700 composite decreased when 0.3-0.6MPa pressure was applied before 130℃/1h compared to those of vacuum bag cured system, but increased with the increase of applied pressure magnitude. The properties and qualities of 5428VB/T700 composite were improved significantly when 0.3-0.6MPa pressure was applied at 130℃/1.5-2.0h, and when the applied pressure was no less than 0.6MPa, the properties and qualities of 5428VB/T700 composite were better than those of vacuum bag only cured 5428VB/T700 laminates. Process of bubbles removed and the formation of voids in composite laminate were discussed.

Key words: vacuum bag cure; out of autoclave; bismaleimide (BMI) resin; low cost manufacture

纤维增强双马来酰亚胺(简称双马, 或 BMI)树脂基复合材料以其高比强、高比模、耐热性高、耐辐射、耐磨以及性能可设计性等许多优点而在航空、航天、兵器、舰船和汽车等领域得到普遍重视, 并得到了较广泛的应用^[1,2]。

真空压力成型复合材料技术是一种低成本的复合材料技术, 可以显著降低由热压罐成型技术带来的高能耗、低生产效率和昂贵模具等问题, 并适于制备

大型复合材料构件^[3,4]。为解决目前先进双马树脂基复合材料制造成本过高、用量日益增大而生产效率低下的问题, 张宝艳等^[5]根据真空成型工艺以及制造大型和复杂复合材料构件技术要求, 设计制备出适于真空成型的高性能双马树脂 5428VB。为了进一步提高该类材料的通用性, 了解不同工艺条件下复合材料成型过程中孔隙的形成过程与原理, 考核了该类材料对热压罐工艺的适宜性, 研究了加压时机、施加压力大小

等对复合材料基本力学性能的影响,采用超声扫描、微观结构分析等对复合材料板材质量进行了分析,并和相应的真空成型 5428VB/T700 复合材料进行了比较分析。

1 实验

1.1 原材料

5428VB 双马树脂; T700SG-12000-50SC (简称 T700)。

1.2 预浸料制备

采用美国生产的幅宽 0.3m 热熔预浸机制备预浸料。主要工艺参数:涂布头温度 75~90℃;热板温度 100~120℃;压辊压力:0.3~0.5MPa;速率:1~2m/min。

1.3 复合材料制备

真空压力成型:采用真空烘箱在真空压力下制备 5428VB/T700 复合材料层压板,固化温度历程:室温下抽真空升温加热至 130℃保温 2h 后升温至 195℃保温 3h,整个过程的升温速率为 1℃/min,自然冷却至 80℃以下取出。具体温度历程见图 1。

热压罐成型:热压罐成型 5428VB/T700 复合材料与真空压力成型复合材料的温度历程完全相同,只是在不同的时间点施加了不同大小的压力,具体的加压时间点如图 1 所示。

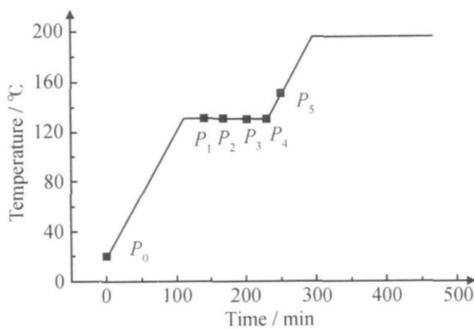


图 1 5428VB/T700 复合材料的固化温度历程

Fig. 1 Thermal cycle and pressure applied point for 5428VB/T700 composite

1.4 表征与测试

超声 C 扫描采用 5MHz 聚焦探头,闸名 30%,水距 90mm;复合材料孔隙率测试参照 ASTM D 3171 进行;采用光学显微镜观察复合材料内部的孔隙和缺陷情况,显微镜所用摄像头为 Panasonic w-GP240,观察前试样需要采用抛光机进行抛光处理;采用 AM-RA Y-1000B 扫描电子显微镜对复合材料断口的纤维

和树脂状态进行分析,电压 20kV;复合材料的弯曲性能依据 GB/T 3356—1999 测试,短梁剪切性能依据 JC/T 773—1996 测试,拉伸性能依据 GB/T 3354—1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 压力条件对复合材料基本力学性能的影响

2.1.1 加压时机的影响

5428VB/T700 复合材料的固化温度历程为 130℃/2h+195℃/3h,升温速率为 1℃/min。研究了不同加压时间点对复合材料弯曲性能和短梁剪切强度的影响,加压点 P_0, P_1, P_2, P_3, P_4 和 P_5 分别对应升温起始点, 130℃/0.5h, 130℃/1.0h, 130℃/1.5h, 130℃/2h 和 150℃时刻,施加压力为 0.6MPa。5428VB/T700 复合材料的固化温度历程及加压点示意图见图 1,不同加压时机所获得的复合材料的基本性能见表 1。

表 1 中的结果表明,在起始点(P_0)开始加压和固化过程中 130℃/0.5h(P_1)点施加 0.6MPa 的压力时,5428VB/T700 复合材料的短梁剪切强度都比较低,甚至明显低于相应的真空压力成型复合材料体系;而在 130℃/1.5h 和 130℃/2.0h 相应的 P_3 和 P_4 点施加 0.6MPa 压力时,5428VB/T700 复合材料体系的短梁剪切强度和弯曲模量等基本性能明显提高,并优于相应的真空压力成型体系。上述现象的分析如下:短梁剪切强度的高低与树脂本身强度以及树脂与纤维之间的界面状态等有密切的关系,树脂内的孔隙、纤维与树脂界面之间的孔隙等对其有重要影响;5428VB 树脂体系内挥发份(主要由于工艺改性剂中含有有机溶剂)和裹进的空气含量较高,约在 4%~5%左右,加压时间太早时,树脂的等静压高于或等于溶剂与水份等挥发份和气泡内空气的蒸汽压力,体系内的挥发份没有被彻底移除,此时施加 0.6MPa 的压力并不能使剩余的溶剂、水等挥发份和空气完全溶解于树脂体系中,而同时由于外加压力的存在,抑止了挥发份和气泡的快速移除,因而引起较多孔隙或空隙的形成;当加压时间在 130℃/1.0h 以后时,体系内的挥发份和裹进的空气已经大部分被移除,压力的施加可以保证体系内的剩余挥发份和空气溶解于树脂体系中,因而复合材料体系内的孔隙率降低,短梁剪切强度提高;但加压太晚(如 P_5 点加压)时,树脂体系已经完全凝胶,施加压力对复合材料基本性能没有明显影响。需要说明的是,由于在一定的界面强度条件下,弯曲强度主要与纤维的性能有关,因而加压点的改变对弯曲强度影响较小。

表 1 加压点对 5428VB/T700 复合材料基本性能的影响

Table 1 Influence of pressure applied time on the mechanical properties of 5428VB/T700 composite

Pressurizing point	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	Vacuum bag only cure
	$t=0$	130℃/0.5h	130℃/1h	130℃/1.5h	130℃/2h	150℃	
Flexible strength/MPa	1766	1843	1765	1797	1781	1778	1802
Flexible modulus/GPa	115	110	134	121	124	112	115
Short beam shear strength/MPa	72.3	71	95	100	97	98	97

复合材料体系模量的变化主要由两种因素引起,一是孔隙含量,二是树脂含量,体系内部孔隙较多,引起模量下降,树脂含量偏低,利于提高模量。加压时间太早时,尽管树脂黏度较低,流胶多,但内部孔隙偏多占主导作用,因而模量偏低;随加压时间的推迟,孔隙含量降低,同时树脂黏度不断增大,流胶量在降低;而在 P_2 点加压时,树脂黏度较低,树脂含量较低,而体系内部的挥发份等已经基本移除,孔隙含量也较低,这就是为什么 P_2 点处弯曲模量在所有体系中最高的主要原因。

2.1.2 压力大小的影响

研究了 130℃/1h 和 130℃/1.5h 施加不同压力后 5428VB/T700 复合材料的基本力学性能,结果见表

2。结果表明,当在 130℃/1h 施加压力 0.3MPa 时,层间剪切强度明显较低,主要是由于此时挥发份没有完全移除,而压力施加后阻碍挥发份的进一步移除,而同时由于压力太小又无法使挥发份全部溶于树脂中,从而形成较多的孔隙,根据亨利定律(Henry's law): $M_{\text{gas}} = \text{mole}_{\text{gas}} / \text{liter solvent}$ 而 $M_{\text{gas}} = k_{\text{gas}} * P_{\text{gas}}$ (M_{gas} 为气体在溶液中的浓度; P_{gas} 为气体部分的压力; k_{gas} 是溶解度常数,与气体和溶剂有关),因而压力越大,将有更多的挥发份溶解于树脂中;因而当压力增大到 0.6MPa 以上后,更多的挥发份可以被溶于树脂中,因而孔隙减少,复合材料性能有所提高;在 130℃/1.5h 时,体系内的挥发份大部分已经移除,压力的大小对孔隙的形成影响很小,因而复合材料性能到达稳定状态。

表 2 压力大小对 5428VB/T700 复合材料的基本力学性能影响

Table 2 Influence of pressure magnitude on the mechanical properties of 5428VB/T700 composite

Pressure status	Vacuum bag	130℃/1h			130℃/1.5h		
	only cure	0.3MPa	0.6MPa	0.7MPa	0.3MPa	0.6MPa	0.7MPa
Flexible strength/MPa	1802	1820	1765	1780	1861	1797	1820
Flexible modulus/GPa	115	131	134	134	124	121	124
90° Tensile strength/MPa	38	45	47	-	49.5	46	-
90° Tensile modulus/GPa	9.7	9.5	9.7	-	9.7	9.6	-
Short beam shear strength/MPa	97	84	94	99	96	100	100

表 2 中的结果同时表明,真空压力成型 5428VB/T700 复合材料的 90° 拉伸强度相对于施加压力的体系有所偏低,主要是由于真空压力成型复合材料体系内的树脂和纤维的分布均匀性相对较差。

2.2 复合材料微观结构

采用超声 C 扫描、SEM 以及光学显微镜等对真空压力成型和不同加压条件下制备的 5428VB/T700 复合材料层板质量和微观结构进行了表征分析,图 2 给出了 5428VB/T700 复合材料超声 C 扫描的主要测试结果,图 3 给出了 5428VB/T700 复合材料断面纤维和树脂基体状态的 SEM 分析结果,图 4 为采用光学显微镜对复合材料横截面孔隙状态的主要分析结果。

超声扫描图像中色彩与板材质量对应关系见图 2e,颜色从黑到白(对应标尺从下至上),板材质量递增,孔隙率降低,黑色对应复合材料层板内部出现分

层,白色意味着复合材料层板质量完好。超声结果表明,加压时间太早时如在 130℃/1h 以前,5428VB/T700 复合材料层板出现大量的黄色,甚至紫绿色,说明层板质量不好,内部存在大量孔隙或空洞等缺陷。而 130℃/1.5~2h 后施加压力时,扫描图为红色或白色,与正常热压罐成型复合材料层板的结果基本一致。超声检测结果与复合材料力学性能测试结果相吻合。

采用 SEM 对 5428VB/T700 复合材料层间断口以及光学纤维镜对横截面的分析结果表明:真空压力成型的复合材料尽管看不到明显的孔隙和分层,但是可以看到体系内存在明显的树脂分布不均匀的现象,这主要是由于真空压力条件下,树脂的流动性差,纤维和树脂没有得到均匀分散,微观分析主要结果见图 3a 和图 4a;加压时间太早时,由于压力的阻碍作用,使挥发份和空气没有能够彻底移除,形成了较多的孔隙,甚

至空洞, 微观分析主要结果见图 3b, c 和图 4b, c; 而在 130℃/1.5~2h 加压时, 由于挥发份和裹进的空气已经大部分移除, 施加的压力可以保证剩余的挥发份和空气等溶解在树脂体系中, 因而复合材料内部孔隙极少, 纤维和树脂也在压力作用下得到了均匀分布, 微观

分析主要结果见图 3d 和图 4d。不同成型工艺条件下微观结构的分析结果与超声检测和复合材料基本力学性能的测试结果完全一致。

上述结果表明, 真空压力成型 5428V B/T 700 复合材料内部树脂和纤维的均匀性不如相应的热压罐成

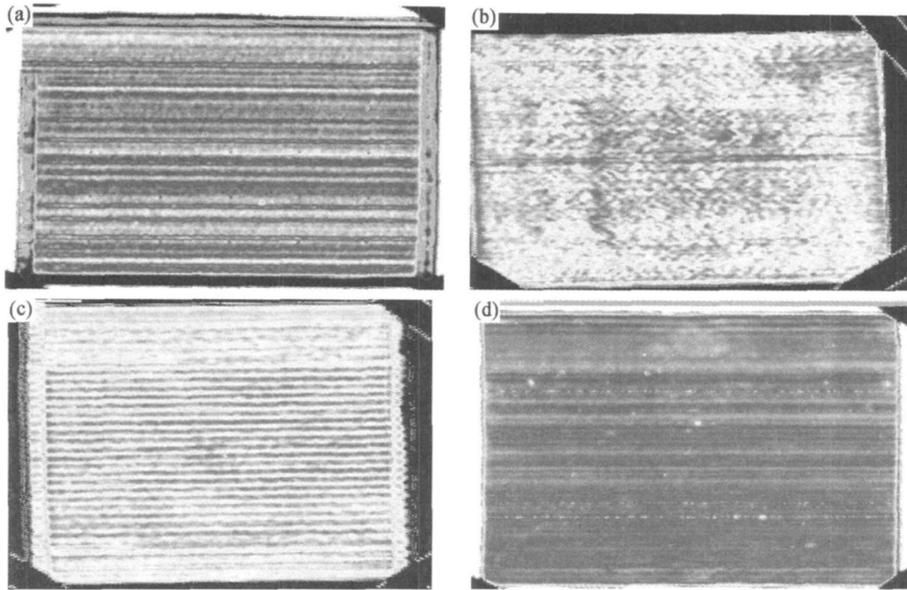


图 2 5428/T700 复合材料的超声检测结果

(a)真空成型;(b)130℃/1h 施加压力 0.3MPa;(c)130℃/1h 施加压力 0.6MPa;(d)130℃/1.5h 施加压力 0.6MPa

Fig. 2 Ultrasonic scanning results of 5428/T700 composite laminates

(a) vacuum bag cure only; (b) 0.3MPa pressure applied at 130℃/1h; (c) 0.6MPa pressure applied at 130℃/1h; (d) 0.6MPa pressure applied at 130℃/1.5h

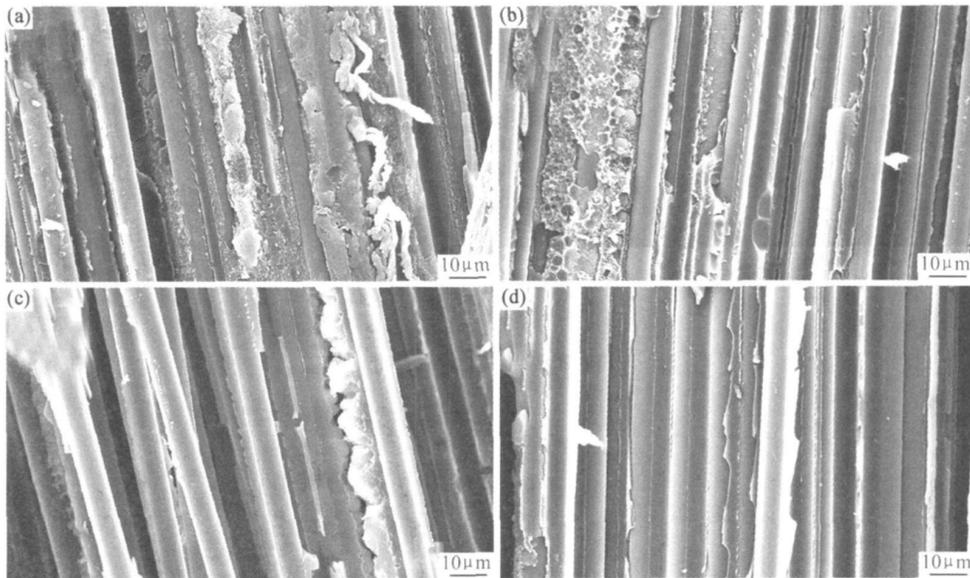


图 3 5428VB/T700 复合材料的 SEM 分析结果

(a)真空成型;(b)130℃/1h 施加压力 0.3MPa;(c)130℃/1h 施加压力 0.6MPa;(d)130℃/1.5h 施加压力 0.6MPa

Fig. 3 SEM micrographs of 5428/T700 composite laminates

(a) vacuum bag cure only; (b) 0.3MPa pressure applied at 130℃/1h; (c) 0.6MPa pressure applied at 130℃/1h; (d) 0.6MPa pressure applied at 130℃/1.5h

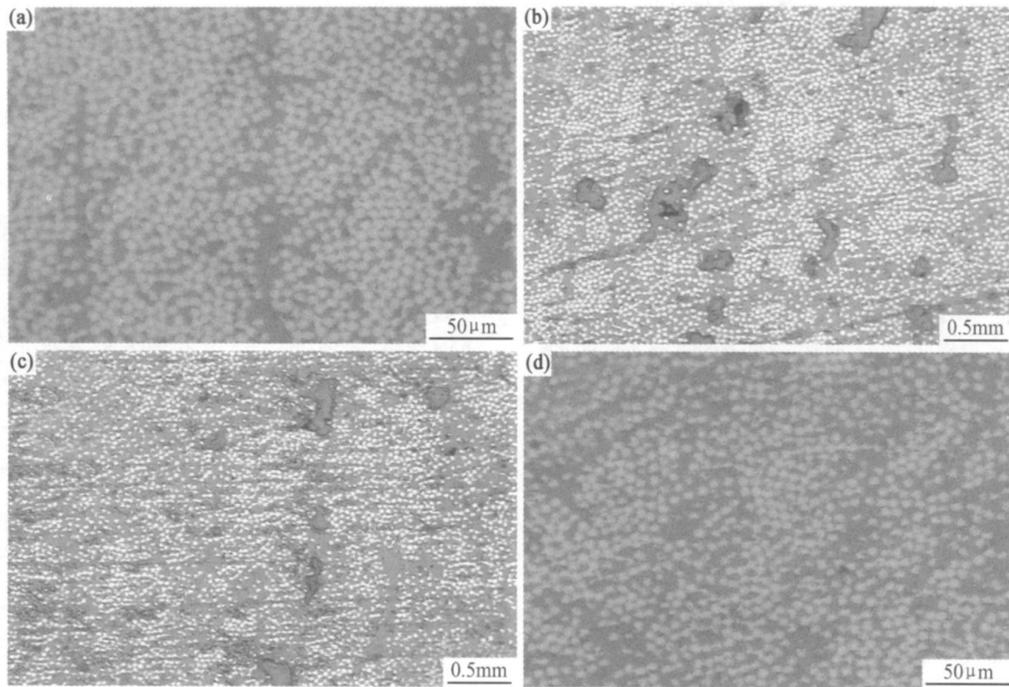


图 4 5428V B/ T 700 复合材料的光学显微镜分析结果

(a) 真空成型; (b) 130°C/1h 施加压力 0.3MPa; (c) 130°C/1h 施加压力 0.6MPa; (d) 130°C/1.5h 施加压力 0.6MPa

Fig. 4 Optical micrographs of 5428/ T 700 composite laminates

(a) vacuum bag cure only; (b) 0.3MPa pressure applied at 130°C/1h; (c) 0.6MPa pressure applied at 130°C/1h; (d) 0.6MPa pressure applied at 130°C/1.5h

型体系, 加压时机选择适当后真空压力成型 5428V B/ T 700 预浸料适宜于热压罐成型复合材料。

2.3 复合材料内部孔隙形成分析

由于 T 700 碳纤维丝束较大(12K) 和上浆剂质量分数较高(1.2% ~ 1.4%), 采用热熔法制备 5428/ T 700 预浸料时树脂没有完全浸润纤维, 预浸料内部存在大量干纱, 因而内部存在大量空气和空隙, 如图 5 所示。在采用真空压力成型和热压罐成型 5428/ T 700 复合材料时, 预浸料四周都是采用兰胶带进行封边, 气泡没有向四周运动的通道, 气泡的运动主要以从下往上为主, 示意图见图 6。

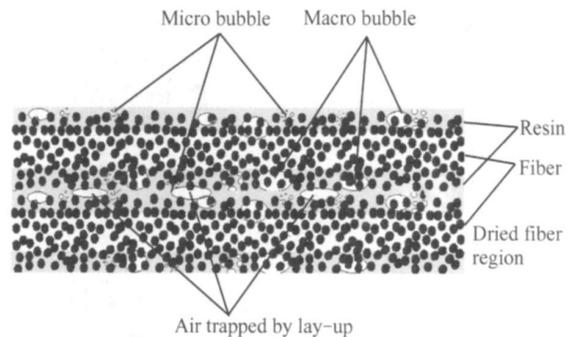


图 5 5428/ T 700 预浸料中气泡状态示意图

Fig. 5 Bubbles in uncured 5428/ T 700 prepreg

无论在真空压力下还是在外加压力下, 裹进的空

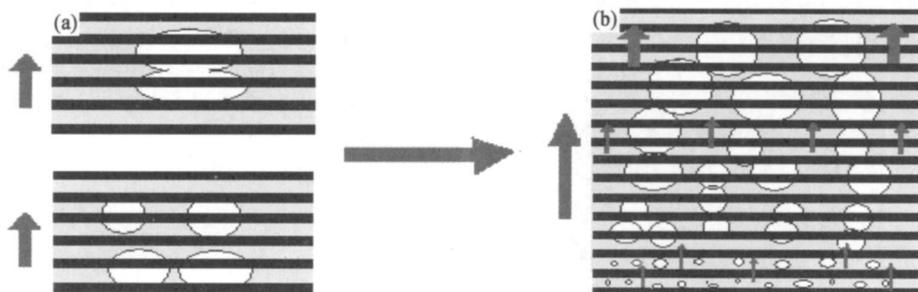


图 6 成型过程中气泡运动和移除示意图 (a) 气泡凝聚; (b) 气泡在树脂中移除

Fig. 6 Process of bubbles removed in the resin (a) coalesce of bubble; (b) air bubbles escape from resin

气和残留的挥发份在真空作用下都将首先形成气泡, 从下向上运动, 运动过程中不断长大, 甚至互相凝聚体积增大, 气泡内的压力不断降低, 最终破裂排除空气或挥发份, 成型过程中气泡运动和移除示意图见图 6。在压力作用下, 由于树脂的黏度较大, 气泡内的压力降低缓慢, 气泡体积增大速率和气泡间凝聚作用减慢, 降低了气泡运动速率, 如果在树脂凝胶前气泡或挥发份没有完全移除, 而此时树脂的压力大小又不足以使体系中的溶剂等挥发份压入到树脂体系中, 那么就将形成孔隙, 甚至分层。这就是前面提到的加压时间太早复合材料性能和质量甚至不如真空成型复合材料层板的主要原因。

通常的热压罐压力很容易使溶剂和水蒸气等溶解于树脂中。如 0.6MPa 热压罐的压力可以使 3% 左右的空气或溶剂溶解于树脂中(体积比), 压力越大, 溶解于树脂中的挥发份就越高, 高于此范围的空气和溶剂将形成孔隙。这就是为什么加压时机确定后, 施加压力越大, 对应复合材料的孔隙率越低, 性能越高, 同时, 要求铺层时裹进的空气应尽可能低, 否则容易形成孔隙。但对于真空压力成型复合材料来说, 少量适当的挥发份可以显著降低树脂体系的黏度, 甚至降低表面张力, 有利于树脂中的挥发份和裹进的空气快速移除, 因而, 对于真空成型复合材料而言, 并非一定是挥发份越低越好。

树脂体系本身的黏温特性以及表面张力等特性对气泡的运动速率有较大的影响, 同时由于树脂体系组成等特性的不同以及挥发份的类型和含量不同等, 不同树脂体系在压力作用下气泡的运动规律以及孔隙的形成规律等可能有明显差异。国外报道真空成型低孔隙率复合材料时采用预浸料中预留气流通道的方^[6], 此时气泡的运动方向从中间向四周运动, 移除气泡的原理和体系与本研究完全不同。同时挥发份移除速率与树脂特性、挥发份特性以及纤维特性有一定关系, 因而成型压力对不同材料体系的性能与质量的影响结果可能不同。

3 结论

(1) 真空成型 5428VB/ T700 复合材料体系具有优良的力学性能。成型时施加压力时, 如果加压时间

太早, 即在 130℃/ 1h 以前, 成型的复合材料力学性能偏低, 反而不如相应的真空压力成型复合材料体系; 130℃/ 1.5h 后施加压力时, 复合材料的基本力学性能明显提高。

(2) 施加压力太早时, 体系中挥发份和残留的空气太多, 如果成型压力的大小不足以使残留的溶剂和空气等全部溶解于树脂体系中, 将在复合材料内部形成孔隙, 影响复合材料性能; 同时, 施加压力使复合材料内部挥发份和空气的移除速率降低, 对于 5428VB/ T700 复合材料体系, 如果采用热压罐成型, 加压时机必须在 130℃/ 1h 以后; 加压时机太晚如在 130℃/ 2h 以后, 树脂体系已经凝胶, 压力的施加对改善复合材料的质量和性能没有明显效果。加压时机选择恰当, 有利于 5428VB/ T700 复合材料体系性能的进一步改善。

参考文献

- [1] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [2] ZHANG Bao-yan, CHEN Xiang-bao, LI Ping. Toughness and hot/wet properties of a novel modified BMI/carbon fiber composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2001, 1: 17 - 18.
- [3] ACKSON K, CRABTREE M. Autoclave quality composites tooling for composite from vacuum bag only processing[A]. 47th SAMPE International Symposium [C]. Long Beach: DEStech Publications, Inc, 2002. 800- 807.
- [4] ZHANG Bao-yan, LI Bin-tai, CHEN Xiang-bao. Investigation on a novel low temperature/vacuum bag cure prepreg [J]. Materials Science Forum, 2007, 1(1): 546- 549.
- [5] 张宝艳, 陈祥宝. VRFI 成型高性能双马树脂基复合材料研究[A]. 第十五届全国复合材料会议论文集[C]. 北京: 国防工业出版社, 2008. 536- 539.
- [6] XU G, REPEKA L, BOYD J. Cycom X5215-an epoxy prepreg that cures void free out of autoclave at low temperature[A]. 43rd SAMPE International Symposium [C]. Long Beach: DEStech Publications, Inc, 1998. 9- 19.

基金项目: 国家“863”高技术项目(2007AA03Z545)

收稿日期: 2009-02-08; 修订日期: 2009-07-15

作者简介: 张宝艳(1967—), 男, 博士, 研究员, 主要从事树脂基复合材料研究, 联系地址: 北京市 81 号信箱 12 分箱(100095), E-mail: baoyan.zhang@biam.ac.cn