

DOI: 10.7652/xjtuxb201410013

辐射剂量分布对低能电子束分层固化 复合材料层间剪切强度的影响

赵新明^{1,2}, 段玉岗¹, 张静静¹, 张小辉¹, 李涤尘¹

(1. 西安交通大学机械制造系统国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 装甲兵技术学院机械工程系, 130117, 长春)

摘要: 为了进一步降低电子束固化复合材料制造成本,研究了预浸带双面辐射分层固化复合材料的最小电子束能量值,以及双面辐射剂量分布对复合材料层间剪切强度的影响。试验结果表明,125 keV 低能电子束双面辐射可以获得较好的穿透性,并且辐射固化比较均匀,是能够实现复合材料分层制造的最小电子束能量值。相对于双面等剂量辐射固化复合材料层合板的层间剪切强度(ILSS)的 61.7 MPa,双面不等剂量辐射固化复合材料层合板的 ILSS 达到 66.3 MPa,提高幅度为 7.5%。光学显微镜及 SEM 分析与 DSC 测试结果表明,辐射剂量分布导致的层间键合树脂基体活性官能团数量,是造成双面等剂量与双面不等剂量辐射复合材料层合板 ILSS 产生较大差异的主要原因。

关键词: 复合材料;自动铺带;低能电子束;辐射方式;层间剪切强度

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)10-0084-06

Effect of Dosage Distribution on ILSS of Composite Stepwise Cured by Low-Energy Electron Beam

ZHAO Xinming^{1,2}, DUAN Yugang¹, ZHANG Jingjing¹, ZHANG Xiaohui¹, LI Dichen¹

(1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Armored Institute of Technology, Changchun 130117, China)

Abstract: To reduce the cost of the e-beam curing composite manufacture, the minimum e-beam energy value to fabricate laminate stepwise cured on both-side irradiation is analyzed, and the effect of the dosage distribution on the interlaminar shear strength (ILSS) of carbon fiber/epoxy matrix composite is discussed. The experiments indicate that the uniform curing can be accounted for the preferred penetrating radiation while 125 keV is set as the radiation energy. Compared with the composite bearing equal irradiation on both side, the ILSS in composite bearing unequal irradiation can be enhanced by 7.5% (from 61.7 MPa to 66.3 MPa). The optical microscope, SEM and DSC observations reveal that the greater difference for ILSS results from the active functional group amount in interlayer determined by the distribution of radiation dosage.

Keywords: composites; automated tape placement; low-energy electron beam; irradiation pattern; interlaminar shear strength

收稿日期: 2014-01-13。 作者简介: 赵新明(1965—),女,博士生;段玉岗(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51275393);国家“863 计划”资助项目(2012AA040209);教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-11-0419)。

网络出版时间: 2014-06-06

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140606.1541.005.html>

先进树脂基复合材料已成为航空航天领域重要的结构材料^[1-3],然而随着航空航天复合材料零件尺寸的大型化,传统的热压罐固化的高成本以及存在温度梯度会导致大型复合材料结构翘曲变形,限制了复合材料的进一步推广应用^[4]。为了降低复合材料制造成本,近年来非热压罐固化技术已经成为学术界和工业界的研究热点,其中电子束固化技术是非热压罐固化的一个重要发展方向。

电子束固化技术与传统的热固化相比具有许多独特的优点,如可以实现低温快速固化,且其工艺周期短,能效高,残余应力小;可以实现不同材料的粘接共固化,与纤维缠绕、树脂传递模塑及自动铺带(丝)技术相结合;可以实现大型整体复杂复合材料构件的制造,并能够大幅度降低制造成本^[5-8]。利用高能电子束固化制造复合材料构件可以节约成本 10%~60%左右,而且其性能可以与热固化复合材料相媲美^[9],因此近年来在航空航天、军事装备及交通运输等领域获得了一定的应用^[10-11]。高能电子束设备及屏蔽设施投资成本高,操作不灵活,辐射大,且无法实现较厚复合材料构件的固化(10 MeV 高能电子束只能穿透 2.5 cm 厚的复合材料)。

低能电子束(300 keV 以下)设备可以自屏蔽或者用薄铅板屏蔽,辐射极小,操作灵活性好,投资成本大约是高能电子束设备的 1/4 至 1/5^[12],是复合材料低成本制造的一个发展方向。低能电子束由于电子能量的降低,其对复合材料的穿透能力急剧下降,当低能电子束能量下降到 200 keV 时,其对碳纤维复合材料的穿透深度只有 0.33 mm^[13]。为了解决穿透性低的问题,相关研究人员利用低能电子束逐层固化来制造复合材料,这种逐层固化方法可以实现大厚度复合材料构件制造,并且其层间剪切强度(ILSS)接近高能电子束(10 MeV)一次固化复合材料的 ILSS^[14]。如 GUASTI 利用 300 keV 低能电子束分层固化了 4 cm 以上厚度的复合材料构件^[15]。虽然目前有文献利用低能电子束固化技术制备出了一些典型样件,但有关低能电子束固化工艺与性能之间的关系研究鲜有论述,尤其是 200 keV 以下电子束固化复合材料制造可行性及工艺研究尚未见报道。

为了进一步降低电子束设备的投资成本,提高电子束固化复合材料的操作灵活性,本文结合试验室自主研发的自动铺带系统,探索了自屏蔽低能电子束对复合材料分层固化制造可能的最小能量值及辐射剂量分布对 ILSS 的影响,并通过 ILSS 对电子

束双面辐射预浸带分层固化复合材料制造可行性及工艺进行评估,在此基础上获得比较理想的辐射工艺参数,为低能电子束固化复合材料制造提供一定的理论参考。

1 试验材料及方法

1.1 电子束固化预浸带材料

复合材料树脂基体为双酚 A 环氧树脂 EB99-1 由北京航空材料研究院制备;阳离子引发剂为六氟化锑二芳基碘鎓盐 CD1012,是美国 Sartomer 公司产品;碳纤维 T 700,由日本东丽公司生产;电子束固化碳纤维/环氧树脂单向复合材料预浸带由北京航空材料研究院制备,树脂质量分数为(35±3)%,阳离子引发剂质量分数为 1.5%,预浸带厚度为 0.125 mm。

1.2 复合材料层合板制备

美国 AEB(Advanced Electron Beam)公司生产的低能电子束辐射设备 eWeb250-2DSF-150 (2-Emitter Web Curing Sistem)具有两个低能电子发射器,发射窗口与预浸带之间的距离为 12.6 mm,每个发射器电压为 0~150 kV、束流为 0~25 mA。课题组自主研发的基于机器人式自动铺带系统,铺带宽度为 100 mm,铺放速度为 0~500 mm/s,压紧力为 0~1 200 N。

为使电子束能够辐射穿透复合材料预浸带,样件制备过程中对预浸带采用双面辐射固化,辐射方式分为双面等剂量辐射和不等剂量辐射,层合板制备过程见图 1。双面等剂量辐射固化,辐射剂量分别为 50-50、65-65 和 80-80 kJ/kg;双面不等剂量辐射固化,上表面和下表面辐射剂量分别为 65-35、80-50 和 110-50 kJ/kg,逐层固化过程中始终保持下层预浸带辐射剂量较高的上表面与上层辐射剂量较小的下表面进行粘接。利用自动铺带系统进行滚压铺层,复合材料层合板的铺层顺序为[0]₂₄,即为 24 层单向层合板。由于低能电子束辐射很难达到高的固

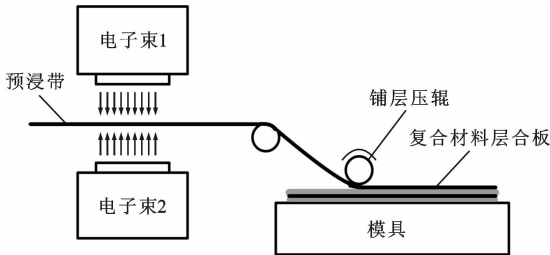


图 1 低能电子束分层固化制造过程示意图

化程度,即使 300 keV 也难以实现复合材料的完全固化^[16],因此经 125 keV 电子束分层固化成型后的复合材料层合板在 160℃ 恒温加热烘箱保温 30 min,进行后固化处理。

1.3 固化度测试

利用瑞士 Mettler-Toledo 差示扫描量热仪 DSC 测试复合材料的固化度,测试温度范围为 -50~350℃,升温速率为 20 K/min。

1.4 ILSS 测试

按照 ASTM D2344 测试标准进行三点短梁剪切实验,测试复合材料层合板样件的层间剪切强度。短梁剪切试验设备为 Instron4467,加载速率为 1 mm/min。

1.5 微观形貌观察

利用基恩士 Keyence VH-600 光学显微镜,观察复合材料层合板横截面(垂直纤维方向)层间界面粘接形貌;利用日立 Hitachi 扫描电子显微镜 S-3000N 观察复合材料层合板层间剪切破坏形貌。

2 结果与讨论

2.1 分层固化最小电子束能量

图 2 为试验测试的不同能量电子束在预浸带中的穿透深度曲线。从图 2 可以看出,低能电子束的穿透能力较差,150 keV 能量以下的电子束不能穿透 0.125 mm 厚的单层预浸带。为使低能电子束能够穿透复合材料预浸带,根据剂量累加效应^[17],本文采用双面辐射固化,图 3 为不同能量电子束双面辐射剂量叠加曲线。从图 3 可以看出:即使采用双面辐射,100 keV 电子束仍然不能穿透 0.125 mm 单层复合材料预浸带;125 及 150 keV 电子束双面辐射能够穿透复合材料预浸带,并且 125 keV 电子束双面辐射复合材料预浸带时,辐射剂量叠加曲线趋于一直线,表明预浸带内辐射剂量分布比较均匀。

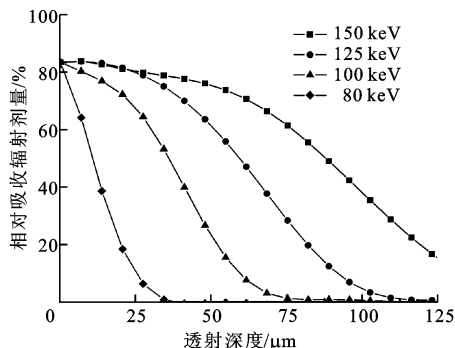


图 2 低能电子束在预浸带中的穿透深度

由此可见,125 keV 电子束双面辐射具有良好的穿透效果,是实现复合材料分层固化的最小能量值。

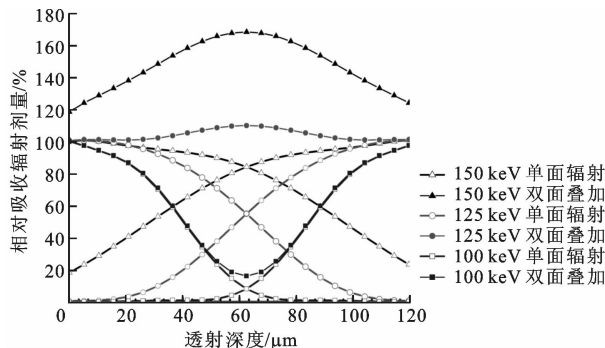


图 3 电子束双面辐射剂量叠加曲线

2.2 剂量分布对 ILSS 的影响

2.2.1 双面等剂量辐射对 ILSS 的影响 图 4 为双面等剂量辐射制备复合材料层合板的 ILSS 试验测试数据。由图 4 可以看出,双面辐射剂量为 50 kJ/kg 时,复合材料的 ILSS 最大。图 5 是根据差示扫描量热法(DSC)测试结果得到的电子束辐射剂量与固化度之间的关系曲线。根据图 5,当双面辐射剂量为 50 kJ/kg 时,复合材料的固化度为 16.7%,固化程度较小,未固化树脂比例较大,层合过程中层间树脂活性基团的数量较多,这部分树脂在预浸带层间能够实现化学键结合,所以 ILSS 比较大。当辐射剂量为 80 kJ/kg 时,复合材料固化度达到了 52.4%,未固化树脂比例相对减少,层合时层间树脂活性基团的数量比较少,层间树脂熔合区域形成的化学键合数量也相对较少,所以 ILSS 低。这一解释可以从复合材料层合板横截面(垂直纤维方向)层间界面光学显微镜照片(见图 6)得到验证。由图 6 可见,双面辐射剂量为 50 kJ/kg 时,复合材料层间树脂交联固化形成整体,预浸带层间树脂具有良好的化学键合,层间结合致密。双面辐射剂量为 65 kJ/kg 时,复合材料层间树脂产生了较明显的粘结分离界面,

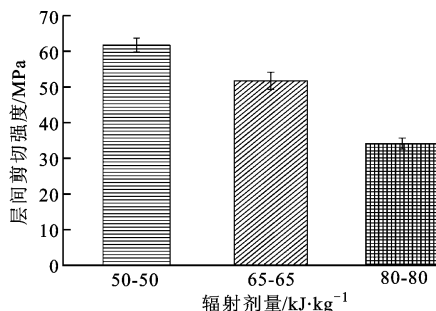


图 4 双面等剂量辐射复合材料层合板 ILSS

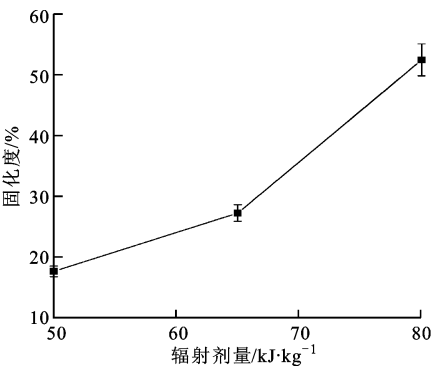
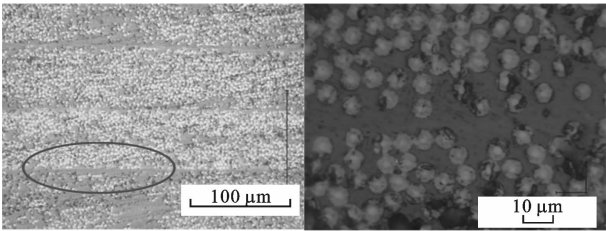
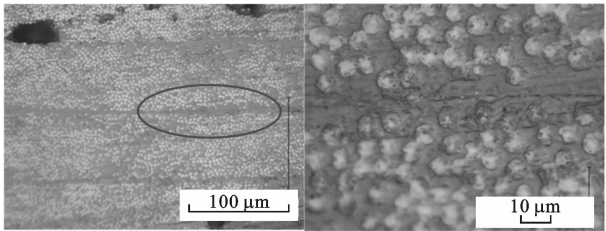


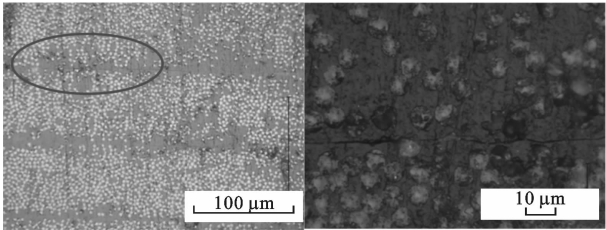
图 5 辐射剂量与固化度之间的关系曲线



(a) 双面辐射, 50 kJ/kg



(b) 双面辐射, 65 kJ/kg



(c) 双面辐射, 80 kJ/kg

图 6 双面等剂量辐射复合材料层间界面光镜照片

表明层间树脂键合较弱。当辐射剂量为 80 kJ/kg 时,因为上、下两层预浸带树脂之间缺少足够的化学键合,层间分离界面非常明显,导致 ILSS 很低。

2.2.2 双面不等剂量辐射对 ILSS 的影响 图 7 为双面不等剂量辐射制备的复合材料层合板 ILSS 试验数据。为了与双面等剂量辐射方式进行对比,双面不等剂量辐射方式中单层预浸带电子束辐射总剂量(上、下表面剂量和)与双面等剂量辐射总剂量(上、下表面剂量和)相同。由图 7 可见,当采用双面不等剂量进行辐射时,随着上表面辐射剂量的增加,

复合材料的 ILSS 呈下降趋势。在辐射总剂量相同的情况下,双面不等剂量辐射复合材料的 ILSS 均比双面等剂量辐射复合材料高。当单层预浸带总辐射剂量为 130 kJ/kg 和 160 kJ/kg 时,采用双面不等剂量辐射复合材料的 ILSS 明显高于双面等剂量辐射的复合材料,增幅分别达到 27.5% 和 49.1%。

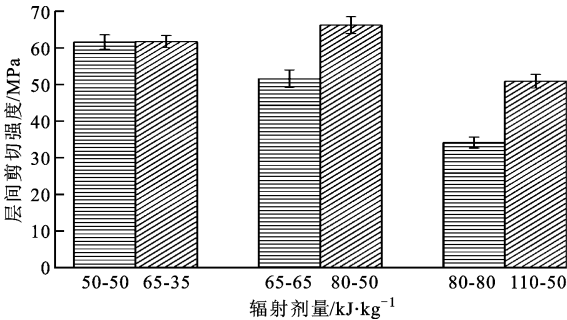
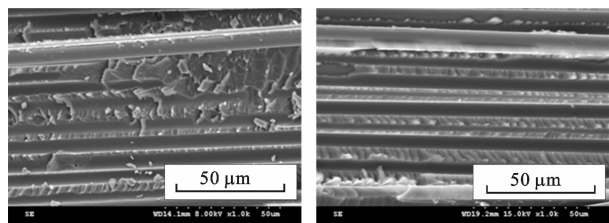


图 7 双面不等剂量辐射复合材料层合板 ILSS

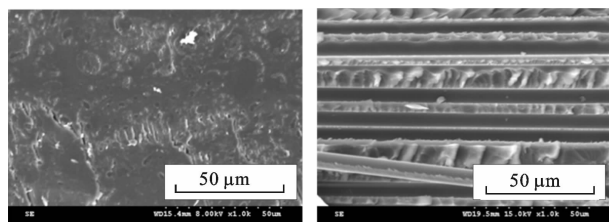
图 8 为复合材料层间剪切破坏 SEM 照片。从照片可以看出,双面不等剂量辐射固化的复合材料层合板,层间发生的是树脂基体断裂加纤维与树脂界面混合破坏,具有显著的锯齿状韧性破坏特征,见图 8b、图 8d。随着上表面辐射剂量的增加,复合材料破坏形式转变为以层间基体破坏为主,见图 8f。其原因是随着辐射剂量的增加,预浸带上表面固化度随之增加,导致未固化树脂比例相对减少,在与上层预浸带下表面较小剂量辐射面粘接固化过程中,参与层间树脂交联固化反应的活性官能团数量减少,粘接强度降低,导致层间从基体破坏和树脂与纤维界面破坏混合型转变为层间基体树脂破坏,这可以从图 9 得到验证。图 9 为不同辐射剂量复合材料的 DSC 测试曲线,图中固化反应放热峰的面积(阴影部分)代表复合材料固化反应放热焓。从图 9 可见,随着双面辐射剂量的增加,固化反应放热焓越来越少,表明复合材料的固化程度随着电子束辐射剂量的增加而越来越大,所以当双面辐射剂量都较高时,因为固化度的增加,未固化树脂的比例相应减少,预浸带粘接固化过程中层间树脂活性基团的数量较少,化学键合作用较弱(见图 8c、图 8e),导致 ILSS 较低。当采用双面不等剂量辐射时,预浸带辐射剂量较低的下表面,由于固化程度较低,未固化树脂的比例相应较大,参与层间树脂交联的活性基团的数量较多,预浸带层间化学键合作用较强,所以复合材料获得了较高的 ILSS。另外,电子束基础试验发现,50 kJ/kg 是电子束引发复合材料低温固化的临界值^[19],当双面辐射剂量为 35 kJ/kg 时(见图 9

中 35 kJ/kg 的 DSC 曲线),电子束并没有引发复合材料在较低温度发生固化,致使复合材料在加热后固化过程中交联固化反应活性较低,所形成的立体交联网络结构密实程度相对较差,所以导致 65-35 kJ/kg 辐射固化复合材料的 ILSS 较 80-50 kJ/kg 辐射固化复合材料的低。



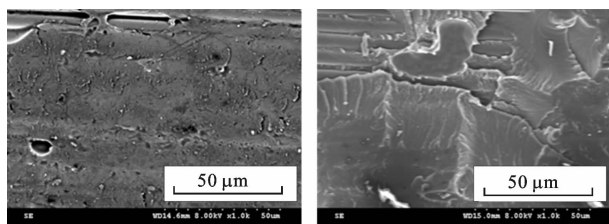
(a) 50-50 kJ/kg

(b) 65-35 kJ/kg



(c) 65-65 kJ/kg

(d) 80-50 kJ/kg



(e) 80-80 kJ/kg

(f) 110-50 kJ/kg

图8 双面辐射制备的复合材料的层间破坏 SEM 照片
(1 000 倍)

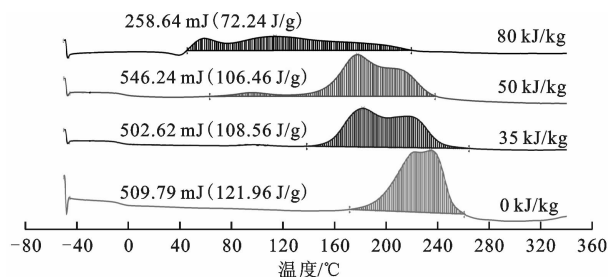


图9 复合材料 DSC 曲线

图 8a 和图 8b 总辐射剂量均为 100 kJ/kg,从图可见双面等剂量 50-50 kJ/kg 和双面不等剂量 65-35 kJ/kg 辐射复合材料层间都具有锯齿状韧性破坏特征,表明树脂基体及纤维界面结合强度比较好,其 ILSS 值相近。

图 8c 和图 8d 电子束总辐射剂量虽然均为 130 kJ/kg,但 65-65 kJ/kg 等剂量双面辐射复合材料层

间发生的是预浸带分层破坏,树脂基体产生了断裂,表明树脂基体之间缺少化学键合,没有形成高密度的交联网络结构,这与 65-65 kJ/kg 辐射光学显微照片观察到的层间树脂存在较明显的分离界面的结果是一致的(见图 6b);而 80-50 kJ/kg 双面不等剂量辐射复合材料的层间具有明显的锯齿状韧性破坏特征,并可见树脂黏附在纤维表面,复合材料层间发生的是树脂基体断裂及纤维界面混合破坏,表明纤维与树脂基体具有良好的粘接效果,所以复合材料的 ILSS 较高。当电子束总辐射剂量为 160 kJ/kg 时,从图 8e 和图 8f 可以观察到,80-80 kJ/kg 双面等剂量辐射复合材料发生的完全是基体分层破坏,说明预浸带层间粘接强度非常低,所以在光学显微照片观察到了明显的粘接分离界面(见图 6c)。对于 110-50 kJ/kg 双面不等剂量辐射复合材料,层间同时包含有层间粘结界面的破坏与树脂基体破坏,但是以层间基体破坏为主,具有韧性撕裂破坏特征,所以其 ILSS 相对较高。

3 结 论

通过对低能电子束辐射方式及剂量对分层固化碳纤维环氧树脂基复合材料 ILSS 的影响研究,获得以下结论。

(1)125 keV 低能电子束双面辐射可以穿透单层复合材料预浸带,并且辐射固化比较均匀,是能够实现复合材料分层制造的电子束最小能量值。

(2)双面不等剂量辐射复合材料的 ILSS 较双面等剂量辐射复合材料好。当采用双面等剂量辐射预浸带制备复合材料层合板时,复合材料的 ILSS 最大为 61.7 MPa;当采用双面不等剂量辐射固化时,复合材料的 ILSS 提高到 66.3 MPa,较双面等剂量辐射复合材料提高了 7.5%。

(3)电子束双面辐射方式对 ILSS 产生较大影响的主要因素是参与层间粘合的树脂基体活性官能团的数量。当采用双面不等剂量辐射复合材料预浸带时,辐射剂量较小的下表面固化程度较低,未固化树脂的比例相对较大,参与层间粘合的树脂基体活性官能团的数量相应较多,使复合材料层间能够形成更好的化学键合,所以复合材料获得了更高的 ILSS。

参考文献:

- [1] DEO R B, STARNES J H Jr, HOLZWARTH R C. Low-cost composite materials and structures for air-

- craft applications [C]// The RTO AVT Panel Spring Symposium and Specialists' Meeting. Loen, Norway: [s. n.], 2001: 1-12.
- [2] 包建文. 高效低成本复合材料及其制造技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012: 1-6.
- [3] 陈绍杰. 复合材料与大型飞机 [J]. 新材料产业, 2008, 29(3): 31-35.
CHEN Shaojie. Composites and large civil aircraft [J]. New Material Industry, 2008, 29(3): 31-35.
- [4] JAMES M S, BRUCE K F, STEVEN H M, et al. Environmental issues for polymer matrix composites and structural adhesives [J]. Clean Products and Processes, 2001(2): 228-235.
- [5] RAGHAVAN J. Evolution of cure, mechanical properties and residual stress during electron beam curing of a polymer composite [J]. Composites: Part A, 2009, 40(3): 300-308.
- [6] SAUNDER C B, LOPATA V J, KREMERS W, et al. Electron curing of fibre-reinforced composites; an industrial application or high-energy accelerators [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1996, 48(2): 153-170.
- [7] LOPATA V J, SAUNDERS C B, SINGH A. Electron-beam-curable epoxy resins for the manufacture of high-performance composites [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, 56(4): 405-415.
- [8] DIRK H-J A, LUKASZEWICZ, CARWYN W, et al. The engineering aspects of automated prepreg layup: history, present and future [J]. Composites: Part B, 2012, 43(3): 997-1009.
- [9] GOODMAN D L, PALMESE G R. Curing and bonding of composites using electron beam processing [M]// The Handbook of Polymer Blends and Composites. Shropshire, UK: Rapra Technology Ltd., 2002: 1-39.
- [10] BEREJKA A J, EBERLE C. Electron beam curing of composites in North America [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63(3): 551-556.
- [11] FERABOLI P, MASINI A. Development of carbon/epoxy structural components for a high performance vehicle [J]. Composites: Part B, 2004, 35(4): 323-330.
- [12] GUASTI F, KUTUFA N, MATTICARI G, et al. Layer by layer e-beam curing of filament wound composite materials with low energy electron beam accelerators [J]. SAMPE Journal, 1998, 34(2): 16-21.
- [13] BYKANOV A N, GOODMAN D L, BYRNE C A, et al. Automated tape placement with-situ electron beam cure: process parameters optimization [C]// 47th International SAMPE Symposium and Exhibition. Long Beach, CA, USA: SAMPE International Business Office, 2002: 902-918.
- [14] GUASTI F, ROSI E. Pressure vessels: a possible application of low energy e-beam curing [J]. SAMPE Journal, 2000, 36(2): 25-30.
- [15] GUASTI F, ROSI E. Low energy electron beam curing for thick composite production [J]. Composites: Part A, 1997, 28(11): 965-969.
- [16] 赵新明, 段玉岗, 刘潇龙, 等. 低能电子束原位固化树脂基复合材料纤维铺放制造及性能 [J]. 机械工程学报, 2013, 49(11): 121-127.
ZHAO Xinming, DUAN Yugang, LIU Xiaolong, et al. Fabrication and properties of polymer matrix composites by low-energy electron beam in-situ cured fiber placement process [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(11): 121-127.
- [17] SINGH A, SAUNDERS C B, JOHN W, et al. Electron processing of fibre-reinforced advanced composites [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1996, 48(2): 153-170.

[本刊相关文献链接]

- 宣领宽, 龚京凤, 张文平, 等. 用于非均质复合材料应力分析的交错网格有限体积法 [J]. 2014, 48(3): 121-127. [doi: 10. 7652/xjtuxb201403022]
- 李皓宇, 阎维平, 孙俊威, 等. 高压高浓度 CO₂ 烟气辐射换热特性分析与计算 [J]. 2011, 45(5): 17-22. [doi: 10. 7652/xjtuxb201105004]
- 邵军, 刘君华, 乔学光, 等. 放大自发辐射解调的光纤光栅振动传感系统时域建模研究 [J]. 2010, 44(4): 43-47. [doi: 10. 7652/xjtuxb201004010]
- 程吉祥, 张葛祥, 唐承志. 复杂体制雷达辐射源信号时频原子特征提取方法 [J]. 2010, 44(4): 108-113. [doi: 10. 7652/xjtuxb201004023]
- 黄桥平, 赵桂平, 卢天健. 考虑应变率效应的复合材料层合板冲击动态响应 [J]. 2009, 43(1): 72-76. [doi: 10. 7652/xjtuxb200901016]
- 蔡建程, 祁大同, 唐因. 离心风机蜗壳振动声辐射的定量预测 [J]. 2009, 43(9): 71-74. [doi: 10. 7652/xjtuxb200909016]
- 石虎山, 赵升吨. 气动阀门间歇性排气噪声辐射规律的研究 [J]. 2008, 42(9): 1091-1095. [doi: 10. 7652/xjtuxb200809007]
- 成小乐, 高义民, 邢建东, 等. 扩散连接 Al/Ni/0Cr₁₈Ni₉Ti 复合材料的界面组织 [J]. 2007, 41(7): 867-869. [doi: 10. 7652/xjtuxb200707025]

(编辑 杜秀杰)