



“十二五”国家重点出版规划
精品项目

先进航空材料与技术丛书

高效低成本复合材料 及其制造技术

High-efficient and Low-cost Manufacturing
Technology for Advanced Composites

包建文 等著



国防工业出版社

National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划
精品项目

先进航空材料与技术丛书

高效低成本复合材料 及其制造技术

包建文 等著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书包含绪论、低温固化复合材料技术、复合材料固化过程模拟与优化技术、电子束固化复合材料技术、复合材料自动铺带技术、自动丝束铺放技术等6章。低温固化复合材料技术介绍了低温固化树脂及其复合材料的性能与应用;复合材料固化过程模拟与优化技术着重介绍了热固化复合材料的固化反应动力学、主要固化参数的优化及典型实施案例,以指导复合材料固化工艺的优化,提高复合材料制造效率、降低制造成本;电子束固化复合材料全面介绍了电子束固化树脂及其固化机理、动力学,电子束固化复合材料及其成形工艺等;复合材料自动铺带技术主要介绍了自动铺带工艺技术的主要技术特点、自动铺带设备及国内外的应用现状;自动丝束铺放技术介绍了自动丝束铺放工艺技术的国内外发展历程,工艺特性及其应用现状等,以提高复杂外形复合材料制件的生产效率和性能,降低复杂外形复合材料制件的综合制造成本。

本书主要供从事复合材料研究的相关人员参考,也可供从事复合材料生产开发的工程技术人员和高校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高效低成本复合材料及其制造技术 / 包建文等著.

—北京:国防工业出版社,2012.2

(先进航空材料与技术丛书)

ISBN 978-7-118-07875-6

I. ①高... II. ①包... III. ①航空材料:复合材料 IV. ①V25

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第011898号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本710×960 1/16 印张21¼ 字数468千字

2012年2月第1版第1次印刷 印数1—3000册 定价63.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

序

一部人类文明史从某种意义上说就是一部使用和发展材料的历史。材料技术与信息技术、生物技术、能源技术一起被公认为是当今社会及今后相当长时间内总揽人类发展全局的技术,也是一个国家科技发展和经济建设最重要的物质基础。

航空工业领域从来就是先进材料技术展现风采、争奇斗艳的大舞台,自美国莱特兄弟的第一架飞机问世后的 100 多年以来,材料与飞机一直在相互推动不断发展,各种新材料的出现和热加工工艺、测试技术的进步,促进了新型飞机设计方案的实现,同时飞机的每一代结构重量系数的降低和寿命的延长,发动机推重比量级的每一次提高,无不强烈地依赖于材料科学技术的进步。“一代材料,一代飞机”就是对材料技术在航空工业发展中所起的先导性和基础性作用的真实写照。

回顾中国航空工业建立 60 周年的历程,我国航空材料经历了从无到有、从小到大的发展过程,也经历了从跟踪仿制、改进改型到自主创新研制的不同发展阶段。新世纪以来,航空材料科技工作者围绕国防,特别是航空先进装备的需求,通过国家各类基金和项目,开展了大量的先进航空材料应用基础和工程化研究,取得了许多关键性技术的突破和可喜的研究成果,《先进航空材料与技术丛书》就是这些创新

性成果的系统展示和总结。

本套丛书的编写是由北京航空材料研究院组织完成的。19 个分册从先进航空材料设计与制造、加工成形工艺技术以及材料检测与评价技术三方面入手,使各分册相辅相成,从不同侧面丰富了这套丛书的整体,是一套较为全面系统的大型系列工程技术专著。丛书凝聚了北京航空材料研究院几代专家和科技人员的辛勤劳动和智慧,也是我国航空材料科技进步的结晶。

当前,我国航空工业正处于历史上难得的发展机遇期。应该看到,和国际航空材料先进水平相比,我们尚存在一定的差距。为此,国家提出“探索一代,预研一代,研制一代,生产一代”的划代发展思想,航空材料科学技术作为这四个“一代”发展的技术引领者和技术推动者,应该更加强化创新,超前部署,厚积薄发。衷心希望此套丛书的出版能成为我国航空材料技术进步的助推器。可以相信,随着国民经济的进一步发展,我国航空材料科学技术一定会迎来一个蓬勃发展的春天。



2011 年 3 月

前 言

先进复合材料以其优异的物理力学性能和可设计性在航空航天、兵器、舰船及汽车等工业领域得到了越来越广泛的应用。尤其是经过 30 年的使用经验的积累,进入 21 世纪以后,先进复合材料在航空航天飞行器中的结构用量逐渐超过钢铝钛等金属材料,成为使用量最大的结构材料。例如,波音 787 的先进复合材料的用量达到机体结构重量的 51%,复合材料几乎覆盖了飞机大部分的表面,其中包括了机翼、机身和尾翼等机体主要结构,空中客车公司也计划在 A350 飞机上将复合材料的用量再次提高到 52%,NH90 直升机复合材料用量占机体结构重量的 80% 以上。但是,先进复合材料高昂的成本制约了它在航空航天领域更广泛的应用,汽车等领域更是难以接受其高昂的制造成本和生产效率。因此,降低先进复合材料的综合制造成本和提高其生产效率是扩大其使用范围和提高其应用效能的首要条件。

先进复合材料成本主要包括材料成本、设计制造成本和使用维护成本等。近 20 年来发展比较成熟的高效低成本复合材料制造技术包括非热压罐成形工艺、低温固化高温使用复合材料及其成形技术、辐射固化复合材料技术、复合材料自动化制造技术、虚拟制造技术、液体成形复合材料技术等。本书着重介绍低温固化复合材料技术、复合材料固化过程模拟与优化技术、电子束固化复合材料技术、复合材料自动铺带技术、自动丝束铺放技术。本书第 1、4 章由包建文撰写,第 2 章由张宝艳撰写,第 3 章由邢丽英撰写,第 5 章由李敏撰写,第 6 章由钟翔屿撰写。

限于作者水平,书中错误及不妥之处难免,衷心期望读者不吝指正。

作者

2011 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 低温固化复合材料	2
1.3 电子束固化复合材料	6
1.4 复合材料自动化制造技术	12
1.5 复合材料液态成形技术	17
1.6 复合材料制造工艺过程模拟与优化技术	20
参考文献	21
第 2 章 低温固化复合材料技术	24
2.1 概述	24
2.2 低温固化环氧及其复合材料	24
2.2.1 低温固化剂	25
2.2.2 低温固化环氧树脂体系	33
2.2.3 低温固化环氧复合材料固化成形	40
2.2.4 低温固化环氧复合材料性能	46
2.3 耐高温低温固化复合材料	57
2.3.1 低温固化聚酰亚胺复合材料	57
2.3.2 其他低温固化复合材料体系	63
2.4 低温固化复合材料的应用	65
2.5 结束语	70
参考文献	71
第 3 章 复合材料固化过程模拟与优化技术	73
3.1 概述	73
3.2 复合材料固化反应动力学模型	74
3.2.1 固化反应动力学实验技术	74
3.2.2 固化反应动力学模型	77

3.2.3	固化反应动力学模型的验证	84
3.3	复合材料固化过程温度分布模型	89
3.3.1	固化过程温度分布模型的建立	89
3.3.2	温度分布模型影响因素研究	92
3.3.3	固化过程温度分布模型的验证	101
3.4	复合材料固化和温度分布模拟应用	105
3.4.1	复合材料固化过程模拟技术的应用	105
3.4.2	复合材料温度分布模拟技术的应用	110
3.5	热压成形复合材料制造过程优化	118
3.5.1	复合材料固化过程优化技术	118
3.5.2	复合材料固化过程优化技术的应用	124
	参考文献	132
第4章	电子束固化复合材料技术	134
4.1	概述	134
4.2	引发剂和环氧树脂电子束辐射效应	134
4.2.1	阳离子引发剂的辐射效应	134
4.2.2	环氧树脂的辐射效应	142
4.3	电子束固化阳离子环氧树脂固化影响因素	156
4.3.1	环氧树脂及光引发剂结构对电子束固化树脂的影响	156
4.3.2	引发剂浓度的影响	168
4.3.3	掺杂对环氧树脂辐射固化的影响	170
4.3.4	辐射剂量的影响	172
4.3.5	固化环境温度的影响	174
4.3.6	辐射后效应	174
4.4	电子束辐射固化反应机理及反应动力学研究	177
4.4.1	环氧树脂电子束固化机理	177
4.4.2	电子束固化复合材料树脂基体固化反应动力学	184
4.4.3	电子束固化复合材料树脂基体后固化反应动力学	194
4.4.4	电子束固化树脂基体辐射固化过程模拟与优化	199
4.5	电子束固化复合材料界面研究	215
4.5.1	增强纤维表面状态及复合材料界面特征	215
4.5.2	碳纤维表面状态对电子束复合材料的影响	225

4.6	电子束固化层压复合材料树脂基体改性	227
4.7	电子束固化层压复合材料成形工艺及其性能研究	234
4.7.1	电子束固化层压复合材料成形工艺研究	234
4.7.2	电子束固化碳纤维增强层压复合材料性能	241
4.8	电子束固化缠绕复合材料及其成形工艺	253
4.8.1	电子束固化缠绕成形树脂基体	253
4.8.2	缠绕成形电子束固化复合材料缠绕工艺	259
4.8.3	缠绕成形电子束固化复合材料性能	263
4.8.4	缠绕成形电子束固化复合材料工艺验证	264
	参考文献	267
第5章	复合材料自动铺带技术	269
5.1	概述	269
5.2	复合材料自动铺带技术的发展	273
5.2.1	国外的研发与应用情况	273
5.2.2	国内的研究状况	291
5.3	复合材料自动铺带技术新进展	295
5.3.1	自动铺带设备	295
5.3.2	自动铺带技术与其他工艺的结合	299
5.4	复合材料自动铺带技术国内发展趋势	301
	参考文献	302
第6章	自动丝束铺放技术	304
6.1	国外趋势	304
6.1.1	技术概况	304
6.1.2	国外技术发展趋势	305
6.1.3	国外应用状况	307
6.2	自动丝束铺放设备	310
6.2.1	硬件设备	310
6.2.2	铺放软件	313
6.3	预浸丝束	317
6.3.1	对预浸丝束的要求	317
6.3.2	预浸丝束的质量控制	318
6.4	成形模具	321

6.4.1 精确定位	322
6.4.2 模具设计要求	322
6.4.3 模具材料及形式选择	323
6.5 国内自动丝束铺放技术进展.....	324
参考文献	327

第 1 章 绪 论

1.1 概述

树脂基复合材料是由有机高分子基体材料与高性能纤维增强材料经过特殊成形工艺复合而成的具有两相或两相以上结构的材料。20 世纪 60 年代中期,随着碳纤维(CF)的诞生,以碳纤维为主要增强材料的先进复合材料也随之问世,70 年代初即开始应用于飞机结构上,并以其高比强度、高比刚度、可设计性强、疲劳性能好、耐腐蚀、多功能兼容性、材料与构件制造的同步性和便于大面积整体成形等特点,在航空航天领域的应用日益广泛,继铝、钢、钛之后已迅速发展成 4 大航空结构材料之一,并逐步发展成最重要的结构材料^[1]。国外新一代先进战斗机复合材料用量已达结构重量 34% 以上,甚至接近 50%,直升机复合材料用量则达 80% 以上,新一代大型民用飞机(如波音 787、A350 和 A400M)复合材料的用量达到 40% ~ 50% (见图 1-1)。

在先进复合材料应用初期,以主要注重性能的各种军用飞机为主,随着复合材料在军用飞机用量的扩大以及在既注重性能又强调经济性和安全性的各种民用飞机上的大量应用,先进复合材料需求市场对提高复合材料的生产制造效率和降低综合制造成本提出了更高的要求。在此背景下逐步发展完善了先进复合材料高效低成本制造技术^[2]。高效低成本复合材料制造技术大致可分为六个主要方向:

(1) 复合材料自动化制造技术,包括自动铺带技术、自动铺丝技术、自动下料和激光辅助定位铺叠技术、拉挤成形技术和缠绕成形技术等;

(2) 复合材料液态成形技术,主要包括树脂传递模塑成形工艺(RTM)及其演变而形成的真空辅助传递模塑(VARTM 或 VARI)、热膨胀树脂传递模塑(TERTM)、树脂膜浸透成形(RFI)、连续树脂传递模塑(CRTM)、共注射传递模塑(RIRTM)、Seeman 复合材料树脂渗透模塑(SCRIMP)等;

(3) 低温固化复合材料技术,以实现低温固化高温使用的应用目的,以降低复合材料制造过程中的高能耗和高模具要求等形成的复合材料制造成本;

(4) 非热固化制造技术,如采用电子束、微波、超声波、X 射线、紫外线等辐射固化,提高固化能量的使用效率和提高复合材料制造效率,降低复合材料制造成本;

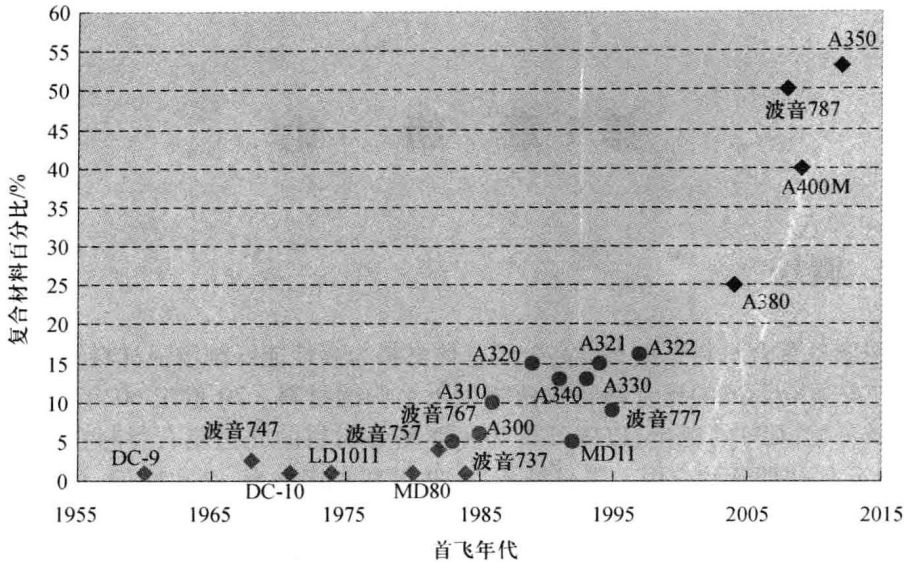


图 1-1 先进复合材料在大型民用飞机中的用量情况

(5) 非热压罐成形技术,主要指采用真空袋成形技术 (Vacuum Bag Only, VBO),以避免使用设备投资大、使用维护费用昂贵的热压罐,以降低复合材料制造成本;

(6) 复合材料制造工艺过程模拟与优化技术,以提高复合材料产品质量和成品率,并提高其生产效率,从而降低制造成本。

1.2 低温固化复合材料

先进复合材料低温固化技术是当前降低复合材料制造成本的主要途径之一。低温固化高性能复合材料技术具有如下优点:

(1) 制备构件时可以使用低成本工装模具;

(2) 适于制备大尺寸复合材料构件,尤其是低温真空压力成形体系,无需使用热压罐,复合材料构件的尺寸可以不受热压罐大小的限制;

(3) 固化温度低,复合材料构件尺寸变形小,可明显提高复合材料构件的尺寸精度,使与之相关的装配所产生的费用也大大降低;

(4) 低能耗。由于固化温度低,尤其是低温真空压力成形复合材料,不使用热压罐,能耗降低。

因此,低温固化复合材料技术可显著降低复合材料的综合制造成本^[3-6]。

从材料技术的发展趋势来看,低温固化高性能复合材料在军民两用领域将具有良好的应用前景。

国外从 20 世纪 70 年代开始进行低温固化环氧树脂体系的开发。1975 年美国 ACG 开发出第一个低温固化环氧树脂体系 LTM10。经过 20 多年的发展,目前国内外已有多个牌号的低温固化环氧树脂体系,低温固化高性能环氧复合材料目前已经初步形成系列,并已从非承力结构应用发展到承力结构应用。表 1-1 为国内外部分低温固化高性能环氧复合材料的主要特性。

表 1-1 国内外部分低温固化高性能环氧复合材料的主要特性

材料系	固化条件	主要特性	应用	供应商
LTM20 系列 (LTM25)	固化:50℃; 后固化:125℃; 可真空袋固化	增韧环氧; 湿态使用温度:80℃	MUSTANG 汽车结构	ACG
LTM40 系列 (LTM45)	固化:60℃; 后固化:175℃; 可真空袋固化	湿态使用温度:150℃	X-34 复合材料机翼	ACG
Cycom X5215	固化:65℃; 后固化:177℃; 可真空袋固化	湿态使用温度:121℃	复合材料部件及复合材料修补	Cytec
Cycom X99	固化:85℃; 后固化:180℃; 可真空袋固化	湿态使用温度:130℃	复合材料部件及复合材料模具	Cytec
M34	固化:65℃	湿态使用温度:75℃	工业产品	Hexcel
M35	固化:80℃; 后固化:180℃	使用温度:120℃(湿态), 140℃(干态)	汽车结构	Hexcel
LT-01	固化:70℃; 后固化:140℃	使用温度:120℃(湿态)	飞机腹鳍	BIAM
LT-02	固化:75℃; 后固化:160℃	使用温度:150℃(湿态); 优异的耐疲劳性能	复合材料模具	BIAM
LT-03A	固化:70℃; 后固化:140℃; 可真空袋固化	使用温度:80℃(湿态); 优异工艺性	无人机机翼	BIAM

耐高温复合材料在航空发动机、高超声速飞行器上具有广泛的应用前景。目前得到应用的耐高温复合材料主要是 PMR 聚酰亚胺复合材料。耐高温聚酰

亚胺复合材料存在的主要问题是固化温度高(300℃以上)、成形压力大和工艺窗口窄,因此耐高温聚酰亚胺复合材料构件成形必须在高温高压罐中进行,设备投资大、能耗高、合格率低。为了降低聚酰亚胺复合材料的固化温度,Gulf Oil 公司研制了牌号为 Thermid 600 的乙炔封端聚酰亚胺。Thermid 600 树脂基复合材料可以在较低的温度下固化,具有较好的力学性能,长期使用温度达到 288℃。为了进一步改善复合材料的工艺性,在 Thermid 600 分子结构中引入异酰亚胺结构,商业化的树脂牌号为 Thermid IP-600,其熔融温度和更低的熔体黏度,树脂的工艺窗口等均得到改善。国内研究机构为了进一步改善乙炔封端聚酰亚胺树脂和复合材料的工艺性与耐热性能,设计合成了以非对称联苯二酐和非对称二胺为单体的异酰亚胺低聚物 LH300。LH300 树脂在普通有机溶剂中具有良好的溶解性,熔融温度为 120℃,120℃时的熔体黏度为 2000mPa·s,固化温度为 200℃,工艺性较 Thermid IP-600 乙炔封端聚酰亚胺有进一步的改善。

低温固化复合材料从 20 世纪 80 年代开始得到了推广应用,最初主要应用于复合材料工装和汽车领域,20 世纪 90 年代早期,低温固化复合材料开始应用于航空结构件。1996 年,NASA 和麦道公司采用 LTM10 低温固化复合材料制造了 X-36 无人战斗机蒙皮。1998 年,AwV 采用 LTM45 低温固化复合材料研制了 X-34 的机翼,机翼长度 8.5m 左右,构件面积超过 20m²,质量达到 680kg。SCHIEBEL 公司分别采用 MTM49 和 LTM212 低温固化复合材料制造了 COM-COPTERS-100 UAV 的机身蒙皮和复合材料成形模具。AESIR 公司使用 MTM28 中低温固化复合材料制备该公司的 ODIN、HODER 和 VIDAR 等垂直起落(VTOL)UAV 的机身。美国加州的 SWIFT Engineering Inc 采用 LTM12 低温固化复合材料制备 KILLER BEE 和 FIRE SCOUT UAV 构件。

2009 年 6 月,美国空军研究实验室和洛克希德·马丁公司联合完成了“先进复合材料货运飞机”(ACCA)的首次验证飞行。ACCA 是基于道尼尔 328J 飞机经过升级改造而来,采用先进低温固化非热压罐真空袋(OOA-VBO)成形 MTM45-1 复合材料制造驾驶舱之后的机身和垂尾^[7]。道尼尔 328J 机身原本有 3000 个零部件和 30000 个紧固件,由于采用低成本先进复合材料制造,ACCA 飞机机身只用了 300 个金属零件和不到 4000 个紧固件,零件数量减少了约 90% (见图 1-2)。

除了航空航天复合材料结构件和模具构件外,低温固化复合材料在汽车和舰船等领域也得到较广泛应用。如福特 MUSTANG 汽车 50% 的外部 and 内部结构采用低温固化 LTM26EL 预浸料制造,包括引擎盖、前格栅板、前后底裙、后尾灯板、顶部侧板等。RIBA、C-QUIP 公司、JEREMY ROGERS 游艇公司、TREND 海上用品公司等多家单位应用低温固化复合材料制备了海上游艇的梯子、桅杆、

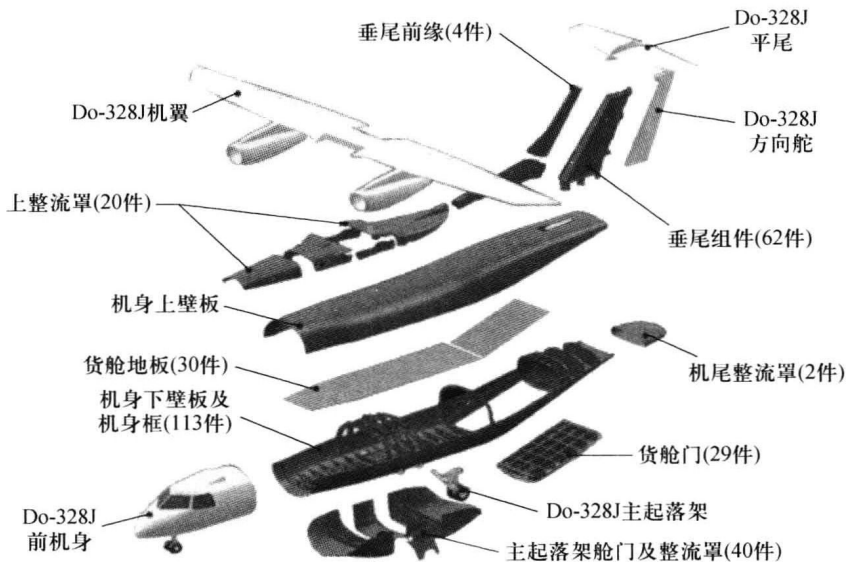
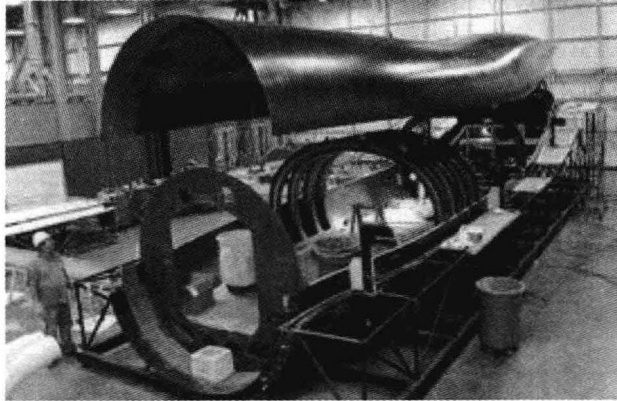


图 1-2 洛克希德·马丁公司研制的先进复合材料货运飞机 (ACCA 或 X-55)

壳体等多种结构,应用十分广泛,如 ERICSSON3 和 ERICSSON4 赛艇以及 IRC60 轻舟就是采用 VTM264 预浸料制备桅杆、船体和甲板。

国内低温固化复合材料同样得到一定的应用。LT-01 低温固化复合材料已经用于制造大型飞机复合材料腹鳍、歼击机 S 型蒙皮、卫星百叶窗和反射镜等。

LT-03A 低温固化复合材料已经应用于直升机和无人机构件。与采用中温固化复合材料相比,低温固化复合材料腹鳍制造成本降低 26%,低温固化无

人机复合材料副翼制造成本降低 42%。LT-02 低温固化模具材料成功应用于高结构效率的新型复合材料模具结构,成功制备了刚度高、质量小的无人机复合材料机翼盒段成形模具。

表 1-2 为低温固化环氧树脂体系的主要应用情况^[8]。

表 1-2 低温固化环氧树脂体系的主要应用情况

树脂体系	年代	应用方向或部件	研制单位
LTM10	1975—1985	摩托赛车构件	ACG
LTM10	80 年代早期	Rapier 导弹结构 Martin Baker 弹射座椅	ACG
LTM20 系列	80 年代后期	天线罩	ACG
LTM10, LTM12, LTM16	1987	工装材料的大规模应用	ACG
LTM10	1991	AV8B 前机身结构	麦道
LTM10	1992	先进战斗机机翼结构	麦道
LTM10	1992	Astroquartz III/LTM10 F15A 前缘	麦道
LTM10	1992—目前	各种“黑洞”应用	麦道
LTM25	1995	Theseus 高空 UAV	Aurora/NASA/ Northrop Grumman
LTM45, LTM45EL	1995	各种“黑洞”应用	洛克希德·马丁
LTM45	1995	Dark star Tier III - UAV	洛克希德·马丁
LTM10	1996	X-36 无尾翼战斗机 - UAV	麦道/NASA
LTM45EL	1996	工装材料	美国空军/ARPA/麦道
LTM45EL	1996	Delta 3 运载火箭结构架	麦道
LTM45EL	1996	X-34	Orbital Sciences

1.3 电子束固化复合材料

树脂基复合材料电子束固化成形就是应用高能电子束引发预浸料中的树脂基体发生交联反应,制造高交联密度的“热固性”树脂基复合材料。先进复合材料的电子束固化技术是最主要的非热固化低成本制造技术之一。电子加速器是电子束固化技术的主要设备。剂量、剂量率和穿透深度是电子束固化技术的三个最基本的概念。剂量就是单位质量的物质吸收的辐射能量,常用 D 表示,国际单位为 gray (Gy), $1\text{Gy} = 1\text{J/kg}$ 。在辐射固化中 Gy 是一个较小的单位,因此其常用的单位是 kGy, $1\text{kGy} = 1000\text{Gy}$ 。辐射剂量的另一个常用单位是 rad, $100\text{rad} =$

1Gy。剂量率(doserate)则是单位时间内的辐射剂量(用数学表达为 dD/dt),其国际单位为 Gy/s。穿透深度一般定义为辐射的强度(剂量)等于入射表面辐射强度的深度。电子束在材料中的辐射强度先随厚度的增加而增加,然后随厚度的增加而减小,因为电子在材料穿透时,一部分电子的能量在被消耗的同时,另一部分电子被反射或散射回去,从而增强了前面部分材料的电子束辐射强度。图 1-3 是 4MeV 电子束辐射水时的电子束强度随水的深度变化曲线以及双面辐射时的情况^[9]。对于 1MeV ~ 10MeV 能量的电子束,其穿透深度与电子束能量有如下函数关系:

$$d = \frac{0.4E - 1}{\rho}$$

式中: d 为电子束穿透深度(cm); E 为电子能量(MeV); ρ 为材料密度(g/cm^3)。

如果在材料的两面进行辐射,则电子束的穿透深度将是单面辐射的 2.4 倍(见图 1-3)。图 1-3 是不同能量的电子在单位密度材料(密度为 $1g/cm^3$)单面和双面辐射穿透深度。

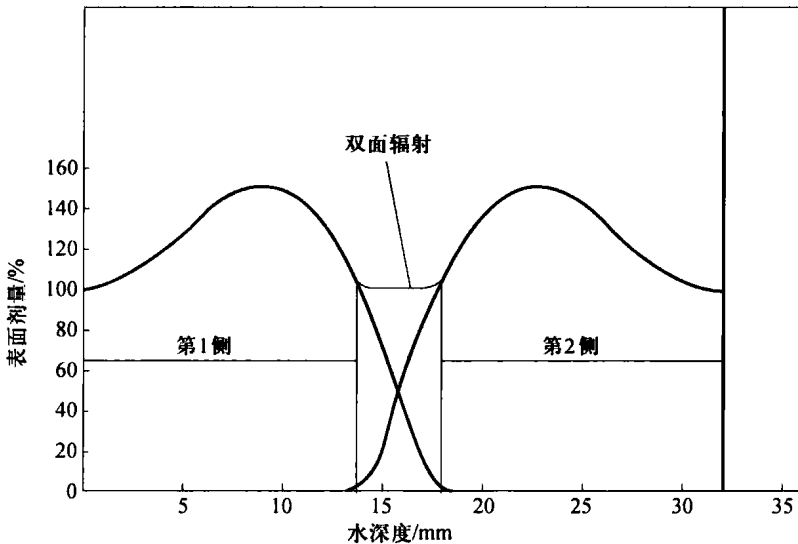


图 1-3 4MeV 电子束穿透深度示意图

为了获得更大的穿透深度,可以将电子束通过钨靶或铅靶转化成 X 射线,X 射线的穿透能力比相应的电子束的穿透能力提高 10 倍以上,相当于 ^{60}Co 产生的 γ 射线。但是,从电子束转化成 X 射线的效率很低,从而大大降低了电子束固化的固化效率。X 射线的转换效率与电子束的能量有关,例如,4.5MeV 电子束的转换效率仅为 7%,10MeV 电子束的转换效率为 17%。