

碳纤维增强树脂基复合材料微波固化技术*

Microwave Curing of Carbon Fiber Reinforced Composites

中航工业成都飞机工业(集团)有限责任公司 文友谊 文琼华 李帆
南京航空航天大学机电学院 李迎光 李楠埏

[摘要] 为解决传统复合材料成型工艺存在的生产周期长和制造成本高的问题,结合飞机型号研制中对复合材料成型技术的迫切需求,提出一种微波加热固化碳纤维增强树脂基复合材料构件的工艺方法,对比研究微波固化和电加热固化对树脂基复合材料固化度和玻璃化转变温度的影响规律。结果表明:微波固化显著加快了复合材料的固化过程,在相同的工艺条件下,微波固化复合材料的固化度明显高于传统电加热工艺的固化度;微波固化复合材料的玻璃化转变温度则略高于电加热工艺。

关键词: 碳纤维增强复合材料 微波固化 成型工艺

[ABSTRACT] In order to tackle the problems of long production durations and high costs persist in the processing of composites, together with the consideration of the demand in the manufacturing of composite parts in some type of aircraft, a microwave heating processing method is proposed for the curing of the carbon fiber reinforced composites, by which the influencing rules of the degree of cure and the glass transition temperature of the microwave cured and conventional heating cured carbon fiber reinforced composites are determined. The experimental results show that the microwave heating process apparently accelerates the curing process of the composites. Under the same processing rules, microwave processed composites have higher degrees of cure and slightly higher glass transition temperature compared with the conventional heating process.

Keywords: Carbon fiber reinforced composites
Microwave curing Curing process

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.S1.061

先进复合材料具有高比强度、低密度、耐高温、耐腐

蚀、耐疲劳、阻尼减震性好、破损安全性好、性能可设计等一系列优越的性能^[1]。经过近40年的发展,复合材料构件从最初的水平安定面等非承力构件逐渐发展到了应用于飞机机翼和机身等部位的主承力构件,并获得减重20%~30%的显著效果^[2]。国外最新发展大型客机中,波音787梦幻客机复合材料用量占到了飞机机体结构总重量的50%,而空客刚提出的A350XWB用量则达到了52%^[3]。先进复合材料实现了在航空航天等领域的广泛应用,其用量成为衡量航空飞行器结构先进性的重要标志^[4]。

目前,飞机上用的先进复合材料构件仍然采用传统的电加热方式固化成型,存在固化时间长、能耗高及资源利用率低的问题。微波固化技术由于其加热速度快、热能利用率高、易于控制及节能环保等一系列独特优点而成为近年来复合材料固化领域的研究热点之一。

Lee和Springer^[5]最早将微波技术应用于复合材料固化研究。建立的计算模型分析了固化过程中复合材料构件温度和固化度的变化。Li等人^[6-7]研究了微波固化环氧树脂基复合材料的工艺方法,揭示了铺层和厚度变化对温度分布的影响规律。Boey和Yap^[8]研究了3种不同的固化剂对环氧微波固化物玻璃化转变温度及固化度的影响,分别是二氨基二苯基砒、二氨基二苯基甲烷和苯二胺,3种体系具有不同的玻璃化转变温度,但在微波作用下均在较短时间内达到最大固化度和玻璃化转变温度。Wei^[9]研究了双酚A环氧树脂混合不同固化剂(二胺二苯砒和苯二胺)在微波作用下的固化行为。实验结果发现,二胺二苯砒体系反应速率比苯二胺快,固化物均获较高玻璃化温度,其中环氧树脂混杂二胺二苯砒相比苯二胺大幅提高了玻璃化转变温度。同热固化相比较,等温固化时到达玻璃态时的时间缩短了3~4倍。

刘学清^[10]利用微波固化二氧化硅参杂环氧树脂复合材料,考察了体系各组分的微波吸收特点和辐照时间对体系弹性模量、导热系数及线膨胀系数的影响。高树理^[11]论述了功能复合材料采用碳纤维与玻璃纤维或芳纶纤维混用,可提高结构的承载性能,提高复合材料的

* 国家自然科学基金(51305195)、中央高校基本科研业务费专项资金(NZ2014201)、“杰出人才”培育基金(NE2012003)支持,重大培育项目(NP2014201),先进复合材料微波固化技术研究。

吸波性能。

本文针对碳纤维增强树脂基复合材料的微波固化技术,研究微波固化复合材料工艺技术,以航空航天领域广泛使用的双马来酰亚胺树脂基复合材料为研究对象,分析微波对其固化度和玻璃化转变温度的影响规律。

1 微波固化复合材料技术要点

1.1 基本原理

微波是频率在 300MHz~300GHz 的电磁波,通常用于雷达、通信、环境遥感、医学诊断和材料加热等技术领域。材料一般由极性分子和非极性分子构成,高分子聚合物树脂分子结构中含有数量较多的极性基团(如胺基和羧基)。传统观点认为,极性基团在电磁场的作用下,从原来的随机分布状态转变为依电磁场方向进行取向排列极化。极化后产生的极化强度矢量落后于外电场一个角度,导致与电场相同的电流产生,构成了材料内部的功率耗散,将微波能转变成热能。

除上述的微波固化机理外,一些研究者^[12]认为微波除了具有热效应外,还存在不是由温度引起的非热效应,能改变树脂固化过程中的反应动力学,降低反应活化能。

1.2 微波固化复合材料的特点

微波固化复合材料是一种新的复合材料成型工艺方法,有其独特的技术优势,主要特点如下:

(1) 加热速度快。

传统复合材料成型工艺采用电加热技术固化材料树脂基体,复合材料表面和内部始终存在温度差异。微波固化是将微波能直接辐射到材料表面,并穿透材料,使得材料的内外同时均匀加热,不需要热传导的过程,能在短时间内达到固化复合材料的目。

(2) 均匀加热。

传统固化方式依靠温度差异传递热量,而在加热腔体中微波均匀分布,复合材料的各个部位通常都能均匀渗透微波,吸收电磁波产生热量,因此均匀性大大改善。

(3) 温度易于控制、热惯性极小。

微波对复合材料的加热效果由材料的介电常数和损耗正切值决定。碳纤维增强复合材料的介电常数和损耗正切值都较高,微波功率的小幅度变化都会造成复

合材料温度的剧烈变化,热惯性极小,特别适宜于加热过程的工艺自动化控制。

(4) 选择性加热。

微波对不同介电性能的材料作用效果不同,复合材料微波固化过程中,只有复合材料被加热,腔体中的气体和透波模具都不会被加热。因此,高温固化时可以不采用保护气体,模具也极大简化了支撑结构。

(5) 能源利用率高。

由于微波对材料的直接加热、选择性加热以及微波源极高的能量转化效率,使得微波固化的能源利用率远高于热压罐工艺,生产环境也明显改善。

2 微波固化复合材料工艺方法

由于采用微波加热固化碳纤维增强树脂基复合材料与传统电加热固化有本质上的区别,本部分对比分析几种复合材料典型成型工艺,着重研究微波固化复合材料工艺方法和温度控制技术。

2.1 复合材料成型工艺对比

表 1 中比较了几种复合材料成型工艺的优缺点,相比热压罐固化工艺,微波固化同样采用真空袋压法,使复合材料预浸料压实在模具表面,因此构件的表面质量好,纤维体积分数也与热压罐工艺接近。由于微波固化复合材料工艺是采用微波辐射到材料内部加热固化复合材料,加热速度极快,大大加快了复合材料的生产周期,降低了能源消耗。同时,微波加热不存在热传导过程的温度梯度,模具支撑结构无需做温度场优化,大大简化了模具结构、降低了模具成本。微波固化工艺与 RTM 成型工艺相比,明显提高了复合材料的纤维体积分数和构件的质量稳定性。加热效率的提高使得微波固化复合材料的生产效率高于 RTM 工艺。

2.2 微波固化复合材料工艺

表1 几种复合材料成型工艺比较

成型工艺	表面质量	纤维含量 /%	质量稳定性	加热方式	生产效率	能源利用率	生产成本	模具成本
微波固化	良好	60~68	高	微波加热	极高	极高	低	低
热压罐固化	良好	60~68	高	热传导	低	极低	极高	极高
RTM 固化	很好	40~55	一般	热传导	高	低	一般	高

微波固化工艺可以成型碳纤维和玻璃纤维增强树脂基复合材料,文中主要论述采用预浸料铺层后经微波固化成型复合材料构件的工艺方法。

微波固化工艺在工艺上准备与热压罐工艺相同。由于碳纤维的导电性良好,其在微波场中会产生感应电流,电场往纤维两端集中,中段的散射电场变弱,逐渐呈现“哑铃”状散射图样,强电场主要分布在纤维两端^[13]。由此使得碳纤维增强的复合材料在微波场中固化时,其

边缘区域容易产生放电击穿,使真空袋漏气。因此,微波固化复合材料的真空袋工艺需要对预浸料的边缘进行特殊处理,采用导电胶带贴覆碳纤维预浸料边缘,使得此部分屏蔽微波,彻底抑制了碳纤维放电击穿。

微波固化的模具应尽量选择非金属模具,避免金属模具对微波的反射。可采用碳纤维复合材料、玻璃纤维复合材料、钢化玻璃、氧化铝陶瓷模具。模具表面打磨光滑,满足构件形位公差要求,支撑结构无需考虑对流换热的温度均匀性,只需满足模具的支撑刚度要求。由于微波只加热复合材料构件,周围气体介质和模具不被加热,因此需将光纤测温传感器固定在复合材料边缘的切边区才能准确测得复合材料在固化过程中的温度变化,并通过温控设备实时调节微波功率控制复合材料的固化温度。

微波加热具有快速、均匀和温度易于控制的特点,微波固化复合材料的测量温度与设定的温度工艺曲线有非常好的跟随性。整个工艺的生产周期降低为不到热压罐工艺的 40%。

3 微波固化复合材料的固化度和玻璃化转变温度

在树脂基复合材料的固化过程中,树脂基体受温度的影响和作用,会发生复杂的物理化学变化。在飞机先进复合材料构件的研制过程中,通常以反应结束后的固化度和玻璃化转变温度来衡量复合材料的性能是否能够满足使用要求。本文针对航空航天领域广泛采用的双马来酰亚胺树脂基复合材料,将研究微波固化和电加热固化双马树脂复合材料的固化度和玻璃化转变温度进行对比,分析飞机先进复合材料采用微波固化工艺的可行性。

3.1 固化度对比研究

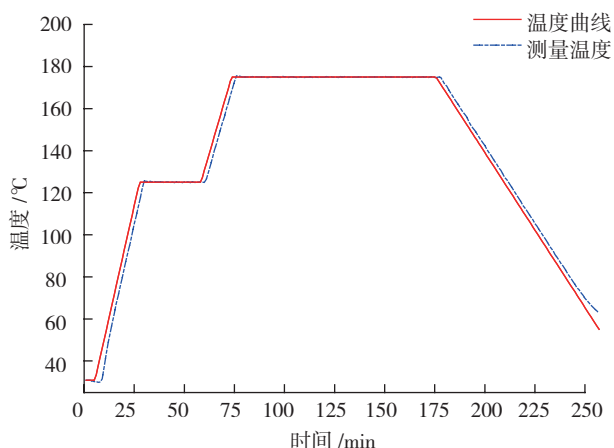


图1 微波固化复合材料温度工艺曲线

Fig.1 Temperature profile of microwave curing composites

试验所采用的预浸料是国产 ZT7H 碳纤维增强双马来酰亚胺树脂预浸料。采用 204F1 差示扫描量热仪测试不同固化条件下复合材料的固化反应放热,复合材料微波固化工艺曲线图如图 1 所示。分别测试 3 种不同固化条件下复合材料的固化度,如表 2 所示。分为 3 组试样测试复合材料的固化度,在固化完成后,从复合材料上切割并称量一定量的样品,因此试样是碳纤维与树脂混杂的样品。试样 1 以 5°C/min 速率升温至 130°C 保温 60 min;试样 2 以 5°C/min 速率升温至 130°C 保温 60 min,再以 5°C/min 升温至 185°C 保温 60 min;试样 3 以 5°C/min 速率升温至 130°C 保温 60 min,5°C/min 升温至 185°C 保温 120 min;试样 4 以 5°C/min 速率升温至 130°C 保温 60 min,5°C/min 升温至 185°C 保温 120 min,再升温至 200°C 保温 30 min。

复合材料固化度 θ 可通过如下公式计算得到:

$$\theta = \frac{\theta_t - \theta_s}{\theta_t} \quad (1)$$

式中, θ_t 表示完全未固化的复合材料样品的放热峰面积, θ_s 表示 DSC 测量得到的试样的放热峰面积。

分析表 2 的数据可发现,在较低的固化温度下,微波固化相比电加热固化能促进树脂的化学反应,试样 2 在微波作用下 185°C 保温 60 min 后,固化度明显高于电加热复合材料的固化度。试样 3 在经过 185°C 保温 120 min 和 200°C 保温 60 min 后,微波加热的试样已经几乎完全固化,而电加热的试样固化度只有 90%。在经过 200°C 保温 100 min 后,微波加热和电加热的复合材料试样都完全固化,但试样在微波作用下升温到 200°C 是对材料进行后固化处理。

表2 微波与电加热固化复合材料放热面积对比

试样编号	微波 / (J·g ⁻¹)	电加热 / (J·g ⁻¹)
1	32.02 (60%)	37.06 (54%)
2	5.11 (94%)	15.03 (81%)
3	1.81 (98%)	8.07 (90%)
4	0.84 (99%)	0.91 (99%)

通过分析试验结果可知,微波明显加快了复合材料的固化反应,在较短的固化时间内达到了较高的固化度。同时,由于试样是碳纤维与树脂混杂的样品,碳纤维对微波较强的吸收能力使得样品的固化度高于纯树脂在微波作用下的固化度。

3.2 玻璃化转变温度对比研究

采用差示扫描量热仪测量微波固化复合材料与电加热固化复合材料的玻璃化转变温度,研究微波固化工艺对复合材料玻璃化转变温度的影响规律。同样分 3 组试样测试复合材料的玻璃化转变温度。成型工艺与

测试固化度时的试样一致。同样工艺条件下测量几组试样后,统计分析数据,得到的试验结果如表 3 所示。

表3 微波与电加热固化复合材料玻璃化转变温度

试样编号	微波 / $^{\circ}\text{C}$	电加热 / $^{\circ}\text{C}$
2	236	212
3	252	237
4	255	250

电加热成型的复合材料试样在较低的固化度情况下,玻璃化转变温度低,符合双马来酰亚胺树脂固化度与玻璃化转变温度之间的关系^[14]。而同样工艺条件下,由于微波加快了复合材料的固化过程,固化度较高,玻璃化转变温度也随之上升。试样 4 在 2 种工艺条件下都固化完全,玻璃化转变温度也到达了较高的水平。从表 3 中也可以看出,微波固化试样的玻璃化转变温度高出电加热固化复合材料 5 $^{\circ}\text{C}$ 。双马来聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度体现了在该温度区域内高聚物树脂分子发生玻璃化转变,导致模量下降。微波固化复合材料在加热树脂时也同时加热了碳纤维,碳纤维的温度在短时间内升高,使得热量从碳纤维传递到树脂中,测试采用的复合材料预浸料碳纤维含量高,材料均匀固化,树脂交联密度高,形成较理想的网状交联态,因此微波固化的复合材料玻璃化转变温度略高于电加热固化的试样。

4 应用实例

采用微波固化复合材料工艺,成型了碳纤维增强树脂基复合材料异形件、平板件、蜂窝件和 C 型梁,如图 2 所示。复合材料构件的长在 100~500mm 范围,厚度为 3~10mm。经过超声探伤测试,成型的复合材料构件质量均匀。在成型构件的过程中,放入随炉件,测试了复合材料的拉伸强度、压缩强度、弯曲强度和层间剪切性能,试验表明复合材料构件的力学性能优良。

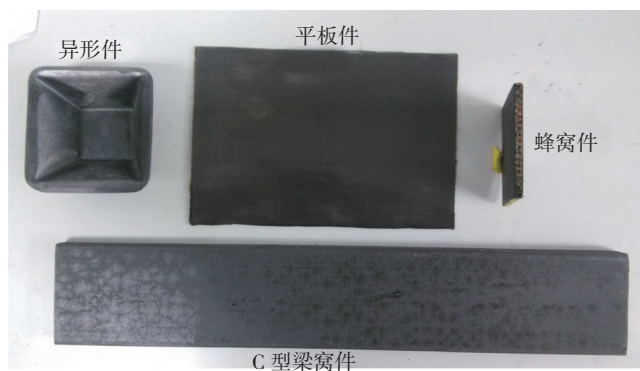


图2 微波固化的碳纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料构件

Fig.2 Microwave curing composite parts

5 结论

本文主要研究了微波固化碳纤维增强树脂基复合材料的工艺方法,阐述了微波固化复合材料工艺特点,对比分析了微波和电加热对双马来酰亚胺树脂基复合材料固化度和玻璃化转变温度的影响规律。试验结果表明,微波固化显著加快了复合材料的固化过程,在相同的工艺条件下,微波固化复合材料的固化度明显高于传统电加热工艺的固化度。同时,由于固化机理的差异,使得微波固化双马复合材料的玻璃化转变温度略高于电加热固化的复合材料。最后,采用微波固化工艺成型了多种复合材料构件,验证了此种工艺方法的可行性。

参考文献

- [1] 杜善义. 先进复合材料和航空航天. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.
- [2] 陈绍杰. 复合材料技术与大飞机. 航空学报, 2008, 29(3): 605-610.
- [3] Li Y G, Li N, James G. Tooling design and microwave curing technologies for the manufacturing of fiber-reinforced polymer composites in aerospace applications. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2014, 70(1-4): 591-606.
- [4] Li N, Li Y G, James G. Analysis and optimization of temperature distribution in carbon fiber reinforced composite materials during microwave curing process. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(3): 544-550.
- [5] Lin Y, Ye L, Zhong Q S, Guang Meng. Functionalized composite structures for new generation airframes: a review. Composites Science and Technology, 2005(65): 1436-1446.
- [6] 邢丽英, 蒋诗才, 周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展. 复合材料学报, 2013 (2): 1-9.
- [7] Lee W L, Springer G S. Microwave curing of composite materials. Journal of Composite Materials. 1984, 18 (4): 387-409.
- [8] Boey F Y, Yap B H. Microwave curing of an epoxy-amine system: effect of curing agent on the glass-transition temperature. Polymer Testing, 2001(20): 837-845.
- [9] 刘学清, 王源升. 微波固化环氧树脂 (E44/DDM) 的热性能及膨胀性能. 高分子材料科学与工程, 2004 (3): 111-113.
- [10] Wei J, Hawley M C, Delong J D, et al. Comparison of microwave and thermal cure of epoxy resins. Polymer Engineering & Science, 1993 (33): 1132-1140.
- [11] 高树理. 微波功能复合材料的应用与发展. 航空制造技术, 2004(7): 49-59.
- [12] 谷晓昱, 张军营. 微波固化环氧树脂中非热效应的研究. 高分子材料科学与工程, 2006(22): 183-186.
- [13] 黎炎图, 王超英, 杜作娟, 等. 短切碳纤维电磁散射特性仿真研究. 计算机仿真, 2011(28): 139-143.
- [14] 程群峰, 方征平, 益小苏, 等. 双马来酰亚胺树脂体系的固化动力学和 TTT 图. 材料工程, 2008 (S1): 188-192.

(责编 一帆 亿霖)