

航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势

包建文^{1,2}, 蒋诗才¹, 张代军^{1,2}

1. 中国航空工业集团公司复合材料技术中心, 北京 100103

2. 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095

摘要 综述了高韧性树脂基复合材料、液体成型树脂基复合材料和耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的材料、工艺及应用技术现状, 结合航空碳纤维树脂基复合材料发展现状, 分析了航空树脂基复合材料的发展趋势。

关键词 碳纤维复合材料; 高韧性树脂基复合材料; 复合材料液体成型; 聚酰亚胺复合材料

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型工艺复合而成的具有两相或两相以上结构的材料, 具有性能可设计、复合效应、多功能兼容、材料与构件同步制造等特点, 以及高比强度和比刚度、可设计性强、疲劳性能好、耐腐蚀、可整体成型等优点^[1-2]。自 20 世纪 70 年代碳纤维增强树脂基复合材料开始在航空领域应用以来, 经过几十年的持续发展, 树脂基复合材料逐步走向成熟, 在航空领域获得了大量的工程应用, 已经发展成为目前最重要的航空结构材料, 其用量成为衡量航空飞行器先进性的重要指标之一^[3-4]。虽然经过数十年的发展, 复合材料性能显著提升, 但高韧性、低成本和耐高温仍然是高性能航空碳纤维复合材料的主要发展方向。

1 高韧性碳纤维增强树脂基复合材料现状

1.1 国外高韧性树脂基复合材料技术现状

虽然树脂基复合材料具有多方面的优势, 但抗冲

击性能差是其难以克服的缺点。因此提高复合材料的抗冲击性能(即韧性)是提高复合材料使用效能的基础, 也成为复合材料高性能化的主要研究热点和发展目标之一。

根据航空结构复合材料的应用特点, 按照材料的耐温级别来区分, 航空碳纤维复合材料可分为中温、中高温和高温应用, 主要对应的为环氧、双马、聚酰亚胺树脂基体等热固性树脂和热塑性树脂基体; 而按照材料的韧性, 一般以复合材料的冲击后压缩强度(compressive strength after impact, CAI)表征区分, 大致可分为基本型、第一代韧性复合材料、第二代韧性复合材料和第三代韧性复合材料(图 1)^[5]。目前, 高韧性树脂基复合材料主要指高韧性环氧树脂基复合材料及双马树脂基复合材料。

环氧树脂是树脂基复合材料最常用的树脂基体, 具有工艺性能好、耐腐蚀、耐温较好(使用温度小于 150℃)、韧性好等特点, 广泛应用于大型飞机、直升飞机、通用航空和歼击机等飞行器。尤其是在对材料的

收稿日期: 2018-09-30; 修回日期: 2018-10-09

作者简介: 包建文, 研究员, 研究方向为高韧性树脂复合材料、耐高温聚酰亚胺复合材料和低成本复合材料及其成型工艺, 电子信箱: 13693594304@qq.com

引用格式: 包建文, 蒋诗才, 张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19): 52-63; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.19.008

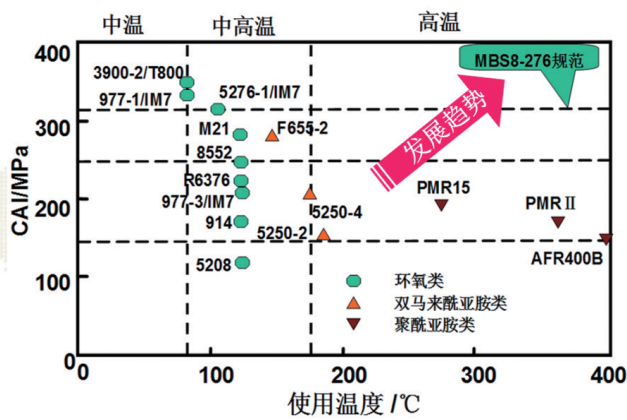


图1 国外航空碳纤维复合材料发展体系现状

Fig. 1 Carbon fiber reinforced composites for aviation abroad

耐高温等级要求不太高的结构中,基本以环氧树脂基复合材料为主。

飞行器结构用环氧树脂按其固化温度的不同可分为中温固化(固化温度为120~150°C)和高温固化(固化温度150°C以上)两类。中温固化环氧树脂固化温度较低、成型周期短,但使用温度也较低,一般为湿态70°C以下、干态90°C以下。高温固化环氧树脂固化温度较高,成型周期长,但使用温度较高,一般为湿态100~130°C以下、干态150°C以下。国外航空复合材料的应用状况分析表明,大型飞机和低超音速歼击机承力结构主要使用高温固化环氧树脂基复合材料,而直升机和通用航空主要使用中温固化环氧树脂基复合材料。

航空飞行器主要要求树脂基复合材料具有高耐湿热性能、优异的工艺性和高抗冲击韧性等特点。高温固化环氧树脂基复合材料的耐湿热性能基本能满足大型飞机和低超音速歼击机的耐热要求。因此,提高高温固化环氧树脂基复合材料性能的关键是在保持优异成型工艺性的同时提高复合材料的抗冲击韧性。

碳纤维复合材料作为飞机主结构材料,冲击载荷(主要是低速冲击)往往造成复合材料层板最敏感的分层损伤问题,而抗冲击损伤能力将直接影响到材料的冲击后压缩强度和许用设计应变。高温固化环氧树脂基复合材料经历了标准韧性、中等韧性、高韧性和超高韧性树脂基体的发展过程(表1)。基本型环氧树脂基复合材料(标准韧性)的CAI大约在100~190 MPa(如5208/T300、3501-6/AS-4等复合材料);第一代韧性环氧复合材料(中等韧性)的CAI大约在170~250 MPa(如R6376/T300、977-3/IM7等复合材料);第二代韧性环氧复合材料(高韧性)的CAI大约在245~315 MPa(如8552/IM7、977-2/IM7等复合材料);而第三代韧性环氧树脂基复合材料(超高韧性)的CAI已经达到315 MPa以上(如3900-2/T800、977-1/IM7、5276-1/IM7和8551-7/IM7复合材料等)^[6]。通过文献分析发现,第三代高韧性复合材料主要应用于大型民机主承力结构和发动机叶片等对抗冲击韧性较高的结构中,而即便是在F-35、F-22这类新一代军用飞机中仍然采用977-3、8552等第一代或第二代韧性复合材料。

表1 国外典型的高性能高温环氧树脂基复合材料

Table 1 Typical high performance epoxy resin matrix composites abroad

材料代次	典型树脂	增强纤维	冲击后压缩强度(CAI)/MPa	服役温度/°C
基础型	3501-6	AS4	冲击后压缩强度≤170	130
	5208	T300		130
第一代	977-3	IM7、AS4	170≤冲击后压缩强度≤250	130
	R6376	IM7、AS4		130
第二代	8552	IM7	250≤冲击后压缩强度≤315	120
	M21	IM7		120
	977-2	IM7		120
第三代	3900-2	T800	冲击后压缩强度≥315	100
	8551-7	IM7		80
	977-1	IM7		100
	M21EA	IM7		120
	M91	IM7、IM10		120
	X850	IM8	120	

双马来酰亚胺树脂基复合材料系列化发展的过程,从早期的基本韧性的双马复合材料(150 MPa左右),发展到第三代的高韧性双马来酰亚胺复合材料(315 MPa),如20世纪90年代Cytec公司研发的5260/IM7复合材料。经过多年的发展,国外已经形成了商品化的成系列的双马树脂体系,如5245C、5250-2、5250-3、5250-4、5260、5270-1、F650、F652、F655、M65、XU292、V391等(表2)。但值得注意的是,虽然国外树脂

基体的增韧技术已经非常成熟,高韧性环氧树脂基复合材料的韧性已经发展到了很高水平,也开发了双马来酰亚胺树脂高韧性复合材料(如5260/IM7),但国外先进战机(如F-22和F-35)并未选用或研发更高韧性的双马来酰亚胺树脂基复合材料(表3),即便20世纪90年代后期启动研制的F-35歼击机依然选择第一代韧性的5250-4双马复合材料和第一代韧性的977-3环氧树脂基复合材料^[7-9]。

表2 国外典型的高性能双马树脂基复合材料体系
Table 2 Typical high performance BMI matrix composites abroad

材料代次	典型材料	应用型号	主要特点
基础型	5250-2/AS4	BR710(发动机)	未增韧,冲击后压缩强度(CAI)≤170 MPa
第一代	M65/IM7或AS4	未知	170 MPa≤冲击后压缩强度(CAI)≤250 MPa
	5250-4/IM7 F655/IM7	F-22、F-35 未知	
第二代	5260/IM7	无	250 MPa≤冲击后压缩强度(CAI)≤315 MPa
第三代	无	无	冲击后压缩强度(CAI)≥315 MPa

表3 F-22战斗机复合材料应用概况
Table 3 Application of composites for F-22 fighter aircraft

部位	零件名称	材料牌号
前机身	雷达罩	S-2/XU71787 氰酸酯复合材料
	蒙皮及边条	IM7/5250-4
	隔框	IM7/PR500RTM
	电子设备及侧阵列舱门	IM7/APC-2
中机身	蒙皮	IM7/5250-4
	弹舱门蒙皮	IM7/APC-2
	弹舱门帽形筋	IM7/PR500RTM
后机身	上蒙皮	IM7/5250-4
机翼	蒙皮	IM7/5250-4
	中梁	IM7/5250-4RTM
	后梁	IM7/5250-4RTM
	活动翼面	IM7/5250-4 蜂窝夹层复合材料
垂直尾翼	蒙皮及支架	IM7/5250-4
	梁及肋	碳纤维RTM 环氧复合材料
水平尾翼	枢轴	IM7/5250-4 丝束铺放
	蒙皮	IM7/5250-4
	芯材	铝蜂窝
进气道	蒙皮	IM7/977-3
座舱	骨架、地板、加强肋	IM7/PR500RTM

与热固性树脂基复合材料相比,热塑性树脂基复合材料具有抗冲击性能好、可循环使用等特点。可作

为先进复合材料树脂基体的热塑性聚合物包括PEEK、PPS、PEI、PES、PI等(表4)。F-22飞机中使用了结构重量0.4%的热塑性复合材料(主要维修口盖、设备舱口盖等),A330、A340、A380飞机的机翼前缘就大量使用了PPS玻璃纤维复合材料(图2)。

表4 国外常用的热塑性树脂基复合材料

Table 4 Common thermoplastic composites for aviation abroad

材料	增强纤维	$T_g/^\circ\text{C}$	成型工艺	典型应用
PEEK	AS-4、IM7、T300	149	热压罐/模压	F-22
PPS	AS-4、IM7、T300	83	模压	A380、G650
PEKK	AS-4、IM7、T300	155	模压	—
PEI	IM7	220	模压	—
PI	IM7、T300	230~300	模压	—

1.2 国内高韧性树脂基复合材料技术现状

国内复合材料树脂基体的发展同样经历了从基本型树脂(非增韧)、标准韧性树脂基体(第一代)到中等韧性树脂基体,再到高韧性树脂基体的发展历程(图3)。

直升机系列的中温固化复合材料环氧树脂基体基本采用橡胶增韧,这类材料具有良好的韧性和工艺性,但其耐热性较差,使用温度不超过80℃,如3234环氧树脂

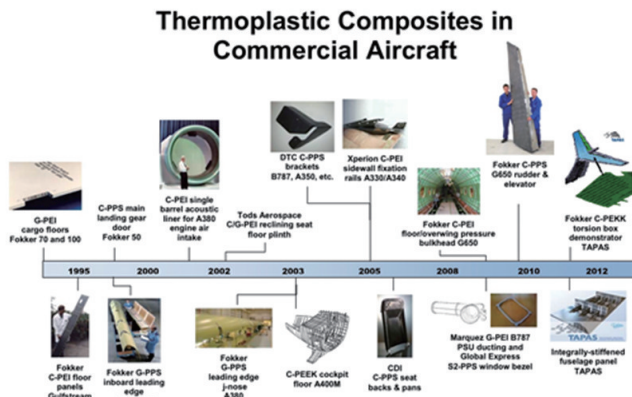


图2 热塑性复合材料在商用飞机上的应用

Fig. 2 Applications of thermoplastic composites in commercial aircraft

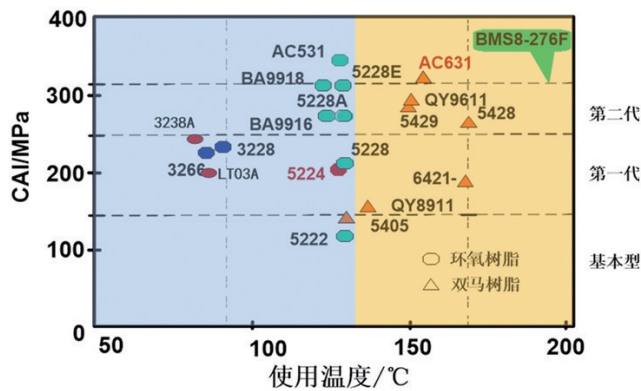


图3 国内航空高韧性树脂基复合材料发展趋势

Fig. 3 Trend of high toughness resin matrix composites for aviation in China

脂基体。以5228A为代表的热塑性树脂共混增韧高温固化环氧树脂基体发展成第二代高韧性树脂基体,其复合材料的CAI为250 MPa以上。结合国内T800级碳纤维的研制成功,航空工业复合材料技术中心研制了新一代高韧性环氧树脂基复合材料AC531,冲击后压缩强度达到了340 MPa以上,达到了第三代韧性复合材料的水平^[10]。从复合材料韧性水平来看,国内与国外的差距较小,通过国内新一代高韧性环氧树脂基复合材料AC531与国外材料的130℃耐湿热性能对比(图4),以及在固化工艺为180℃×2 h条件下,它们的冲击损伤目视可检性比较(表5),AC531/CCF800不仅抗冲击韧性与国外先进的高韧性复合材料相当,而且其耐湿热性能和目视可检性优于进口高性能复合材料。但国外高韧性复合材料技术已经得到大量的应用,而国内高韧性复合材料的应用刚刚开始,技术成熟度还比较低,在工程上的考核验证还不足。

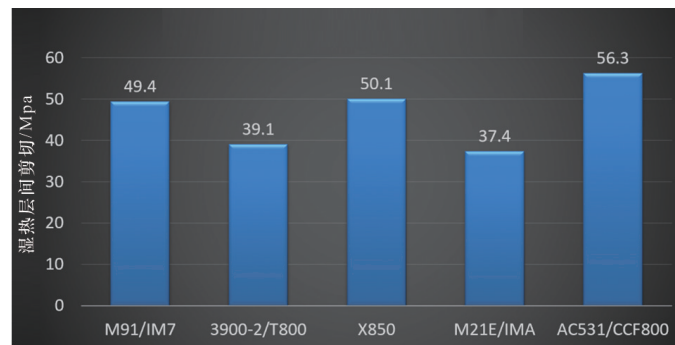


图4 AC531/CCF800高韧性复合材料与国外复合材料的湿热性能对比

Fig. 4 Comparison of wet/hot SBSS between AC531/CCF800 composites and the composites made in other countries

表5 国内典型航空高韧性环氧树脂复合材料

Table 5 Typical high toughness epoxy matrix composites for aviation in China

材料	$T_g/°C$	冲击后压缩强度/MPa	备注	对应国外牌号
AC531/CCF800	230	343	CCF800	M21EA
BA9918/T800	200	298	T800	3900-2
5228A/CCF800	220	280	CCF800	M21
5228A/CCF300	220	265	CCF300	M21
9916/CCF300	200	257	CCF300	M21
5224/CCF300	220	203	CCF300	3501-6

在型号需求牵引下,20世纪90年代初,中国开始了双马来酰亚胺树脂基复合材料的研究,逐步形成了以5405和QY8911为代表的第一代双马来酰亚胺复合材料和以5429、5428和QY9511为代表的第二代韧性双马来酰亚胺复合材料体系,在固化工艺为200℃×2 h条件下,也成功开发了第三代韧性水平的AC631高韧性双马来酰亚胺树脂基复合材料(表6)。高强中模碳纤维增强第三代高韧性树脂基复合材料(AC531环氧树脂基

表6 国内典型航空高韧性双马树脂复合材料

Table 6 Typical BMI resin matrix composites for aviation in China

材料	冲击后压缩强度(CAI)/MPa	备注	对应国外牌号
QY8911/CCF300	164	CCF300	5250-2
5405/CCF300	171	CCF300	5250-2
QY9601/CCF300	259	CCF300	5250-4
QY9611/ZT7H	276	ZT7H	5260
5429/ZT7H	281	ZT7H	5260
AC631/CCF800	323	CCF800	—

复合材料和AC631双马树脂基复合材料)不仅显著提高了复合材料的抗冲击韧性,也满足了复合材料自动铺放工艺技术要求(图5)。

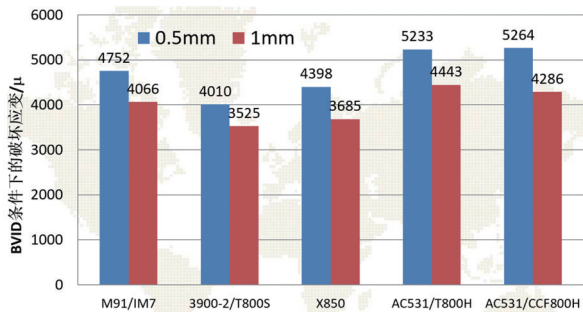


图5 AC531高韧性复合材料与国外复合材料的
目视可检性比较

Fig. 5 Comparison of BVID between AC531 composites and high toughness composites made in other countries

1.3 高韧性航空复合材料自动化工艺技术发展现状

新一代高韧性复合材料不仅要满足航空复合材料的使用性能要求,而且必须满足复合材料自动化成型工艺要求。

目前,虽然各种非热压罐工艺成型的复合材料所占的比例越来越大,但航空复合材料成型工艺依然以预浸料热压罐工艺为主,无论是自动铺带工艺和自动铺丝工艺还是隔膜成型工艺等新型自动化铺放工艺,都离不开预浸料的制备和热压罐固化成型工艺。该工艺的优点是成型的复合材料性能最好、质量稳定并适合大型复杂外形复合材料构件的成型;缺点是设备投资大、能耗高和制造成本高。经过数10年的发展,预浸料热压罐复合材料的制造过程基本实现了自动化、数字化生产。

目前,国外对于大尺寸的大型复合材料构件主要采用自动铺放(铺带和铺丝)工艺制造,对于尺寸相对较小并结构外形不规则的构件仍然采用传统手工铺层工艺制造。但是,这些手工铺层工艺已经基本实现了数字化制造,包括预浸料自动下料、激光辅助定位铺层、数字化模具设计与制造等,数字化技术的普遍应用提高了手工铺放的效率和制件的质量一致性。

由于复合材料成本的要求及航空复合材料构件的尺寸越来越大,因此对复合材料制造的自动化制造工艺提出了越来越高的要求,其中发展最成功的就是自动铺带和自动铺丝工艺^[11]。自动铺带机由美国Vought公司在20世纪70年代开始研发,用于铺放F-16战斗机的

复合材料机翼部件。随着大型运输机、轰炸机和大型民机复合材料用量的日益增加和构件尺寸的不断增大,Cincinnati Machine、Ingersoll等专业设备制造商在国防需求和经济利益的驱动下研发自动铺带设备。目前,自动铺带技术已日趋完善,生产效率达每周1000 kg,是手工铺层效率的数十倍,应用范围越来越广泛。但是,随着复合材料制件复杂程度的提高,自动铺带工艺的铺放效率急剧下降,直至无法实现预浸料自动铺带(图6)。因此,在自动铺带工艺的基础上,结合缠绕技术,发展了自动铺丝工艺技术。自动铺丝技术是针对缠绕技术的局限和自动铺带技术的不足进行改进,融合缠绕技术和自动铺带技术的优点而发展出来的一种新型复合材料自动化成型工艺^[12]。

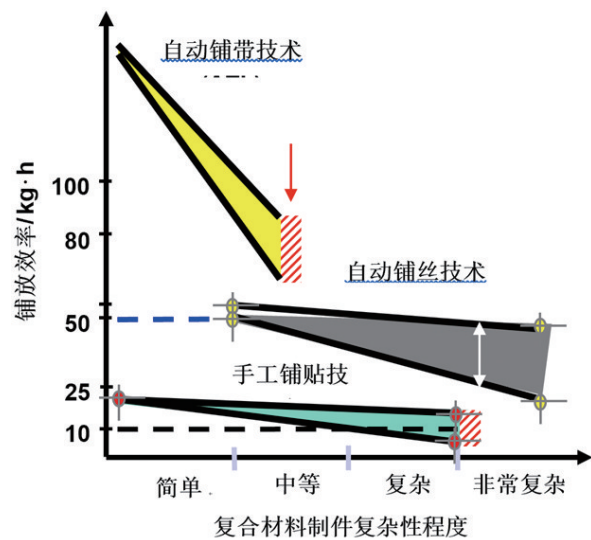


图6 复合材料制件复杂程度与铺层工艺的适应性关系

Fig. 6 Adaptability relationship between complexity of composites parts and laying process

自动铺带自动铺丝工艺技术经过几十年的不断发展,铺放设备硬件和软件持续改进,不论铺带工艺还是铺丝工艺的效率不断提高,复合材料自动铺放工艺在军机和民机上得到了不断推广应用^[13](图7)。

在航空复合材料结构中,大部分为加筋壁板结构。因此,在复合材料自动化制造工艺中,除了蒙皮采用自动铺放工艺制造外,大量的筋、肋、长桁、梁等结构外形比蒙皮更复杂、铺放更费时费工,更需要采用自动化工艺制造。

预浸料拉挤技术是在传统拉挤成型工艺的基础上发展起来的一种先进复合材料自动化制造技术^[14]。日本的JAMCO公司于1995年前后发明了预浸料拉挤工

艺技术(advanced pultrusion, ADP)。JAMCO 公司为空客 A300/310/320/330/340 系列飞机的复合材料垂直安定面提供长桁和加强筋(图 8),也为 A380 提供主承力的机身地板梁,其尺寸为 5.92 m×0.25 m。

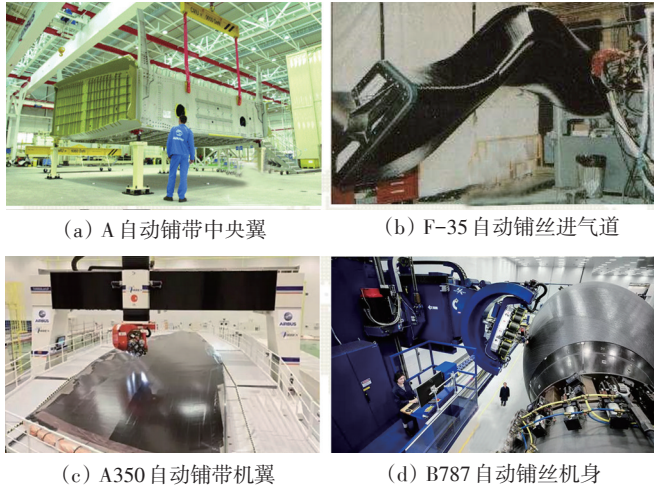


图7 自动铺带及铺丝复合材料在军机及民机上的典型应用
Fig. 7 Typical applications of automated tape laying and automated fiber placement composites on military and civil aircraft

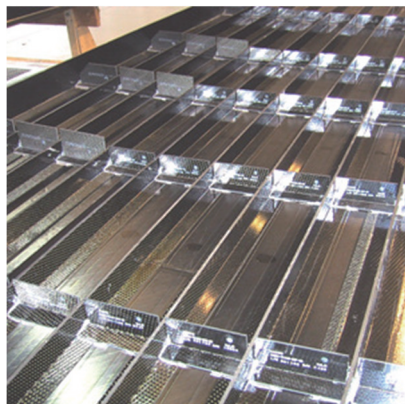


图8 ADP工艺制造的复合材料长桁和加强筋
Fig. 8 Composites stiffener manufactured by advanced pultrusion process

A400M 飞机的翼梁采用自动铺带工艺将预浸料铺放呈平板形状,然后在 Hot Drape Forming 成型机中预成型 C 型结构,再转移到翼梁的殷钢成型模具中在热压罐加热加压固化成型。这种工艺方法大大提高了翼梁制造的自动化程度,提高了翼梁制造效率,也有效降低了制造成本(图 9)。在 A350 飞机采用 ASFM(automated stiffener forming machine)工艺快速成型机身复合材料纵向筋、机翼前梁(图 10)和机身框,其生产效率可达到手工铺贴的 10 倍。

总体来说,经过 40 余年的发展,国外高性能航空复



图9 Hot Drape Forming工艺成型的翼梁
Fig. 9 Composites wing spar manufactured by Hot Drape Forming



图10 ASFM工艺成型的 A350 复合材料机翼前梁
Fig. 10 Composites wing front spar of A350 manufactured by ASFM

合材料的成型工艺也在不断发展,复合材料发展初始阶段的主要成型工艺已经完全淘汰,预浸料复合材料的手工铺层工艺也大幅度减少,目前仅占预浸料复合材料的 30%~40%。复合材料自动化制造工艺技术日益成熟并得到广泛应用,复合材料自动化工艺已经占据了复合材料成型工艺的 50% 以上,未来 5 年内可能会进一步提高到 70% 以上(图 11)^[15]。

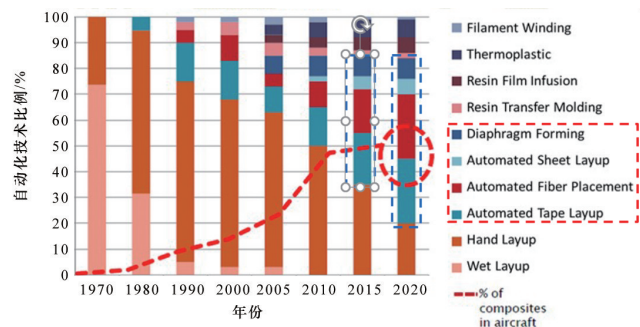


图11 国外航空复合材料成型工艺分布比例
Fig. 11 Distribution ratio of manufacturing processes of advanced composites structures abroad

目前,中国在热压罐复合材料成型工艺技术方面已经比较成熟,各研究机构和飞机制造厂先后购买了数字化软件和自动下料设备,目前各主要研究机构和

制造厂基本实现了自动化下料和激光投影辅助人工铺层,大大提高了先进复合材料的制造效率和产品质量。

21世纪初开始,国内航空工业复合材料技术中心(原北京航空材料研究院和航空制造工程研究所复合材料专业)与南京航空航天大学、北京航空制造工程研究所、西安交通大学等合作,密切跟踪国际自动化制造的进展,通过自主研发结合引进消化吸收和集成创新,完成了自动铺带和自动铺丝设备从原理样机到工程样机的研制(图12)^[16]。2010年后,哈尔滨飞机制造有限公司、成都飞机制造有限公司、沈阳飞机制造有限公司和西安飞机制造有限公司先后从国外进口了自动铺带机。2015年后国内从事民用飞机研制生产的企业也先后购买了自动丝束铺放机。自动铺带和铺丝工艺技术目前在国内航空装备中实现装机飞行考核和小批量生产,而且在大型民机机翼机身结构实现了工艺验证(图13),但是复合材料自动化制造工艺在航空复合材料中的应用不足5%,远远落后于发达国家。

2 低成本液体成型树脂基复合材料技术现状

随着航空先进复合材料的广泛应用,航空工业对复合材料的综合成本提出更高的要求。因此,除了预浸料/热压罐工艺制造复合材料外,自20世纪90年代以来,低成本液体成型复合材料在航空结构中也得到深入研究,形成了系统的液态成型复合材料技术体



图12 国产桥式自动铺带机和铺丝机及机械臂式自动铺丝机
Fig. 12 Domestic bridge type ATL machine, AFP machine and robotic AFP machine

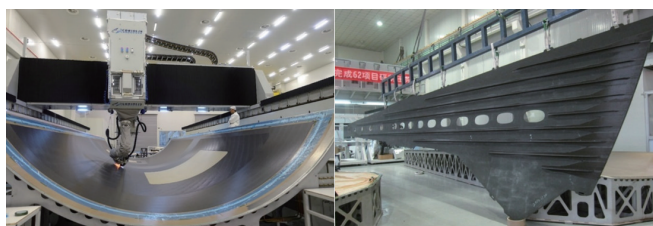


图13 大型民机机身及机翼结构的自动铺丝和铺带工艺验证
Fig. 13 Fuselage by AFP and wing structure by ATL of large civil aircraft

系^[17-18]。国外液态成型高性能树脂研制单位主要为美国的Cytec公司、Hexcel公司和欧洲的Tencate公司,树脂体系主要为环氧树脂,也有一些双马树脂、氰酸酯树脂和聚酰亚胺树脂等(表7),并在航空结构中得到广泛应用。如开发比较早的RTM树脂是3M公司的PR500树脂已经应用于F22和F35四代战斗机,Hexcel公司的RTM6树脂体系已经应用于B787和A380等大型飞机。

表7 国外主要液体成型环氧树脂体系

Table 7 Main epoxy resin system for liquid composites molding

公司	牌号	注胶温度/°C	工艺时间	固化工艺	玻璃化转变温度/°C	冲击后压缩强度/MPa
Cytec	CYCOM890	~85	≥20 h	180°C/2 h	210	160
	EP2400	~80	≥10 h	180°C/2 h	179	217
	CYCOM 823	~30	≥10 h	120°C/2 h	135	—
	CYCOM 977-20RTM	~80	—	180°C/2 h	218	227
	PR500	~110	2~3 h	180°C/2 h	200	180
	PR520	~160	~40 min	180°C/2 h	170	290
	RTM651	110~120	6~8 h	230°C/4 h	285	—
Hexcel	RTM6	~80	≥10 h	180°C/2 h	210	150
	RTM230	~150	~40 min	180°C/2 h	159	280
	5250-4RTM	121~149	2~6 h	230°C/5 h	271	210
Tencate	RS-50	~100	—	—	203	—
	PETI-330	280	2~3 h	350°C/4 h	330	—
	PETI-375	280	2 h	370°C/3 h	375	—

近几年来,以Hexcel和Cytec公司为代表的高性能复合材料公司研发基于干纤维铺放的液体成型(VARI)复合材料及其成型工艺,实现了VARI成型复合材料预成型体的自动化成型,而且大大提高了液体成型复合材料的抗冲击损伤性能,达到了预浸料复合材料的韧性水平^[9](图14、图15),自动铺放VARI成型复合材料在俄罗斯大型民机MS-21的机翼上得到应用。

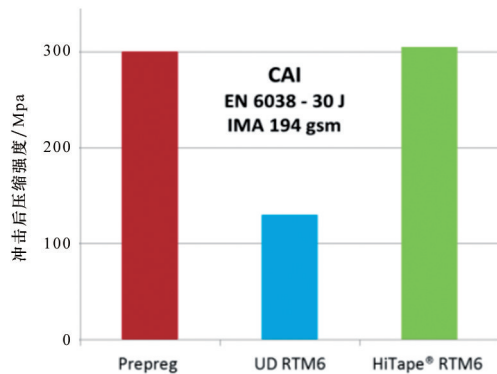


图14 干纤维自动铺放VARI复合材料冲击后压缩强度对比
Fig. 14 Comparison of CAI of VARI composites by automatic dry-fiber placement

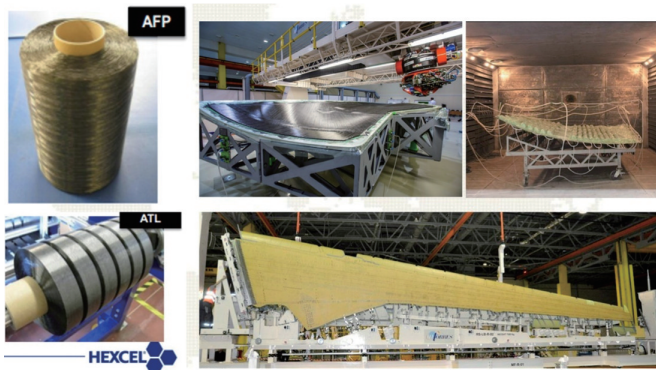


图15 干纤维自动铺放的自动化液体成型复合材料及其成型工艺

Fig. 15 Automatic dry-fiber placement preform technology and its application in MS-21 plane

近年来中国也开发了系列工艺性和力学及耐热性能优良的液态成型树脂体系(表8),耐温涵盖了从60~350℃的温度范围,这些液态成型材料体系突破了低黏度化等技术难题,并研发了与各树脂体系匹配的定型剂材料,建立了相应的材料和工艺标准,在多个型号中实现了工程应用(图16),扩大了碳纤维复合材料的应用范围。

表8 国内航空复合材料液体成型复合材料体系

Table 8 LCM composites system for aviation in China

复合材料类别	材料牌号	$T_g/^\circ\text{C}$	注射温度/ $^\circ\text{C}$
中温环氧树脂	3266RTM/CCF300	131	40~50
	3228RTM/CCF300	145	40~50
高温环氧树脂	5284RTM/CCF300	220	60~80
	AC520/CCF800	210	60~80
双马树脂	6421RTM/CCF300	279	110~120
	QY8911-IV/ZT7H	256	110~120
聚酰亚胺树脂	AC729RTM/CCF300	432	275~285



图16 中国液体成型航空复合材料在航空的典型应用

Fig. 16 Typical aviation applications of LCM composites in China

3 耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料技术现状

聚酰亚胺树脂及其复合材料在高温下具有优异的综合性能,可以在280~450℃的温度范围内长期使用,在航空发动机和高温飞机结构中广泛应用。热固性聚酰亚胺树脂按封端剂的不同可分为PMR型、PETI型以及氨基封端的聚酰亚胺等(表9)。

表9 国外聚酰亚胺复合材料树脂基体性能

Table 9 Polyimide resin matrix and its basic properties abroad

聚酰亚胺树脂	$T_g/^\circ\text{C}$	长期使用温度/ $^\circ\text{C}$	成型工艺
PMR-15	348	315	
PMR-II-50	370	350~371	
AFR-700B	400	371	模压或热压罐
RP-46	410	371	
HFPE-50	382	350~371	
AFRPE-4	445	400	
P ² SI900HT	489	450	
PETI330	378	330	液体成型
PETI375	405	375	

PMR-15 是美国国家航空航天局 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 开发的第一个应用于航空发动机的高温树脂,也是目前应用最广泛的聚酰亚胺树脂,其使用温度为 288~316°C。PMR-15 型复合材料已在 F-119 等发动机中使用^[20]。

为了进一步提高 PMR 型聚酰亚胺复合材料的耐热性,美国的研究人员开发了耐温等级更高(315~370°C)的第二代 PMR 型聚酰亚胺树脂(如 PMR-II, V-CAP 和 AFR-700 等)、耐温 370~426°C 的第三代聚酰亚胺树脂 (AFRPE-4, RP-46, DMBZ-15 等)及耐温 426~500°C 的第四代聚酰亚胺树脂 (P2SI900HT)^[21-22]。

为了降低聚酰亚胺复合材料的制造成本,克服

表 10 国内航空聚酰亚胺树脂基复合材料体系

Table 10 Polyimide resin matrix composites for aviation in China and its basic properties

复合材料代次	材料牌号	$T_g/^\circ\text{C}$	热分解温度/ $^\circ\text{C}$	最高服役温度/ $^\circ\text{C}$
第一代	BMP316/T300	330	490	280~315
	LP-15/T300	316	501	
第二代	BMP350/T300	399	506	350
	AC721/CCF300	435	543	350
第三代	HT400/CCF300	455	556	400
	BMP420/CCF300	464	543	420
第四代	HT500/CCF800	≥ 600	≥ 600	500

4 航空碳纤维复合材料未来发展趋势与建议

航空碳纤维复合材料的高性能化、低成本化、结构功能一体化、智能化和制造工艺自动化是航空碳纤维复合材料发展的长期主要议题,但是作为航空碳纤维结构复合材料,未来主要关注 4 个方面的趋势。

4.1 补齐力学性能短板,提高航空复合材料应用效率

随着碳纤维技术的进步,高强中模型碳纤维的力学性能比高强型碳纤维大幅度提高,其拉伸强度提高了 65% 左右,拉伸模量提高了 30% 左右,其复合材料的拉伸强度也提高了 65% 左右,但是其单向复合材料压缩强度仅从 1300 MPa 提高到 1450 MPa 左右(仅提高了 10% 左右)。T300 级碳纤维复合材料的压缩强度与拉伸强度的比值(压拉比)约 0.8,而 T800 级碳纤维复合材料的压拉仅 0.5 左右,高强中模碳纤维复合材料的压缩强度和拉伸强度严重不平衡,压缩相关的力学性能(包

括单向压缩强度、冲击后压缩强度、开孔压缩强度等)成为高强中模碳纤维复合材料的性能短板,大大制约了高强中模碳纤维复合材料的高效应用。因此,提高下一代碳纤维复合材料的压缩相关力学性能,解决复合材料压拉严重不平衡问题,是航空碳纤维复合材料发展的主要趋势之一(图 18)。

中国在耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料研究起步于 20 世纪 90 年代,聚酰亚胺航空复合材料已基本形成涵盖第一、二、三代的聚酰亚胺复合材料体系,第四代聚酰亚胺树脂基体合成技术已经突破(表 10)。目前已有多个牌号的树脂在国产发动机结构和飞机结构上开展应用研究,并且第一代聚酰亚胺树脂基复合材料已经实现小批量应用或批量应用(图 17)。



图 17 国内碳纤维聚酰亚胺复合材料在航空结构的典型应用

Fig. 17 Typical application of Polyimide resin matrix composites for aviation

括单向压缩强度、冲击后压缩强度、开孔压缩强度等)成为高强中模碳纤维复合材料的性能短板,大大制约了高强中模碳纤维复合材料的高效应用。因此,提高下一代碳纤维复合材料的压缩相关力学性能,解决复合材料压拉严重不平衡问题,是航空碳纤维复合材料发展的主要趋势之一(图 18)。

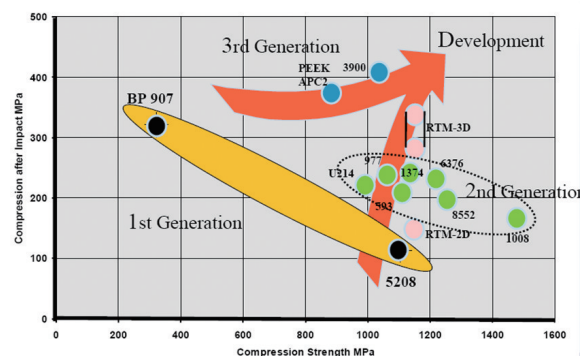


图 18 下一代碳纤维复合材料性能发展趋势

Fig. 18 Development trends of next generation carbon fiber composites

解决下一代碳纤维复合材料压拉平衡问题的主要技术途径,一是从增强碳纤维入手,在保持或提高碳纤维强度和模量的基础上,提高纤维直径,从而提升碳纤维自身的抗压缩能力;二是采用树脂基体分子结构设计与合成等化学手段和树脂基体纳米改性等物理方法,提高树脂基体的模量、强度和冲击韧性。

4.2 提高碳纤维树脂基复合材料的耐热性能,扩大其应用范围

目前,高温环氧树脂基复合材料和双马来酰亚胺树脂基复合材料已经成熟,其使用温度基本覆盖了230℃以下的温度范围,从耐温维度已经完全覆盖铝合金的使用范围。230~600℃范围内,315℃以下的以聚酰亚胺树脂基复合材料为代表的高温复合材料技术已经基本成熟,315~400℃的高温复合材料正在开展应用验证或试用,未来将结合材料基因组技术,融合有机及无机化学结构的工艺及性能特点,研究开发耐500℃,甚至600℃高温树脂基复合材料,以覆盖钛合金材料的使用温度范围,扩大树脂基复合材料的应用范围,进一步减轻航空装备的结构重量。

4.3 提高材料/制造/设计一体化水平,普及航空复合材料自动化制造工艺技术

目前,国外航空高性能复合材料的自动化制造工艺覆盖达到了50%~60%,到2020年将可能达到70%以上,但中国航空复合材料的自动化制造基本还处于起步阶段,正在开展大量的工程应用验证,仅有少量部件实现了工程应用,自动化工艺尚不足全部复合材料成型工艺的5%。

因此,中国急需结合航空复合材料工程需求,结合材料/结构设计/制造工艺/自动化设备硬件与软件的综合技术研发,提高材料/设计/制造一体化水平,提高复合材料自动化制造工艺技术,提高航空复合材料的制造效率和结构的质量一致性。在重视热压罐成型蒙皮类零件成型自动化工艺的同时,尤其不能忽略的是,加筋壁板结构中数量多而零碎、耗时、费工的筋/肋/梁等零件的自动化制造技术研究,并拓展复合材料液体成型工艺的自动化技术、高温聚酰亚胺复合材料的自动化工艺技术、复合材料结构柔性自动化装配技术和高效自动化检测技术等。

4.4 降低航空复合材料综合制造成本,实现复合材料成本与用量的良性循环

高性能复合材料的低成本化是复合材料领域的长

期研究主题之一,降低复合材料直接成本主要从原材料、固化周期、成型工艺等方面入手。但是复合材料直接成本仅仅是其全寿命成本的一部分,航空复合材料全寿命成本包括设计研发成本、制造成本、销售成本、使用成本、维护维修成本、回收成本等,其中制造成本主要包括材料成本、人工成本、模具成本、固定资产成本、管理成本等(图19)。根据国外对于热压罐复合材料的成本分析,对年产量100~300件的复合材料结构综合制造成本约2000美元/kg(1.3万~1.4万元人民币/kg),而年产量提高到1000件以上,复合材料结构的综合制造成本将降低到1000美元/kg(0.65万~0.7万元人民币/kg)^[24]。

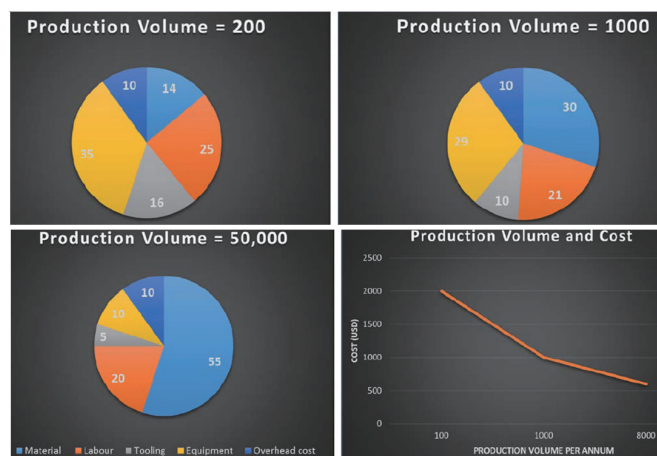


图19 航空复合材料综合制造成本随产量变化的关系

Fig. 19 Relationship between the comprehensive manufacturing cost of aeronautical composites and the production volume

因此,在优化工艺技术、完善设计要求的基础上,扩大复合材料用量是降低复合材料综合制造成本的最有效的方法之一。

5 结论

国外发达国家的高性能航空碳纤维增强树脂基复合材料体系日趋完善,在军民航空装备上实现了广泛应用,复合材料制造工艺技术的自动化程度不断提高。国内航空碳纤维树脂基复合材料技术体系基本建立,与国外复合材料性能的差距日渐缩小,但国内航空碳纤维树脂基复合材料在技术成熟度、制造工艺的自动化程度、应用水平和综合制造成本等方面与发达国家尚有不小的差距。

参考文献(References)

- [1] 杜善义. 复合材料创新驱动产业发展[J]. 科技导报, 2016, 34(8): 1.
Du Shanyi. Innovation drives the development of composites industry[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(8): 1.
- [2] 陈祥宝, 张宝艳, 邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 2-12.
Chen Xiangbao, Zhang Baoyan, Xing Liying. Application and development of advanced Polymer matrix composites[J]. Materials China, 2009, 28(6): 2-12.
- [3] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[C]// 2006 复合材料技术与应用可持续发展工程科技论坛. 北京: 中国复合材料学会. 2006: 1-12.
Du Shanyi. Advanced composite materials for aerospace[C]// "Composites technology and application sustainable development" Engineering Technology forum in 2006. Beijing: China Composites Society. 2006: 1-12.
- [4] 邢丽英, 包建文, 礼嵩明, 等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1327-1338.
Xing Liying, Bao Jianwen, Li Songming, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1327-1338.
- [5] 益小苏, 张明, 安学锋, 等. 先进航空树脂基复合材料研究与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 72-76.
Yi Xiaosu, Zhang ming, An xuefeng, et al. Development and application of advanced aeronautical polymer matrix composites [J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10): 72-76.
- [6] 益小苏, 许亚洪, 程群峰, 等. 航空树脂基复合材料的高韧性化研究进展[J]. 科技导报, 2008, 26(6): 84-92.
Yi Xiaosu, Xu Yahong, Cheng Qunfeng, et al. Development of studies on polymer matrix aircraft composite materials highly toughened[J]. Science & Technology Review, 2008, 26(6): 84-92.
- [7] Aircraft. Solvay Composite Materials (USA)[EB/OL]. [2018-09-25]. http://www.airframer.com/direct_detail.html?company=111088.
- [8] Composites Word. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles[EB/OL]. [2018-09-25]. <https://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-ii-bmis-ces-benzoxazines-and-phthalonitriles>.
- [9] Composites Word. Lockheed Martin extends Cytec contract for F-35 prepreg[EB/OL]. [2018-09-25]. <https://www.composites-world.com/news/lockheed-martin-extends-cytec-contract-for-f-35-prepreg>.
- [10] 李斌太, 邢丽英, 包建文, 等. 先进复合材料国防科技重点实验室的航空树脂基复合材料研发进展[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 92-100.
Li Bintai, Xing Liying, Bao Jianwen, et al. Research and development progress of national key laboratory of advanced composites on advanced aeronautical resin matrix composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 92-100.
- [11] 肖军, 李勇, 文立伟, 等. 树脂基复合材料自动铺放技术进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 28-32.
Xiao Jun, Li Yong, Wen Liwei, et al. Progress in automated placement technology of polymer composites[J]. Materials China, 2009, 28(6): 28-32.
- [12] 邢丽英. 先进树脂基复合材料自动化制造技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2014.
Xing Liying. Automatic manufacturing technology for Advanced resin matrix composites[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2014.
- [13] Mtorres Company. Automated composites manufacturing review. society of manufacturing engineers[Z]. Beijing, 2012-10-23
- [14] 宋伟. 复合材料构件先进拉挤工艺研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.
Song Wei. Research on advanced pultrusion process for composite components[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [15] Sujit D, Josh W, Devin W, et al. Schexnayder. Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis[R]. Colorado Prefecture: Oak Ridge National Laboratory, 2016.
- [16] 周晓芹, 曹正华. 复合材料自动铺放技术的发展及应用[J]. 航空制造技术, 2009(增刊1): 1-3.
Zhou Xiaoqin, Cao Zhenghua. Development and application of automated placement technology for composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2009(suppl1): 1-3.
- [17] Rudd C D. Liquid Molding Technologies[M]. New Delhi: Woodhead Publishing Ltd, 1997.
- [18] 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.
Bao Jianwen. High efficiency and low cost composite materials and their manufacturing technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2012.
- [19] Jean-marc B, Jacques D, Jean-benoit T. Veiled Tape with Improved Resistance to Delamination. United States, 201600522-29[P]. 2016-02-25.
- [20] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
Chen Xiangbao. High performance resin matrix[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [21] Krishnamachari P, Jian Z L, Sankar J, et al. Characterization of fourth-generation high-temperature discontinuous fiber molding compounds[J]. International Journal of Polymer Analysis & Characterization 2009, 14: 588-599.
- [22] 包建文, 陈祥宝. 发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料

- 的研究进展[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 1-13.
- Bao Jianwen, Chen Xiangbao. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 1-13.
- [23] Connell J W, Hergenrother P M, Criss J M. High temperature transfer molding resins: Composite properties of PETI-330 [C]. Proceedings of the 48th International SAMPE Symposium and Exhibition, Long Beach, CA, 2003: 1076-1701.
- [24] Shama R N, Simha T G A, Rao K P, et al. Carbon composites are becoming competitive and cost effective[R/OL]. [2018-09-25]. <http://www.repairerdrivennews.com/wp-content/uploads/2015/03/3-Ravi-Kumar-Infosys.pdf>.

Current status and trends of aeronautical resin matrix composites reinforced by carbon fiber

BAO Jianwen^{1,2}, JIANG Shicai¹, ZHANG Daijun^{1,2}

1. Advanced Composites Center, Aviation Industry Corporation of China, Beijing 100103, China
2. National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing 100095, China

Abstract The current state of materials, manufacturing and application of the high toughness resin matrix composites, the LCM resin matrix composites and the polyimide resin matrix composites for aviation in China and in other countries are reviewed. Based on the current state of the aviation resin matrix composites in China and in the world, the future development trends of aviation carbon fiber reinforced resin matrix composites are analyzed.

Keywords carbon fiber reinforced resin matrix composites; high toughness resin matrix composites; liquid composites molding (LCM); polyimide matrix composites ●



(责任编辑 卫夏雯)