第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

热塑性预浸带缠绕工艺参数及加热方式对成型质量及内应力的影响

唐邦铭
(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘 要 采用热塑性预浸料带 APC-2/AS4 进行了热芯和火焰两种方法的缠绕研究, 分析了两种方法成型时预浸料带的温度-时间过程和两种方法下工艺参数对成型质量及内应力的影响。结果显示: 热芯缠绕时制件的厚度受芯模温度限制, 而火焰缠绕则不受限制。热芯缠绕时, 缠绕张力和预浸料带的树脂含量是影响制件质量的主要因素。

关键词 热塑性复合材料, 热芯缠绕, 火焰缠绕, 分离环试验, 成型质量
中图分类号 TB332; V258

近年来, 先进热塑性复合材料以其极好的韧性、低吸湿性及无限长的贮存期等突出特点逐渐被视为航空航天等先进产业中热固性复合材料潜在的替代材料。同常用的热固性复合材料相比, 热塑性复合材料成型时一般需要较高的温度。常用的热固性树脂固化温度为 250℃以下, 如BMI、环氧等, 而 PEEK 等热塑性复合材料成型温度在 350℃以上。同时先进热塑性复合材料的成型压力较大(常在 5MPa 以上), 而热固性复合材料的成型压力在 1MPa 以下。较高的成型温度和较大的成型压力使得先进热塑性复合材料的制造成本很高, 这是目前先进热塑性树脂基复合材料在航空航天上的应用尚不普遍的根本原因之一。因此, 开发新的或改进现存的复合材料成型方法降低先进热塑性复合材料的制造成本是提高其在航空航天上应用水平的关键所在。

在诸多复合材料成型方法中, 缠绕技术能较好地实现低成本和高效率的结合。对热塑性复合材料而言, 该方法有着不同于热固性复合材料的优越性, 即热塑性复合材料易于实现"原位"成型[1,2], 以省去如热固性复合材料所需的"后定型"(固化)环节, 从而进一步提高制品的生产效率。所谓"原位"成型, 即在缠绕过程中, 线材(或带材)在芯模上铺贴与定型(热固性复合材料为固化)可同时完成, 而"后定型"则需另一个独立的步骤才能完成。

热塑性预浸料缠绕过程中实现预浸料的铺贴和定型的加热方式很多, 如: 激光、热气枪、红外线和火焰[3~5]等方法。各种方法适用于不同场合。本文中介绍两种加热方式: 芯模加热(热芯法)和火焰法。两种方法的物理过程略有不同。热芯法成型时, 在缠绕过程中制件整体处于受热状态中。火焰法成型时, 理论上仅有缠绕点局部处于受热状态。二者经受的热历史不同, 反映在制件的成型能力及成型的热应力等方面均有所不同。

收修改稿、初稿日期: 1998-03-25, 1997-11-11

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

1 实 验

1.1 材 料

采用两种APC-2/AS4热塑性树脂/碳纤维(PEEK/AS4)预浸料带材(由美国帝国化学公司/ICI生产),其主要参数见表1。

表1 APC-2/AS4带材的基本参数

Table 1 Parameters of APC-2/AS4 prepreg tape

	Materials	Width/mm	Thickness/mm	Fiber content/vol%	Resin content/wt%
Tape A	APC-2/AS4 (PEEK/AS4)	~2.7	~0.20	60	30
Tape B	APC-2/AS4 (PEEK/AS4)	~6.0	~0.25	46	45

1.2 设 备

缠绕试验设备由德国联邦宇航院(DLR)斯图加特结构与设计研究所制造,火焰发生器由德国拜耳(Bayer)公司生产,其原理见图1。热芯缠绕试验时,加热的芯模是唯一的热源。火焰缠绕时,芯模温度控制在80℃。火焰为氢氧焰,通过调节氢氧控制阀的电压来控制二者的流速,从而控制火焰的温度。试验中火焰出口与缠绕出带点的位置相对固定以保证同一次试验过程中火焰的温度固定。试验装置中不采用外加的压辊,缠绕点的正压力仅由预浸带的张力提供。每次试验过程中,缠绕张力由张力控制器控制并使其保持恒定。各不同实验过程中张力可以调节。温度的测定采用非接触式红外温度测定仪测定,测温点位置在实验中保持固定,在试验管件的中部。

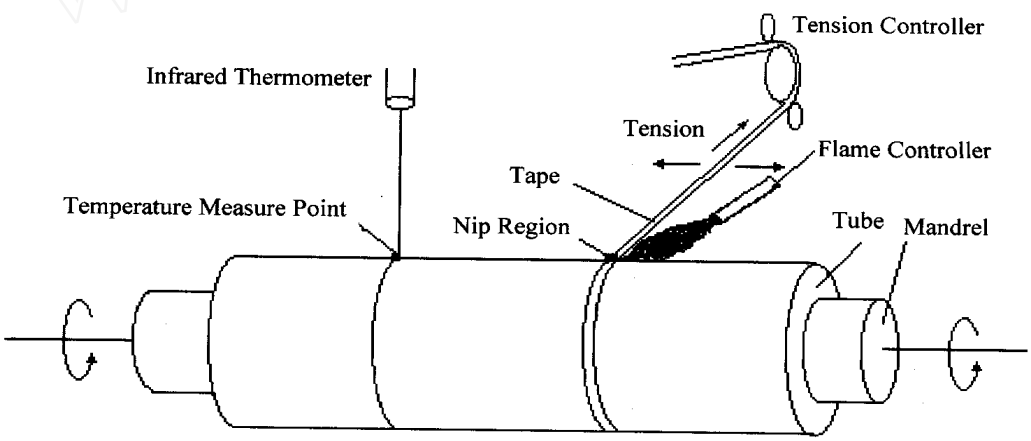


图1 缠绕设备原理图(注: 热芯缠绕时无火焰控制器)

Fig. 1 Schematic illustration of winding set-up (Note: No flame controller when winding with a heated mandrel)

1.3 缠绕试样及分离环试验

缠绕试验时,不同工艺条件下各成型一长200 mm,内径28 mm的圆柱形单向缠绕复合材料管。管的厚度约为4 mm。

分离环试验[6]是将成型的圆柱管两端各切去约20 mm以消除端头效应后,沿垂直于管轴平面将管切成厚度约为4 mm薄环。试验过程中各管件沿管轴方向近似无应力存在,因而可将每一薄环视为在平行于端面的平面上内应力分布是等同的。在薄环的端面上相距约10 mm的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

两位置做上标记, 并在显微镜下精确测定两标记间的距离。在两标距中间的外圆顶点处沿端面圆环的半径方向用金钢石砂轮以缓慢的进刀速度在冷却下将薄环切开, 并在显微镜下重新测定两标记间的距离。以此计算出薄环分离(切开)前后两端的位移, 并换算成弧段的位移 α, 按弹性理论[7]计算圆环内应力的合力矩

$$M = \frac{-\alpha E}{8\pi} \cdot \frac{(b^2 - a^2)^2 - 4a^2b^2[\ln(b/a)]^2}{2(b^2 - a^2)} \tag{1}$$

式中: E 为材料的有效扬氏模量(取为 135 GPa), a、b 分别为薄环的内、外半径。

1.4　后处理

部分薄环试样在分离前进行不同条件的后处理, 后处理有三种条件:

(1) 从室温以 2～3℃/min 速度升温至 310℃保持 3h 后, 随烘箱冷却;

(2) 从室温以 2～3℃/min 速度升温至 330℃保持 3h 后, 随烘箱冷却;

(3) 从室温以 2～3℃/min 速度升温至 330℃保持 5h 后, 随烘箱冷却。

1.5　单层厚度, 孔隙率及显微研究

从预浸带及薄环上切取部分试样用环氧树脂包埋后, 按标准金相显微试样的加工程序加工, 在光学显微镜下观察并照像。孔隙率采用薄环试样的横断面显微照片利用孔隙的面积与总面积比来测定。单层厚度用管件的壁厚和层数之商表示。

2　结果与讨论

2.1　缠绕过程中各层的温度-时间关系

缠绕过程中热塑性预浸带的成型质量和热应力主要由其所受的热历史决定。试验中记录的温度-时间关系是同一位置上各层的表面温度, 典型的热芯缠绕和火焰缠绕的温度-时间关系如图 2。

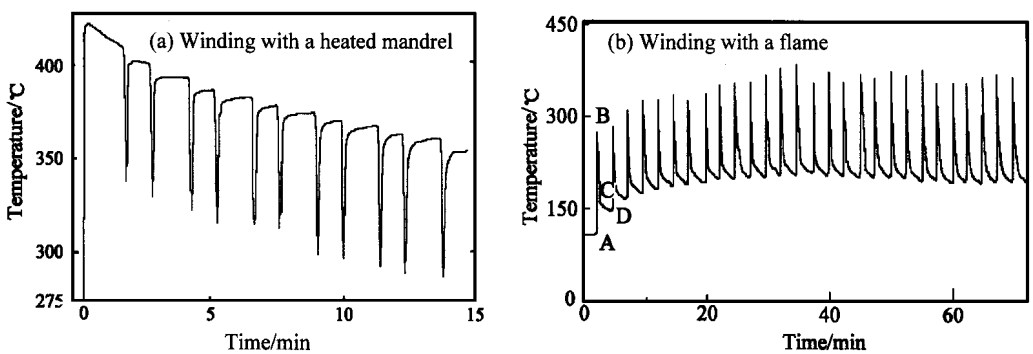


图 2　典型缠绕过程中的温度-时间关系

Fig. 2　Temperature-time profile of winding process

图 2 中热芯缠绕时的温度-时间关系上的谷值是缠绕点通过测温区(点)时产生的。两谷之间为同一层上测温区域的温度随时间的变化。近似地可将管件在沿芯模轴向上的温度视为均匀分布, 即同一层温度可用测温点的温度表示。从图 2 可见, 热芯缠绕时各层的温度随层数的增加而降低。这表明热芯缠绕能成型的管件壁厚是有限制的。当缠绕的层数增加到一定程度时, 最外层预浸料的温度低于某一温度(如 APC-2/AS4 的最低成型温度)时, 缠绕过程无法继续进行。实验中不同芯模温度在一定的其它条件下(速度, 张力等)所能成型的最大厚度不同,

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

芯模温度为 380℃, 缠绕线速度为 2.4～2.7 mm/min, 预浸带张力为 30 N/2.7 mm, A 型 APC-2/AS4 预浸带最多可成型 25 层。而芯模温度为 400℃时可成型 30 层。这两种情况下达到最大成型层数时, 最外层预浸带的表面温度均在 325～330℃之间。该温度略低于 PEEK 的等温成型温度 340℃[8], 而略高于 310℃(3℃/min 冷却速度下的结晶温度[9])。

图 2 中火焰缠绕的温度-时间关系不同于热芯缠绕的关系。火焰缠绕过程中的温度-时间曲线上的峰值是缠绕点通过测温点时产生的。两峰值之间为同一层的温度-时间关系, 同一层中的 CD 段可视为该层的温度。不同层的温度随缠绕过程的进行在初期随层数的增加而升高, 后逐渐趋于不变。从预浸料层温度的绝对值上看, 火焰缠绕的层温远不足达到 APC-2/AS4 的最低成型温度, 说明实验中记录的层温并不能反映缠绕点的真实温度。缠绕过程并不受层温 CD 的限制。从图 2 可知, 温度峰高 AB 在整个成型过程中基本保持不变, 该峰高间接反映了火焰的温度。这表明火焰缠绕过程仅取决于火焰的温度 AB, 而不是预浸带层的温度 CD, 因而缠绕过程所能成型的制件厚度是无限的。

火焰缠绕成型实验中采用了三种不同比例的 H_2、O_2 控制电压来控制火焰的温度, 从记录的温度-时间曲线的峰高关系上可知氢氧焰的温度与氢氧控制电压比例的关系有如下序列: H_2/O_2= 0.5/1.5> 0.25/1.5> 0.5/2.5。

2.2 热塑性预浸带缠绕的成型质量

不同工艺参数时热芯缠绕和火焰缠绕复合材料试样的单层厚度及孔隙率见表 2。由表 2 知, 热芯缠绕时制件的单层厚度与孔隙率随成型参数的变化是同步的, 即孔隙率升高则单层厚

表 2 不同工艺参数下热芯缠绕及火焰缠绕复合材料管材的单层厚度及孔隙率

Table 2 Thickness of single layer and void content

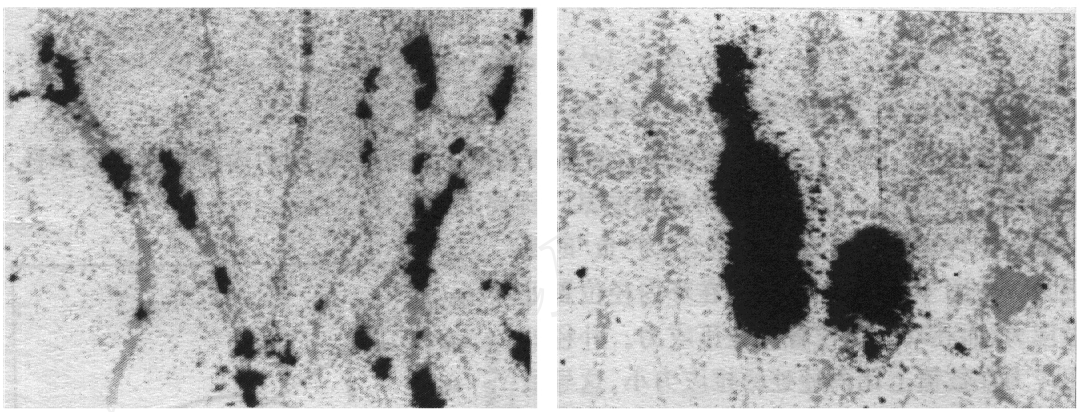
Sample	Mandrel temp./℃	H_2/O_2 of flame/(V/V)	Tension of tape/N·mm^{-1}	Tape sort	Speed /mm·min^{-1}	Single layer thickness/mm	Void content/%
01	400	- -	15/2.7	A	0.85～0.97	0.1295	4.43
02	420	- -	15/2.7	A	0.85～0.97	0.1359	6.14
03	420	- -	15/2.7	A	2.4～2.7	0.1357	5.83
04	400	- -	15/6	B	2.4～2.7	0.1737	6.64
05	400	- -	20/6	B	2.4～2.7	0.1668	2.49
06	80	0.25/1.5	30/2.7	A	2.4～2.7	0.1388	1.75
07	80	0.50/1.5	30/2.7	A	2.4～2.7	0.1382	8.46
08	80	0.50/2.5	30/2.7	A	2.4～2.7	0.1407	1.96

Note: Samples 01～05 were wound with a heated mandrel and 06～08 were wound with a flame

度亦增加。显微观察发现在热芯缠绕制件断面上的孔隙形状不规则, 孔隙边缘清晰, 没有裸露的纤维存在, 孔隙在制件厚度方向上的尺寸不大。热芯缠绕时, 芯模的最高温度为 420℃, 在成型的较短时间内(< 2 h), 不足以使 APC-2/AS4 的基体 PEEK 有明显的降解(PEEK 树脂的明显热降解温度在 530℃左右[10]), 因而可以认为其孔隙产生的主要原因是由于层间浸渍不充分造成的。这使孔隙大都是沿层间分布(见图 3(a)), 从而孔隙率增加单层厚度也增加。火焰缠绕制件横断面的孔隙大都呈斑点或斑点叠加成的形状, 孔隙边缘不清晰, 其尺寸在制件的厚度方向上比热芯缠绕的大很多, 甚至有贯穿厚度的情况出现(如图 3(b))。孔隙分布没有明显沿层间的趋势。进一步放大观察发现这种孔隙边缘不清晰区域是裸露的碳纤堆。这类孔隙可以

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

视为下述原因产生的。由于火焰的温度很高, 火焰的供热速率很大。在试验条件下, 缠绕速度很低时(小于 0.6mm/min)的缠绕过程中, 由于火焰加热区域预浸料带燃烧断裂而中止。提高缠绕速度, 由于 H_2、O_2 气流可能出现的不稳定导致火焰本身在一定情况下可能出现局部过热, 其温度和供热速度足够使预浸料的局部温度大大超过 PEEK 甚至碳纤维的明显热氧化降解温度, 从而使预浸料带出现局部降解, 形成制件中的孔隙。这种由于火焰温度不均匀使预浸料出现局部过热而形成的烧蚀(树脂及/或纤维热氧化降解)孔隙尺寸较大, 形状呈斑点状。低放大倍数下不清晰的孔隙边缘则是由于 PEEK 树脂先于碳纤维在抗热氧化条件下降解, 使在孔隙边缘出现树脂 PEEK 烧蚀而碳纤维存留的边渡区域, 这也与预浸料点状过热区域的温度由中心向外逐渐降低的分布相对应。总之火焰缠绕中孔隙的产生主要是由于 H_2、O_2 气流不稳定导致火焰局部过热使预浸料树脂及纤维发生热氧化降解导致质量损失造成的, 因而这种情况下孔隙率的大小与制件的单层厚度变化并不同步。



(a) With a heated mandrel(×32)　　(b) With a flame(×32)

图 3　缠绕制件的断面显微特征

Fig. 3　Microscopic features of samples wound with two heating systems

断面显微观察发现, 虽然在热芯缠绕时张力较小, 但其制件中层与层排列的交错明显比火焰缠绕的大很多。这种层排列的交错是影响制件尺寸均匀性的主要原因, 也反映了缠绕张力及预浸料带材的变形性的相互关系。对于热芯缠绕, 为保证制件的尺寸均匀性, 试验中采用的张力已不应再提高, 而对火焰缠绕则张力是恰当的。说明火焰缠绕时实验的张力应当较热芯缠绕的张力大一些。这是由于在热芯缠绕过程中, 制件整体都处于高温状态下, 且近芯模的一层比外层的温度更高, 变形能力更强, 当缠绕张力在预浸料带材的宽度方向不均匀时, 会导致近底层的局部位移, 使层排列产生不均匀位移。在火焰缠绕时, 仅在缠绕点附近的小区域内预浸料带受热作用, 底层及同层内缠绕点附近的预浸料带温度较低, 受缠绕张力的影响较小, 不易产生层排列的位移而导致层排列交错, 从而影响制件的尺寸均匀性。

在试验范围内, 热芯缠绕时提高芯模温度到 420℃时的孔隙率比芯模温度为 400℃时的略高, 提高缠绕速度, 孔隙率略有降低。这是由于芯模温度较高时, 易于导致贴近芯模的材料层轻度降解, 从而使孔隙增加。提高缠绕速度有利缩短材料在芯模高温下的停留时间, 从而减小降解程度。这些都可从试样的显微观察中得到证实。提高缠绕张力孔隙率明显下降(04、05 试样), 是由于B 类带材树脂含量较高, 提高张力使带材在缠绕点的变形能力增强, 有利于层与层之间树脂的充分浸渍, 从而降低孔隙率。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

在火焰缠绕的试样中, 07 试样缠绕时, 火焰的温度很高, 试验中记录的相对峰高> 225℃, 06 试样火焰的记录的峰高为 150℃, 最低的 08 试样记录的火焰相对峰高为 125℃。从孔隙率的数值可见, 07 试样的火焰温度太高, 与缠绕的速度不相匹配。而 06、08 试样的火焰温度是可以接受的。

2 3 试样的内应力及后处理的影响

热芯缠绕和火焰部分试样管材按 2 3 中方法切取部分后进行分离环试验, 并按式(1)计算由各自内应力产生的合力矩M。由(1)式可知,M 与试样的尺寸有关, 因而不能单独反映内应力与工艺参数的关系。为此由经典弹性理论[7], 试样管材可视为单向复合材料, 可简化地按(2)、(3)式, 计算出在试样内周向应力及径向应力在壁厚上的分布。

$$\sigma_r = -\frac{4M}{N}\left(\frac{a^2b^2}{r^2}\ln\frac{b}{a} + b^2\ln\frac{r}{b} + a^2\ln\frac{a}{r}\right) \tag{2}$$

$$\sigma_\theta = -\frac{4M}{N}\left(-\frac{a^2b^2}{r^2}\ln\frac{b}{a} + b^2\ln\frac{r}{b} + a^2\ln\frac{a}{r} + b^2 - a^2\right) \tag{3}$$

其中:

$$N = (b^2 - a^2)^2 - 4a^2b^2\left(\ln\frac{b}{a}\right)^2$$

σ_r 为径向内应力, σ_θ 为周向内应力, r 为半径。

典型试样(01 试样)内应力在壁厚上的分布见图 4。r_i 为分离环的内壁圆周上的半径, r_o 为外壁圆周上的半径, r 为介于内、外圆周的某一圆周上的半径。

图 4 中应力为"正"时是拉应力, 为"负"时是压应力。由图 4 可见, 周向应力在环内径位置处是拉应力, 而在环外径位置处是压应力。外径处的压应力在数值上比内径处的拉应力小。这导致从周向上一点切开时, 环的两端总是向内收缩的(位移为"负")。这一点在环的分离试验中得到了证实。环的径向应力在靠近壁厚的中心处出现最大值, 在内外径处均为零。在数值上环的径向应力比周向应力小得多。热芯和火焰缠绕试样的内应力分布趋势均如图 4 所示, 只是数值的大小不同而已。这种径向的拉应力存在, 不利于缠绕试件的层间浸渍及良好粘接。

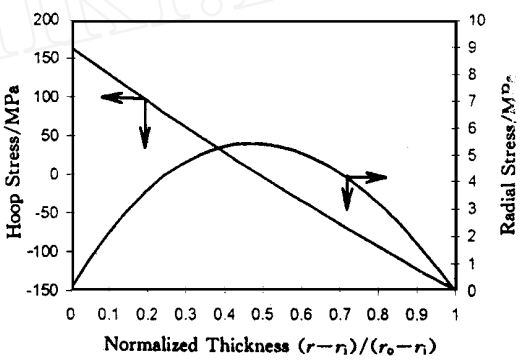


图 4 01 试样内应力在壁厚上的分布

Fig. 4 Distribution of residual stress of sample 01

不同工艺条件下的内应力试验结果见表 3。

从表 3 可见, 周向应力比径向应力绝对值大得多, 总体上热芯缠绕的内应力较火焰缠绕的大, 但两种方法产生的内应力大小的差别并不如文献[11]描述的大。这可能是由于管材试样较小火焰缠绕时对邻近层的温度影响较大未能完全限制在缠绕点区域内(即未能完全满足"原位"的条件)。

热芯缠绕的不同工艺条件下芯模温度高, 速度快(01、02、01、04)则内应力偏大。缠绕张力的影响, 由于 04、05 试样成型质量差别较大, 未能符合预期的张力大应力大的规律。

火焰缠绕时, 由于成型质量的差别较大, 内应力与火焰温度的关系相关性不强。

将 01、04、07 试样的薄环后处理后做分离环试验结果见表 4。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

表 3　不同工艺条件下的内应力

Table 3　Residual stress of various processes

Sample	Displacement /mm	Angle deformation /(°)	Moment /Nm·m^{-1}	Max. circular stress/MPa	Min. circular stress/MPa	Max. radial stress/MPa
01	- 1.472	- 0.105	113	163	- 148	5.4
02	- 1.566	- 0.111	141	183	- 166	6.3
03	- 1.776	- 0.126	170	211	- 191	7.4
04	- 2.222	- 0.157	179	249	- 226	8.3
05	- 2.354	- 0.166	129	232	- 214	6.9
06	- 1.466	- 0.104	140	175	- 158	6.2
07	- 1.438	- 0.102	133	170	- 154	5.9
08	- 1.263	- 0.090	122	151	- 137	5.3

表 4　经不同后处理时环的内应力合力矩

Table 4　Effects of post-treatment on residual stress　　Nm·m^{-1}

Sample	Before post-treatment	Type Ⅰ Post-treatment	Type Ⅱ Post-treatment	Type Ⅲ Post-treatment
01	113	95	100	101
04	179	149	124	158
07	133	113	74	122

后处理对不同工艺条件下制造的管材内应力矩的影响各不相同, 总体上三种后处理制度均能在一定程度上部分降低内应力的大小, 但均不能完全消除成型时带来的内应力。各个试样对后处理条件的反应也不同, 01 试样在 Ⅰ型后处理时内应力松驰较大, 而 04、07 试样则在 Ⅱ型后处理时内应力松驰较大。后处理条件下, 310℃以上提高温度和延长时间并不能继续使 01 试样的内应力进一步消除, 而对 04、07 试样提高后处理温度有利于消除内应力, 而延长时间则不利。

3　结　论

经初步实验与讨论, 在试验范围内, 得到以下结论:

(1) 热芯缠绕和火焰缠绕技术均可用于热塑性复合材料带材的成型, 前者成型制件的厚度受芯模温度的限制, 后者可成型的厚度则不受限制。

(2) 热芯缠绕时张力和带材的树脂含量是保证制件成型质量的两个关键因素。

(3) 分离环试验可以表征管件内部的内应力, 热芯缠绕的内应力较火焰缠绕的内应力略大。

(4) 后处理可以减少制件中部分内应力, 但不能完全消除。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

参 考 文 献

1 Coffenberry B S, Hanber D E, Cirino M. Lost cost alternative in-situ consolidated thermoplastic composite structures. In: Vince B, Gerald C, *et al* eds. 38th International SAMPE Symposium. California: Anaheim, 1993. 1640～1650

2 Cirino M, Pipes R B. In-situ consolidation for the thermoplastic composite ring-residual stress state. *Composites Manufacturing*, 1991, 2(2): 167

3 Funck R, Neitzel M. Improved thermoplastic tape winding using laser or direct flame heating. *Composites Manufacturing*, 1995, 6(3-4): 189

4 Leon G F, Hall J C, Kelly J J, *et al*. Affordable thermoplastic processing of marine structures. *Composites Manufacturing*, 1995, 6(3-4): 193

5 Agarwal V, Guceri S I, McCullongn R L, *et al*. Thermal characterization of the laser-assisted consolidation process. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1992, 5(6): 115

6 Jerone T. Tzeng J T, Predications and experimental verification of residual stresses in thermoplastic composite cylinder. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1995, 8(8): 45

7 Timoshenko S P, Goodier J N. Theory of Elasticity. McGraw-Hill Inc, 1973

8 Grove S M. Thermal modelling of tape laying with continuous carbon fibre-reinforced thermoplastic. *Composites*, 1989, 19(5): 367

9 Jeronimides G, Parkyn A T. Residual stresses in carbon fibre-thermoplastic matrix laminates. *Journal of Composite Materials*, 1988, 22(5): 122

10 肖长发 纤维复合材料——纤维、基体、力学性能 北京: 中国石化出版社, 1995

11 Tzeng J T, Pipes R B. Thermal residual stress analysis for in-situ and post-consolidation composite rings. *Composites Manufacturing*, 1992, 3(4): 342

INFLUENCE OF WINDING PARAMETERS AND OF HEATING SYSTEMS WITH THERMOPLASTIC TAPE ON QUALITIES AND INTERNAL STRESSES OF A PART

Tang Bangming

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, 100095)

Abstract APC-2/AS4 pre-preg tape winding with a heated mandrel and a flame was investigated. The temperature-time processes of these two winding methods and the influence of winding parameters on qualities and internal stresses were also analyzed. The results show that the thickness of a part wound with a heated mandrel is limited by the highest temperature of mandrel and the thickness of that wound with a flame is unlimited. Tension and the matrix content of a tape are the most important parameters for a good quality part wound with a heated mandrel.

Key words thermoplastic composite, pre-preg tape winding, winding with a heated mandrel, winding with a flame, cutting ring test, consolidation quality

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n