

热压罐成型 BMP316 聚酰亚胺基复合材料构件 表面分层缺陷控制研究

Surface Delamination Defect Control Study on BMP316 Polyimide-Based Composite Part

中航复合材料有限责任公司 纪斌逸 陈静 蒋蔚 阳灿 曹霞 周洪飞

[摘要] 某碳纤维增强 BMP316 聚酰亚胺基复合材料构件,其表面安装有金属件,为防止电化学腐蚀和钻铆表面劈丝损伤,在该复合材料构件内外表面需采用玻璃布预浸料整体覆盖。在制造过程中,由于聚酰亚胺树脂体系反应复杂,副反应较多,对环境条件较为敏感,随着环境温湿度的变化,玻璃布表面层的质量也随之波动,容易出现分层、弥散性气孔等缺陷。为对此类缺陷进行控制,本文专门研究探讨了环境参数对树脂及表面玻璃布预浸料制备的影响,分析其机理,并提出了相应的解决途径和手段。

关键词: 聚酰亚胺 表面分层 弥散性缺陷

[ABSTRACT] A carbon fiber reinforced BMP316 polyimide-based composite part, with metal member mounted on the surface, is covered by glass cloth prepreg on both inner and outer surfaces to prevent electrochemical corrosion and surface damage due to the drilling and riveting processing. During the manufacturing process, since the reaction of the polyimide resin system is very complex, BMP316 is more sensitive to environmental conditions. With temperature and humidity changing, the quality of the surface layer of glass cloth is also changed, prone to delamination, disseminated holes and other defects. For the control of such defects, this paper discussed the impact of environmental parameters on the glass cloth prepreg preparation and analyzed its mechanism, and brings forward the corresponding ways to solve.

Keywords: Polyimide Surface delamination Disseminated holes defects

BMP316 聚酰亚胺树脂为耐热性能和抗氧化稳定性性能优良的热固性树脂^[1-2],主要用于在热压罐中固化成型复合材料结构件。热压成型聚酰亚胺基复合材料主要应用于高性能航空发动机的冷端部件、高速飞行器和导弹的短时耐热结构和功能结构。典型产品如航空发动机的外涵机匣、进气机匣、叶片、喷口调节片等,巡航导弹头锥、进气道整流罩,空空导弹舵翼面、雷达天

线罩等,是航空航天等领域耐热结构实现结构减重和功能化的重要材料,成为航空航天领域应用广泛的材料品种^[3-4]。

热压罐成型聚酰亚胺基碳纤维复合材料由于制备工艺较为复杂,并且对设备要求高、影响因素多,容易造成制件缺陷发生概率较大,质量不稳定,合格率偏低。特别是使用温度越高的聚酰亚胺树脂,这种情况越严重。某碳纤维增强 BMP316 聚酰亚胺基复合材料构件,表面安装有金属件,为防止电化学腐蚀和钻铆表面劈丝损伤,在构件内外表面采用玻璃布预浸料整体覆盖。由于是不同材质的混杂,存在热膨胀匹配性和不同材质兼容性问题,容易使得表面玻璃布层与构件主体碳纤维层在固化后的界面处产生缺陷,另外,玻璃布预浸料的制造工艺与单向带碳纤维层的制造工艺不同,其环境稳定性更差,复合材料表面玻璃布层常出现分层、局部贫胶、颜色不均等缺陷。影响因素进行分析,并研究相应的控制和解决措施。

1 研究对象

某聚酰亚胺复合材料构件,采用热压罐成型工艺,内外表面各铺有一层玻璃布。其中贴模面的玻璃布较容易在玻璃布和碳纤维的界面产生分层缺陷。经过对 104 件带有表面玻璃布热压成型聚酰亚胺复合材料构件制造数据的统计,共有 30 件存在表面玻璃布质量问题。其中,分层缺陷有 24 件,占 80%;气孔缺陷有 5 件;其他缺陷 1 件。

由于表面玻璃布的分层而引起的缺陷占表面缺陷总数目的 80%。超声波检测探头以贴模面为接触面,分层缺陷主要发生于零件的贴模面一侧,这与贴模面挥发份不易排出有关。分层缺陷产生位置随机分布,分层面积最多可达到全部面积的 10% 以上。

2 分析

2.1 环境因素对树脂及预浸料影响

聚酰亚胺树脂在反应过程中需要经过溶剂挥发、酰

胺化、亚胺化、交联固化等多个阶段,整个工艺过程比较复杂。其中,前3步为预处理阶段,主要是单体之间的相互反应并伴随有大量的气体产生,同时树脂粘度从极低的几十厘泊变化到几十万厘泊,然后经过高温高压发生交联固化反应,树脂成型工艺十分复杂。最后一步交联固化,依然有约2%~4%的挥发份产生。

正是由于聚酰亚胺树脂本身组分较多、反应复杂,且每一步反应都有小分子逸出,因此,将树脂配置过程中和预处理过程中的小分子气体及时完全地排出,是影响制件有无缺陷的关键工艺,否则气体包埋在制件内部,就会导致零件产生气孔缺陷,从而影响复合材料的力学性能。另外,构件采用的聚酰亚胺树脂溶液本身体系稳定性较差,温度、湿度等外在环境因素的波动,对于构件内部质量均会有所影响。对于本文关注的表面玻璃布层,以及玻璃布层同制件主体碳纤维层的界面来说,由于采用人工刷布浸渍制造玻璃布预浸料,本身稳定性较低,对于环境因素的影响更加敏感。

通过在不同环境温度、湿度下的试验,发现在环境参数变化时,树脂及预浸料均会发生沉淀析出的现象,如图1所示。

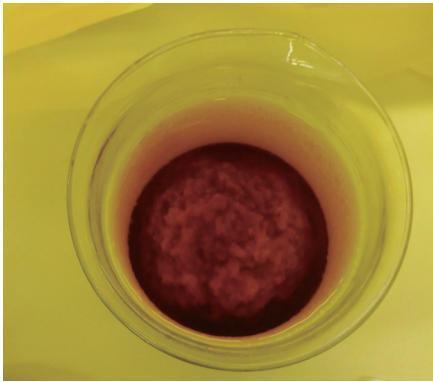


图1 环境条件较差(低温)时树脂析出状态

Fig.1 Precipitation under low temperature environmental condition

由于玻璃布本身的颜色与析出沉淀的颜色相近,图片效果不明显,因此采用碳布制作织物预浸料进行试验,研究环境温度对沉淀析出的影响,具体见图2和图3。

图2中在低于10℃的环境条件下操作,图3在20℃的环境下操作。这些析出的沉淀,改变了溶液局部的组分配比,从而对预浸料整体含胶量的均匀性产生影响,在有析出的部位,含胶量将降低,如果含胶量低到一定程度,将对该部位成型后的表面质量产生不利影响,导致分层缺陷的产生,如图4所示。

2.2 环境因素分析

为了将构件表面质量状态直观表示出来,此处将表

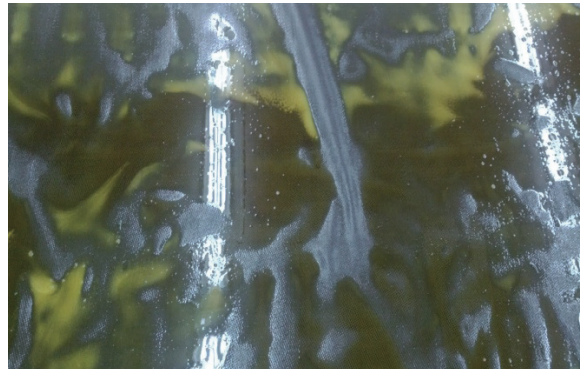
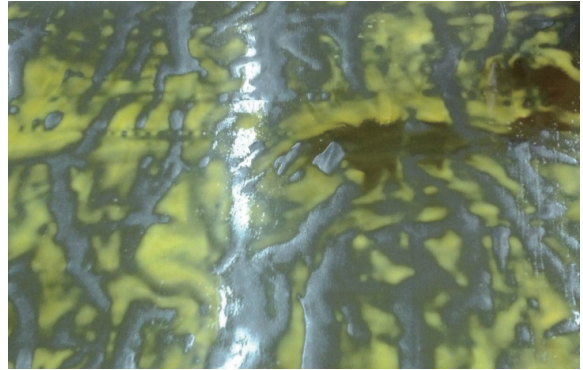


图2 环境条件较差(低温)时织物预浸料表面状态

Fig.2 Surface state under low temperature environmental condition

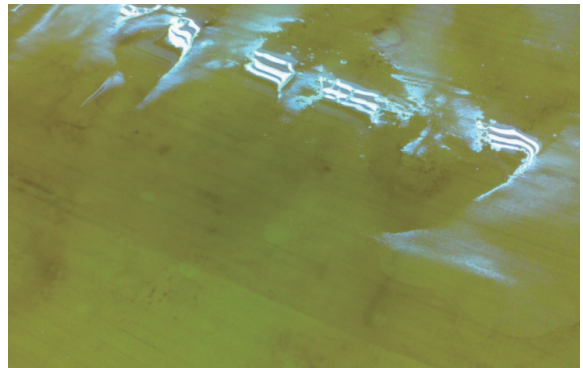


图3 环境条件较好时织物预浸料表面状态

Fig.3 Surface state under good environmental condition

面质量由低到高分5个等级。

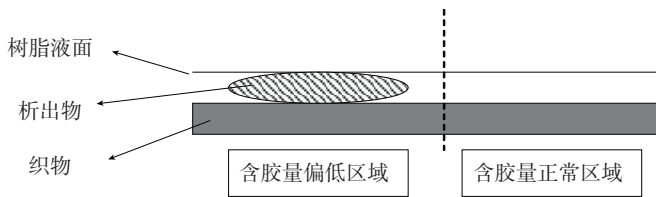


图4 沉淀析出影响示意图

Fig.4 Schematic diagram of precipitation affection

1级: 构件表面无分层缺陷;

2级: 构件上存在若干不超差的分层缺陷(未超过构件验收规范规定,仍然合格);

3级: 构件上存在面积占5%以下超差的分层缺陷;

4级: 构件上存在面积占5%~10%超差的分层缺陷;

5级: 构件上存在面积占10%以上超差的分层缺陷。

统计环境参数同构件质量分级图的关系如图5和图6所示。从图中可以看出环境温度对构件质量有所影响,温度较低时质量较差,湿度的影响对构件质量来说不明显。

图5中,温度在10℃以下时,等级为5级的制件明显增多,而温度在22~27℃区间时,制件表面质量较好,等级在1、2级左右,具有较为明显的规律性。图6中,制件表面质量等级分布比较分散,没有明显规律性,但是由于聚酰亚胺树脂里的二胺容易与水结合而影响树脂反应,因此湿度对于该体系树脂从理论上来说是有影响的。

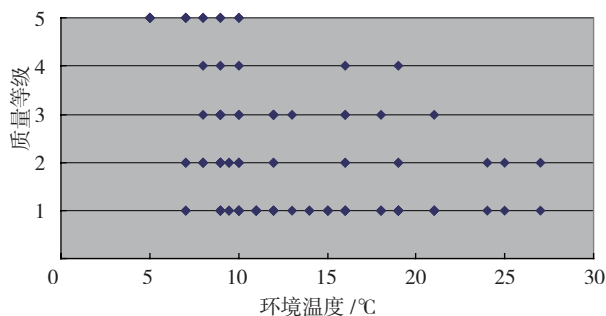


图5 温度对构件质量分级图

Fig.5 Grading chart of temperature affection

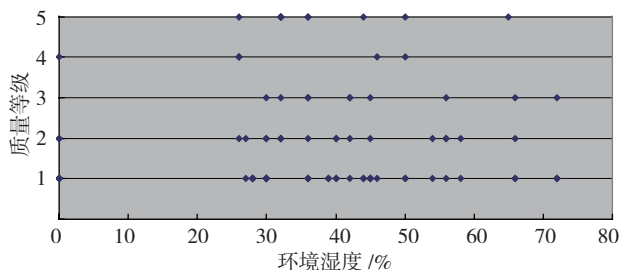


图6 湿度对零件质量分级图

Fig.6 Grading chart of humidity affection

响的。

另外,在各种不同温度、湿度区间条件下,对刷布时树脂状态进行了观测,结果如表1所示。

表1 不同温度和湿度条件下沉淀析出状况表

条件		沉淀析出状况
温度	低于 10℃	刷布操作后大量析出
	10~20℃	刷布操作后少量析出
	高于 20℃	刷布操作后极少析出
湿度	<40%	存放期内基本不沉淀
	40%~80%	存放期后期有少量沉淀
	>80%	部分批次存放 3 天后大量沉淀

在环境温度低于10℃时,沉淀析出产生的概率显著增加。其原因是由于寒冷环境下树脂溶液溶解度低,加上人工浸渍预浸料制备时溶液被摊开导致面积增大,加快了溶剂的挥发速度,在这两方面因素的综合影响之下会使溶液中某些溶解性差的组分析出,改变了局部区域预浸料溶液组分间浓度的配比,从而影响该区域的表面质量。而聚酰亚胺树脂溶液体系本身稳定性不够,在湿度较大的情况下也容易产生沉淀,湿度越大其溶液稳定的存放期越短。

2.3 工艺研究

通过上述分析,要想解决表面玻璃布分层缺陷的问题,可以从两方面进行考虑。首先,通过控制环境温度条件减少沉淀的析出量,从而来改善树脂溶液的稳定性;其次,通过提高树脂含量,对有沉淀析出、含胶量偏低的区域进行树脂补偿。两种方案的对比分析见表2。

表2 方案比较

方案	优点	缺点
控制环境温度条件	实施简单	需要改造硬件设施,成本高
提高局部区域含胶量	成本低,比较经济	需要试验验证,且会提高表面玻璃布的含胶量

经过综合对比采用方案2,即提高含胶量的方法对玻璃布预浸料的制备进行改进。提高含胶量有两个途径,一是不改变浓度,提高单位面积所用树脂的重量;二是提高树脂的浓度。对于手工浸渍的刷布工艺来说,后者更为简便。

首先,需要选定合适的树脂浓度。聚酰亚胺树脂溶液的浓度越高,粘度越大,浸渍操作就越困难,且在规定的含胶量范围内,浓度越高树脂总量越少,越难以浸渍均匀,因此合适的树脂浓度范围需要通过试验来确定。本文以树脂比重作为标定,选定了若干个等级比重的聚酰亚胺溶液进行玻璃布预浸料制备试验,将操作难易程

表3 操作性对比

溶液比重 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	操作性
0.87~0.89	5
0.89~0.91	5
0.91~0.93	4
0.93~0.95	3
>0.95	N/A

度由难到易 1~5 进行分级,结果见表 3。

表 3 中,当溶液比重超过 0.95 g/cm^3 时,由于树脂粘度变大,操作性差,且按照规定含胶量算出的溶液总重量已经减少到不够浸渍的程度,因此试验中止。

按照不同比重的树脂溶液制备玻璃布预浸料,经过亚胺化处理之后,构件表面状态如图 7 所示。



(a) 低浓度



(b) 高浓度

图7 亚胺化后表面状态对比

Fig.7 Comparison of the surface state after imidization

图 7 中,前者为低浓度树脂溶液制备的玻璃布预浸料,后者为高浓度树脂溶液制备的玻璃布预浸料,从图中可以看出,经过亚胺化处理后,构件表面的颜色状态已经可以看出明显变化,后者的树脂均匀性要好于前者。构件完成最后固化后,表面状态也有类似情况,具体见图 8。

经过超声波检测,采用高浓度树脂溶液制备的玻璃布预浸料没有出现表面玻璃布分层的现象,有个别气

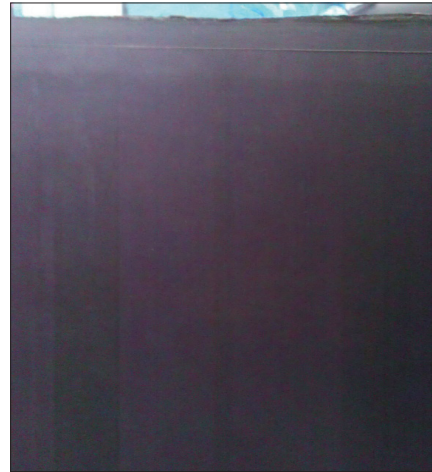


图8 固化后表面状态对比

Fig.8 Comparison of the surface state after curing

孔,但未见超差缺陷,且表面外观颜色均匀。而采用低浓度树脂溶液制备的玻璃布预浸料有多处表面玻璃布分层发生,且表面外观颜色不均。

3 结论

BMP316 聚酰亚胺树脂反应复杂,影响因素较多,对环境较为敏感,导致其碳纤维增强复合材料构件工艺难度大、缺陷易发且控制困难。在这些影响因素中,环境温湿度对于预浸料制备,尤其是织物预浸料的影响较大,容易引起沉淀析出的产生。本文对温湿度影响因素进行了实验分析,根据刷布过程中沉淀状况及制件表面质量情况研究,探讨了低温、高湿环境下制件表面缺陷的成因,经过分析,提出了两种方案,即通过控制环境温度条件,或通过提高表面玻璃布树脂含量来进行改善。而对于表面带有玻璃布覆盖的热压成型 BMP316 聚酰亚胺基碳纤维复合材料制件来说,由于玻璃布本身只起到防止电化学腐蚀及钻铆劈丝的保护作用,对含胶量范围要求不高,因此,本文优先采用了控制树脂溶液的浓度及状态的方法,以一种相对简单的方式对玻璃布预浸料的制备进行改进,从而减少直至消除表面玻璃布分层缺陷的产生,控制制件表面质量。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999:187-189.
- [2] 谭必恩, 益小苏. 航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料. 航空材料学报, 2001, 21 (1):552-562.
- [3] 赵渠森. 先进复合材料手册. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [4] NASA Facts. The high temperature polymer of future. Langley Research Center, 1996.

(责编 深蓝)