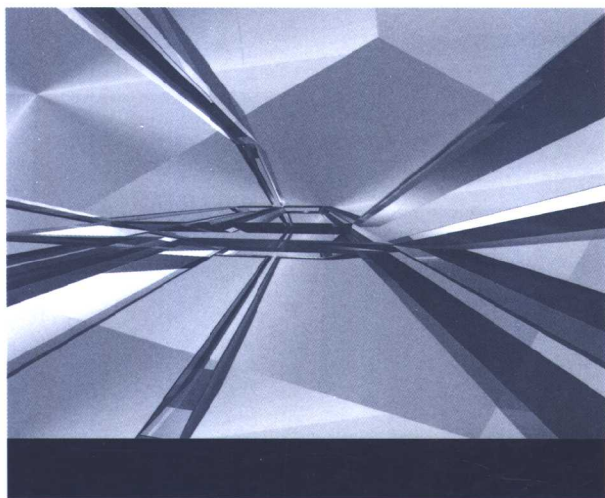


陈祥宝 编著

# 先进复合材料 低成本技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

# 先进复合材料低成本技术

陈祥宝 编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

先进复合材料低成本技术/陈祥宝编著. —北京:  
化学工业出版社, 2004. 4  
ISBN 7-5025-5502-1

I. 先… II. 陈… III. 复合材料-工业技术  
IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 041731 号

---

先进复合材料低成本技术

陈祥宝 编著

责任编辑: 周伟斌 王苏平

责任校对: 陈 静

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市昌平振南印刷厂印刷  
三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9¼ 字数 246 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5502-1/TQ·1979

定 价: 26.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

先进树脂基复合材料以其优异的综合性能在航空航天等高新技术领域已得到了大量的应用。先进树脂基复合材料在飞机上应用可实现飞机结构相应减重 25%~30% 的效果。此外,通过深层次开发复合材料结构与功能可设计性潜力,复合材料的应用可进一步明显提高飞机的综合性能。因此人们早就预言到 20 世纪末飞机的绝大部分结构将采用复合材料,以及出现全复合材料飞机。然而,到目前为止,这一预言尚未实现,其主要原因是复合材料构件的成本还远远高于铝合金构件,高成本阻碍了先进树脂基复合材料在航空航天领域的更广泛应用以及在其他领域的扩大应用。因此,先进树脂基复合材料要提高应用效能、扩大应用领域首先要解决的问题是低成本化。

先进树脂基复合材料的成本组成主要包括三个方面:原材料成本、设计制造成本以及使用维护成本。经过多年的发展,复合材料低成本技术已经形成了初步技术体系。本书将系统介绍近几年发展的复合材料低成本技术,包括先进树脂基复合材料的低温固化技术、辐射固化技术,先进树脂基复合材料的液体成型技术,先进树脂基复合材料的自动化制造技术以及先进树脂基复合材料的结构修理技术等。本书第 1 章、第 6 章由陈祥宝编写、第 2 章由张宝艳编写、第 3 章由肖军编写、第 4 章由陈祥宝和李宏运编写、第 5 章由包建文编写。

限于作者水平,书中难免有错误和不妥之处,请读者批评指正。

作者

2004 年 2 月

## 内 容 提 要

先进树脂基复合材料以其优异的综合性能在航空航天得到了广泛的应用，但复合材料的成本远高于金属材料，高成本已经成为复合材料扩大应用的主要障碍。各工业发达国家都投入了大量人力、物力开展复合材料低成本技术研究。经过多年的努力，目前已经初步形成主要由低成本材料技术、低成本设计制造技术以及使用维护技术组成的复合材料低成本技术体系。

“先进复合材料低成本技术”主要介绍国内外有关复合材料低成本技术的最新进展，涉及低温固化和辐射固化复合材料技术以及 RTM 成型和自动缠绕铺放技术。低成本材料技术的应用可显著降低复合材料制造能耗、使用高成本模具和辅助材料带来的附加成本。低成本制造技术的应用可通过复合材料的自动化制造提高生产效率和性能，降低复合材料的制造成本，以及通过提高复合材料的使用效能进而实现成本降低。

“先进复合材料低成本技术”在国内首次较系统地介绍了复合材料低成本技术，对于我国复合材料低成本技术的发展具有指导作用。

本书适合从事复合材料研究的专业技术人员和高等院校复合材料专业师生阅读。

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 先进树脂基复合材料特性 .....	2
1.2.1 复合材料树脂基体性能 .....	2
1.2.2 各向异性 .....	5
1.2.3 界面特性 .....	8
1.3 先进树脂基复合材料成本分析 .....	10
1.4 先进树脂基复合材料的应用 .....	14
1.4.1 复合材料在航空领域的应用 .....	14
1.4.2 复合材料在航天领域的应用 .....	16
1.5 先进树脂基复合材料低成本技术 .....	17
1.5.1 低温固化复合材料技术 .....	18
1.5.2 预浸料制备和热压罐成型技术的改进 .....	19
1.5.3 液体成型技术 (LCM) .....	20
1.5.4 自动铺放技术 .....	23
1.5.5 复合材料电子束固化技术 .....	24
1.5.6 复合材料结构修理技术 .....	25
参考文献 .....	29
<b>第 2 章 复合材料低温固化技术</b> .....	30
2.1 概述 .....	30
2.2 低温固化复合材料树脂基体 .....	31
2.2.1 环氧树脂体系 .....	31
2.2.2 其他树脂体系 .....	43
2.3 低温固化复合材料成型技术 .....	44
2.3.1 低温固化复合材料固化成型 .....	44
2.3.2 低温固化复合材料后处理 .....	46
2.4 低温固化复合材料性能 .....	49

2.4.1	低温固化复合材料物理性能 .....	49
2.4.2	低温固化复合材料力学性能 .....	53
2.4.3	低温固化复合材料性能稳定性 .....	60
2.4.4	低温固化复合材料尺寸稳定性 .....	61
2.5	低温固化复合材料技术的应用 .....	63
	参考文献 .....	66
<b>第3章</b>	<b>复合材料缠绕与自动铺放技术</b> .....	<b>69</b>
3.1	概述 .....	69
3.2	复合材料缠绕技术 .....	69
3.2.1	纤维缠绕技术简介 .....	70
3.2.2	纤维缠绕设备、缠绕工艺与设计 .....	71
3.2.3	纤维缠绕技术的应用 .....	80
3.3	复合材料自动铺带技术 .....	82
3.3.1	自动铺带技术简介 .....	82
3.3.2	自动铺带设备、铺带工艺与设计 .....	82
3.3.3	自动铺带技术的应用 .....	86
3.4	复合材料自动铺丝技术 .....	88
3.4.1	自动铺丝技术简介 .....	89
3.4.2	自动铺丝设备、工艺与设计 .....	91
3.4.3	自动铺丝技术应用 .....	92
3.4.4	自动铺丝技术的新进展 .....	97
	参考文献 .....	98
<b>第4章</b>	<b>复合材料 RTM 成型技术</b> .....	<b>99</b>
4.1	概述 .....	99
4.2	RTM 用树脂基体 .....	101
4.2.1	树脂选择的一般原则 .....	101
4.2.2	常用 RTM 树脂 .....	102
4.3	RTM 模具技术 .....	106
4.3.1	RTM 模具的构成和一般要求 .....	106
4.3.2	模具设计应考虑的问题 .....	107
4.4	树脂注射设备 .....	112
4.4.1	树脂注射设备的种类 .....	112
4.4.2	国外树脂注射设备介绍 .....	116

4.5	RTM 成型工艺技术 .....	121
4.5.1	预成型体制造技术 .....	121
4.5.2	树脂注射 .....	131
4.5.3	树脂宏观流动与充模 .....	132
4.5.4	过程监测 .....	145
4.6	RTM 技术的发展 .....	149
4.6.1	真空辅助 RTM (VARTM) .....	149
4.6.2	压缩 RTM (CRTM) .....	150
4.6.3	Seemann's 复合材料树脂渗透模塑成型 (SCRIMP) .....	150
4.6.4	树脂膜渗透成型 (RFI) .....	151
4.6.5	热膨胀 RTM (TERTM) .....	152
4.6.6	柔性 RTM (FRTM) .....	152
4.6.7	共注射 RTM (CIRTM) .....	153
4.6.8	真空辅助树脂渗透 (VARI) .....	153
4.7	RTM 技术的应用 .....	154
	参考文献 .....	155
<b>第 5 章 复合材料辐射固化技术 .....</b>		<b>156</b>
5.1	概述 .....	156
5.1.1	辐射固化基本概念 .....	156
5.1.2	辐射固化复合材料的特点 .....	161
5.2	辐射固化复合材料树脂基体与增强材料 .....	166
5.2.1	辐射固化复合材料树脂基体 .....	166
5.2.2	电子束固化复合材料增强材料 .....	195
5.3	电子束固化复合材料成型工艺 .....	196
5.3.1	电子束固化与手工铺叠工艺结合 .....	197
5.3.2	电子束固化与树脂传递模塑工艺结合 .....	206
5.3.3	电子束固化与缠绕工艺结合 .....	209
5.3.4	辐射固化与拉挤工艺结合 .....	214
5.3.5	电子束固化与自动铺带技术结合 .....	215
5.3.6	其他工艺 .....	216
5.4	电子束固化复合材料界面 .....	217
5.5	电子束固化胶接 .....	222
5.6	辐射固化复合材料初步应用 .....	224



5.7 电子束固化复合材料成型模具材料 .....	226
5.8 紫外光固化复合材料 .....	228
参考文献 .....	231
<b>第6章 复合材料结构修理技术 .....</b>	<b>233</b>
6.1 概述 .....	233
6.2 常见缺陷和损伤 .....	233
6.2.1 常见典型缺陷和损伤 .....	233
6.2.2 许可损伤 .....	234
6.2.3 需修理损伤 .....	236
6.2.4 损伤检测 .....	237
6.2.5 损伤评估 .....	240
6.3 修理材料 .....	241
6.3.1 胶黏剂 .....	241
6.3.2 干态纤维织物 .....	244
6.3.3 预浸料 .....	245
6.3.4 蜂窝材料 .....	247
6.3.5 辅助材料 .....	249
6.4 修理设备和工具 .....	249
6.4.1 修理设备 .....	249
6.4.2 修理工具 .....	252
6.5 损伤修理主要要求 .....	253
6.5.1 损伤修理基本程序 .....	253
6.5.2 损伤修理主要要求 .....	256
6.6 常用修理方法和工艺 .....	259
6.6.1 常用修理方法 .....	259
6.6.2 层合结构修理 .....	263
6.6.3 蜂窝夹层结构修理 .....	267
6.6.4 复合材料微波修理技术 .....	274
6.7 修理技术应用实例 .....	275
6.7.1 复合材料方向舵损伤修理 .....	275
6.7.2 TU-154 机头雷达罩修理 .....	281
参考文献 .....	283

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 概述

先进树脂基复合材料是指由树脂和连续纤维增强材料构成，具有高比强度和比刚度，可设计性强，抗疲劳性能好，耐腐蚀性能好以及具有特殊的电磁性能等独特优点的一类复合材料。和传统的钢、铝合金结构材料相比（表 1-1），树脂基复合材料的密度约为钢的 1/5、铝合金的 1/2，其比强度、比模量明显高于钢和铝合金。使用先进树脂基复合材料代替铝合金等金属材料，可以明显减轻结构质量。

表 1-1 不同材料的比强度、比模量

材 料	纤维体积含量/%	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	比模量/(MN/kg)	比强度/(MN/kg)
芳纶纤维/ 环氧树脂	60	1.4	29	0.46
碳纤维/环 氧树脂	58	1.54	54	0.25
低碳钢		7.8	27	<0.11
铝合金		2.7	27	0.15

先进树脂基复合材料的力学、物理性能除了由纤维、树脂的种类及含量决定外，还与纤维的排列方向、铺层次序和层数密切相关。可根据使用条件的不同，选取相应的材料及铺层设计来满足既定要求，做到安全可靠、经济合理。

先进树脂基复合材料对于即使结构形状复杂的大型制件也能实现一次成型，从而使部件中零件数目明显减少，避免了过多的接头，显著降低了应力集中，减少了制造工序和加工量，大量节省原

材料。先进树脂基复合材料以其独特的优点，在航空航天工业和体育用品等领域得到了大量应用，成为发展迅速、应用广泛的一类最重要的复合材料。

## 1.2 先进树脂基复合材料特性

### 1.2.1 复合材料树脂基体性能

作为复合材料基体使用的高性能树脂体系，它的各项性能，如工艺性、热物理性能和力学性能必需满足实际应用的需要。树脂基体工艺性包括在溶剂中的溶解性、熔体黏度（流动性）和黏度的变化情况（工艺窗口）。树脂的耐热性包括玻璃化转变温度（ $T_g$ ）、耐热氧化稳定性、热分解温度、阻燃性能和热变形温度等，它决定了复合材料的使用温度。树脂基体的力学性能包括在使用条件下的拉伸、压缩、弯曲和抗冲击性能和断裂韧性等力学性能指标。对于某些特殊应用，树脂基体还应具有优异的电性能和耐化学性能，包括耐溶剂性、自润滑、耐腐蚀等。对于有光学使用要求的树脂，还应考虑折射率、透明度、颜色、耐候性及光化学稳定性等。

#### 1.2.1.1 耐热性

•玻璃化转变温度 玻璃化转变是聚合物从玻璃态向高弹态的次级转变。在玻璃化转变温度下，聚合物的比热容和比容发生突变，分子链段开始运动，热膨胀系数迅速增大。聚合物链段中强极性基团的存在增加分子间作用力，进而增加链密度，因此极性聚合物有相对高的  $T_g$ 。在聚合物主链和侧基的庞大刚性基团阻碍链段的自由转动，有利于  $T_g$  的提高；而柔性的侧基能使链段间的距离增大，使其更易运动从而降低  $T_g$ 。因此，为了获得高的  $T_g$  和耐热性，先进复合材料树脂基体一般被设计成含有大量庞大刚性链段。

•热氧化稳定性 为满足航空航天领域的需要，已经发展了甚至能在 300℃ 以上长期使用的耐高温树脂基体。动态热失重分析（TGA）可用以确定耐高温树脂基体的短期耐热性和热氧化稳定性；高温长期老化试验用以确定树脂基体的长期热氧化稳定性。热

氧化稳定性主要由组成分子链的原子间键能决定。芳杂环结构，如苯和氮杂萘，具有高的键能，因而具有高的热氧化稳定性。

最稳定的聚合物是由杂环和芳香共轭结构组成的梯形聚合物。最稳定的柔性链基团为所有氢被氟和苯基取代的脂肪族化合物。 $—O—$ ， $—S—$ ， $—CONH—$ 和 $—CO—$ 也具有较好的热稳定性； $—SO_2—$ ， $—NH—$ ，亚烷基和含氯基团的热稳定性较差。对于含有亚苯基的聚合物，其热稳定性顺序为  $p > m > o$ 。交联一般使聚合物的热稳定性改善。

### 1.2.1.2 热膨胀系数 (CTE)

两种不同热膨胀系数的材料结合在一起，当温度变化时，会在界面上产生应力。如果这种热膨胀系数差别较大，则有可能导致界面结合的破坏。复合材料是由树脂和增强纤维组成，随着温度的变化，树脂和纤维界面会产生应力，严重时会出现界面分层。胶接构件也极易在胶接界面发生破坏。因此，高性能树脂基体必须考虑和增强材料的热膨胀系数匹配问题。

热膨胀系数可以采用 TMA 测定。表 1-2 为部分常用复合材料树脂基体和增强材料的热膨胀系数。一般来说，无机材料的热膨胀系数较有机高分子材料低。降低高分子材料的热膨胀系数的方法有以下几种：

- (1) 在聚合物中引入有序结构，如结晶体；
- (2) 使用庞大刚性结构，如芳杂环，减少聚合物分子链段的运动；
- (3) 增加交联密度。

表 1-2 部分树脂基体和增强材料的热膨胀系数

材 料	CTE/( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	材 料	CTE/( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
聚酯	70~101	酚醛	16~25
聚砜	59~86	碳纤维	3.2~12.1
环氧	59	玻璃纤维	8.46
聚酰亚胺	45~50	石英纤维	0.31

### 1.2.1.3 力学性能

高性能树脂基体的力学性能主要包括拉伸强度和模量、断裂伸

长率、弯曲强度和模量、冲击强度和硬度等。这些性能会随温度、加工和固化条件的变化而改变。与其他结构材料相比，高性能树脂基体的一个重要特征是黏弹性，即其性能强烈依赖于作用温度和时间。由于存在黏弹性，高分子材料，尤其是热塑性树脂基体，在使用过程中会发生蠕变和应力松弛。

高性能树脂基体或具有刚性骨架，大分子主链上含有大量的芳杂环，有的共轭双键还以梯形结构有序排列，分子的规整性好；具有高的交联密度。因此高性能树脂基体一般具有高的模量，但断裂伸长率和韧性偏低。表 1-3 为部分高性能树脂基体的力学性能。

表 1-3 部分高性能树脂基体的力学性能

树脂基体	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
聚醚醚酮(PEEK)	99	145	3.8
聚醚酰亚胺(PEI)	107	148	3.37
热塑性聚酰亚胺[PI(TP)]	87	134	3.16
双马来酰亚胺(BMI)	84	45	3.3
热固性聚酰亚胺[PI(TS)]	75	40	3.5
环氧(EP)	85	50	3.3

高性能树脂基体韧性的改善可以通过以下两个方面实现：

(1) 在主链结构上引入柔性链段或降低交联密度，但这可能会使树脂基体的耐热性降低；

(2) 在树脂基体中引入第二相。

#### 1.2.1.4 电性能

高性能树脂在电子工业的应用增长很快，包括绝缘材料、透波材料等。因此了解高性能树脂的电性能也是极其重要的。

材料的电性能主要包括介电性能和电击穿强度。介电常数的大小和材料的介电极化（电子极化、原子极化和取向极化）程度有关。

高分子材料作为绝缘材料使用时，除考虑在使用条件下耐热性、机械性能满足要求外，还需考虑材料的绝缘性能。当在某一电场作用下其介电损耗所产生的热量超过材料散发的热量时，会引起材料局部过热，随之会产生材料的击穿。高分子材料在应力作用下发生

变形也会影响其击穿行为，使击穿强度下降。在这种情况下发生的击穿行为称之为机械击穿。表 1-4 为部分高分子材料的电性能。

表 1-4 部分高分子材料的电性能

材 料	介电强度/(V/mil)	介电常数(60Hz)	介电损耗(60Hz)
环氧树脂	400	4.02~4.79	0.005~0.038
尼龙 6	385	4.0~5.3	0.014~0.06
聚酯	300~400	2.8~4.4	0.003~0.04
氰酸酯	390	2.7~3.2	0.001~0.005
BMI	400	4.0~4.8	0.004~0.035
聚乙烯	480	2.3	<0.0005

除各项物理、力学和电性能之外，高性能树脂的研制还需考虑树脂制备工艺是否简单，能否稳定批量生产，价格是否低廉。

### 1.2.2 各向异性

先进树脂基复合材料由纤维增强相和树脂基体相组成。对于先进树脂基复合材料，增强纤维的体积分数 ( $V_f$ ) 一般要求在 50%~70% 之间，以便获得高的强度和刚度。为了获得高的纤维体积含量，在先进树脂基复合材料中纤维必须有序紧密堆砌排列，这就形成了各向异性结构 (图 1-1)。先进树脂基复合材料的各向异性结构导致其绝大多数部分物理性能和力学性能的各向异性，例如刚度和强度、热膨胀系数、热导率等，甚至纤维增强塑料成型过程中的渗透率也是各向异性的。但在宏观尺度上，先进树脂基复合材料的表观密度是相同的。

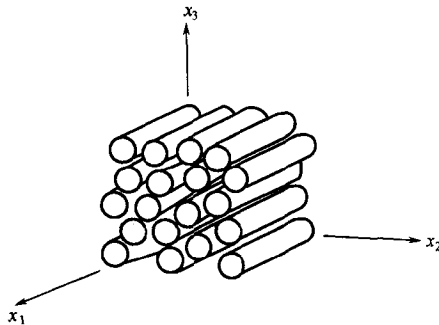


图 1-1 增强纤维堆砌排列示意图

先进树脂基复合材料的各向异性导致其应力应变关系极其复杂，但同时也提供了一个材料优化设计的机会。图 1-2 表示先进树脂基复合材料弹性模量 ( $E$ ) 和纤维排列角度 ( $\theta$ ) 之间的关系。当  $E(\theta = 0^\circ) = E_{11}$ ，表示先进树脂基复合材料的纵向强度；当  $E(\theta = 90^\circ) = E_{22}$ ，表示先进树脂基复合材料的横向强度。对于碳纤维增强环氧树脂， $E_{11}/E_{22}$ 之比约为 16/1；在成型过程中沿树脂纵向和横向的渗透率 ( $S_{11}/S_{22}$ ) 之比也约为 16/1。这表明，先进树脂基复合材料的各向异性是极其明显的。

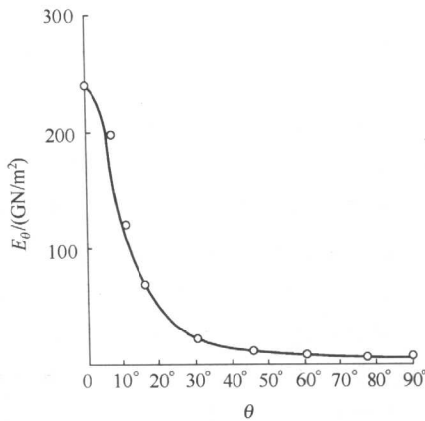


图 1-2 弹性模量和纤维角度之间的关系

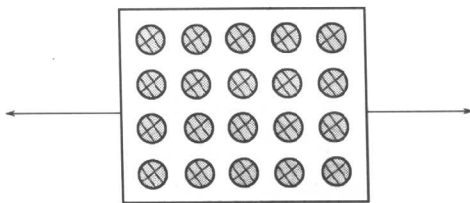


图 1-3 增强纤维四方堆砌排列

在高纤维体积分数的情况下，纤维增强复合材料中纤维之间的距离是极小的。假设纤维排列为四方堆砌（图 1-3），纤维体积分数为  $\pi/4$ ，那么纤维间的平均距离 ( $\delta$ ) 可以用下式计算：

$$\delta = d_f \left( \sqrt{\frac{\pi/4}{V_f}} - 1 \right)$$

式中  $d_f$ ——纤维的直径。

在碳纤维增强环氧树脂中，当  $d_f = 7\mu\text{m}$  和  $V_f = 0.62$ ，那么  $\delta = 0.88\mu\text{m}$ 。这一厚度比纤维直径更小的树脂层在先进树脂基复合材料中具有重要的作用。在这一很薄的树脂层中，常常伴有应力集中进而使主要由树脂决定的性能下降。在成型工艺过程，由于纤维间树脂层很薄和纤维分布的不均匀，很容易造成纤维与纤维之间直接接触，形成承载点，从而减弱在固化过程中树脂的压力，导致基体中存在更多的空隙。此外，纤维间树脂层对预浸料的黏性有很大的影响。过薄的树脂层会使预浸料的铺覆性很差。最后，由于纤维束的渗透率大约为  $\delta^2$ ，纤维间树脂层很薄将导致非常低的渗透率。因此在先进树脂基复合材料中，纤维体积含量一般远低于纤维四方堆砌排列的最大值 0.785。纤维间树脂层减小 ( $V_f$  的增加) 对纵向渗透率 ( $S_{11}$ ) 的影响见图 1-4。由于在成型过程中，树脂基体是非固相，纤维可在树脂中自由移动，因此在先进树脂基复合材料中的不同空间位置纤维体积含量是不同的，一些和纤维体积含量密切相关的重要性能，如渗透率、力学性能等，也是不同的。

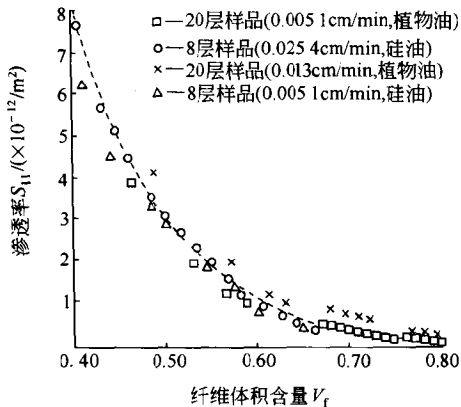


图 1-4 不同纤维体积含量下的纤维渗透率



### 1.2.3 界面特性

在先进树脂基复合材料中界面面积是很大的，如果假定纤维直径为  $d_f$ ，纤维平行排列，那么界面面积约为：

$$\text{界面面积} \approx 4V_f/d_f \times (\text{复合材料基体体积})$$

对于一块  $1\text{m} \times 1\text{m} \times 0.02\text{m}$  的先进树脂基复合材料层合板，当  $V_f=0.5$  和  $d_f=8\mu\text{m}$  时，界面面积达  $5\,000\text{m}^2$ 。为了形成这些界面层，树脂必须浸入到纤维束内。界面层必须和纤维束有良好的粘接以便在纤维间传递载荷和承受横荷载荷。一般来说，并不是粘接越强越好。事实上在复合材料断裂中，树脂和纤维之间的脱粘是重要的能量吸收机理。

在先进树脂基复合材料中形成良好界面粘接的必要条件是树脂对纤维的良好浸润。图 1-5 所示为一个浸润系统中的表面能和界面能。

$$\text{表面能} = A\gamma_j$$

式中  $A$ ——面积；

$\gamma$ ——比表面积；

下标  $j$ ——s(固体)；

l——(液体)；l/s 为 (液/固) 界面。

如果图 1-5 中 (a)、(b) 的情况出现 (低表面能液体自动浸润高表面能固体)，则  $\gamma_s > \gamma_l + \gamma_{l/s}$ 。表 1-5 为几种材料的比表面能。

表 1-5 几种材料比表面能

材 料	表面能/ $(\times 10^{-3}\text{N/m})$	材 料	表面能/ $(\times 10^{-3}\text{N/m})$
金属	约 400~2 000	Kevlar 纤维	约 44
玻璃	约 500	塑料	约 30~45
石墨纤维	约 50		

先进树脂基复合材料的性能取决于基体和增强纤维间的匹配。当一个力作用在先进树脂基复合材料上，较低模量和强度的基体首先变形，将载荷分布到纤维上。当树脂基体中一根纤维断裂后，基