

RTM 工艺中气泡形成及消除研究*

张彦飞¹ 刘亚青¹ 陈晓勇¹ 杜瑞奎¹ 陈淳²

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原, 030051; 2. 北京玻璃钢研究设计院, 北京, 102101)

摘要:总结了关于 RTM(树脂压铸)工艺中气泡缺陷的文献报道,对 RTM 中气泡缺陷的形成机理、影响因素及各研究者提出的消泡方法、理论和模型进行了概述,同时对 RTM 工艺中气泡缺陷的研究现状给予充分关注,并对 RTM 缺陷研究的未来方向进行了展望。

关键词: 树脂压铸 气泡 形成 消除

Research of Void Formation and Elimination in RTM Processing

Zhang Yanfei¹ Liu Yaqing¹ Chen Xiaoyong¹ Du Ruikui¹ Chen Chun²

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi, 030051; 2. Beijing FRP Research & Design Institute of China, Beijing, 102101)

Abstract: The literatures concerning void formation during resin transfer molding process were collected and reviewed. The mechanism of void generating, the influencing factors and the methods, theories and models of void elimination were summarized. The research actuality and development tendency were also discussed.

Key words: resin transfer moulding; void; formation; elimination

RTM(树脂压铸)工艺是复合材料成型中一种重要的成型技术。RTM 成型工艺的飞速发展始于 1985 年,其成型工艺和理论的研究也于 20 世纪 90 年代达到高潮。RTM 工艺是一种闭模成型技术,通过将树脂注入预先铺有预成型体的闭合模具中即时成型制品,具有成型周期短、对环境污染危害少、设备和劳动成本低、能成型复杂和大型制件的优点。尽管 RTM 具有诸多优点,但其仍有一些缺陷限制了它的应用和推广,比如表面质量差、起皱、漏胶、气泡、干斑、裂纹和结构变形等,其中气泡是危害最大的缺陷之一,在 RTM 工艺中气泡问题尤为严重且难以克服。气泡的存在引起纤维浸润性降低,粘接性变差,使得复合材料构件强度不一致及表面质量低劣,气泡的存在还会降低复合材料的耐久性和耐疲劳性能。制品中含有 1% 的气泡,复合材料层间剪切强度下降 7%,并且气泡是湿气渗入的通道,将因为氧化作用而导致树脂的降解、降低纤维-树脂的结合性能^[1]。从而使制件承重、尺寸

稳定、使用寿命等基本性能严重丧失,由此可见,气泡缺陷对 RTM 成型危害之大。

1 气泡形成机理

树脂注入模具浸润增强材料为整个 RTM 成型工艺的关键,气泡在这个过程中产生、迁移、积聚或者消除,它的形成主要在于充模过程中树脂流动的复杂性,故研究气泡形成机理就从树脂的充模流动研究开始。

1989 年 Molnar J. A. 等研究了树脂胶液在极小范围内的流动情况,使用显微镜拍摄了高、低流速下树脂流经单向纤维织物时的照片,发现了纤维丝间和纤维束间的树脂流动速度差异这

收稿日期:2006-02-24;修改稿收到日期:2006-08-10。

作者简介:张彦飞,1974 年生,男,助教,硕士,主要从事复合材料成型工艺的教学和研究工作。

* 该课题属民口配套“十五”重点项目(编号:MKPT-2004-252D)。

一 RTM 成型气泡缺陷形成的关键^[2]。1991 年 Peterson R. C. 等通过模拟 RTM 成型工艺(将树脂注入一支玻璃管中,纤维沿着玻璃管轴向分布)提出了毛细作用数这个重要概念:

$$C_a = \frac{\eta v}{\gamma} \quad (1)$$

式中, C_a 为毛细作用数, η 为液体表面粘度; v 为液体表面流动速度, γ 为液体表面自由能。

通过这个概念 Peterson R. C. 等很好地解释了 Molnar J. A. 的实验现象。对同一种树脂,粘度和表面自由能不变,低流速时,毛细作用数小,从而纤维束内微孔流动通道中毛细作用压力大于流体的粘滞力,流体在纤维束内微孔流动通道中的流动将大于纤维束间的流动,如果流速提高则毛细作用数提高,从而出现同低流速相反结果。

毛细作用数反映了液体表面粘度、液体表面流动速度和液体表面自由能的参数,从而很好地反映了树脂在增强材料中的流动,成为充模过程中树脂流动模式的判断标准和判定在某种加工条件下树脂胶液气泡是否会产生的判断标准。1993 年 Mahale Anant D. 等应用等折射率技术观察未编织玻璃纤维丝网状物中气泡的形成,结果表明在临界毛细作用数 2.5×10^{-3} 以上,没有气泡形成,而在低于这个临界值时,气泡随毛细作用数减少有规律地增加^[3]。李柏松应用毛细作用数作为划分 RTM 充模过程中流动模式的依据^[4],认为当气泡数较小时,气泡在纤维单丝间隙内产生,而气泡数大时,在纤维束间隙内产生,但是在横向纤维束内,则不管毛细作用数大小如何,均有气泡产生。

Chen Yungtin 利用等折射率技术,使用增强显微镜和高倍照相机,跟踪树脂胶液流动前沿,发现了 RTM 工艺中 2 种气泡形式:纤维束内的圆柱形微气泡和纤维束间的球形大气泡。并通过图像分析技术描述了裹入的气泡量和气泡形成的 3 步机理^[5]。由于增强材料各个方向渗透系数差异,胶液流动开始阶段交叉流动,产生流动前沿超前一滞后现象,不同的流动前沿相向流动时,封锁空气通道,然后树脂胶液纤维束内毛细渗透,开始围裹空气成为气泡,最后气泡迁移和汇集。他们对 RTM 气泡形式的归纳和形成机理的推断一直被后来的研究证实和重现。

研究者也开始了对气泡的形成机理的模型化研究,这些模型均能解释一定的实验事实,如 Parnas 等建立了垂直于纤维束流动过程中气泡形成的一位模型,这个模型很好的验证了 Molnar J. A. 的观察^[6]。同时提出了纤维束结构对气泡形成的影响,预测出纤维束间流动快于纤维束中时会产生微气泡,该结果被后来的研究者证实;Binetruy C 和 Kang M K 等对平行和垂直于纤维束的流动进行了理论分析,分别建立了模型来描述和预测气泡的形成^[7];Lee L. James 建立了树脂基体在多孔介质中流动模型以解释气泡形成机理^[8]。同时也进行了气泡形成机理的可视化研究。

随着计算机技术的日新月异和处理能力的空前强大,目前对气泡形成机理的研究多集中在数值模拟。邵雪明采用有限元-控制体积方法对纺织复合材料预制件多层机织布内树脂的扩散及气泡形成的过程进行了数值模拟,理论分析和数值模拟的结果相符合;冯武以多层格子布为对象通过数值模拟了气泡形成原理并研究了横向纤维束和纤维束间通道宽度对比气泡尺寸的影响^[9,10]。

2 气泡的消除方法

每一种缺陷的克服和消除均离不开诱因的查实,RTM 中气泡的消除也如此。要克服气泡缺陷,必须找到气泡的诱因后制定针对性的消泡方法。研究者们一致认为气泡的影响因素很多,如注射压力、模腔温度、固化过程压力、树脂性能(粘度、表面张力)、增强材料特性(纤维类型与取向、表面处理等)以及树脂/纤维的接触角等。消泡方法总结起来集中在以下几个方面:

(1) 选择合适的树脂胶液、增强材料和固化剂;RTM 专用树脂应该满足“一长”、“一快”、“两高”、“四低”条件。“一长”指树脂胶凝时间长;“一快”指树脂的固化时间快(固化时间指树脂从胶凝到达到最高放热峰的时间);“两高”指树脂具有高消泡性和高浸润性;“四低”指树脂的粘度低,可挥发份低,固化收缩率和放热峰值低。李彩球认为合适的树脂粘度是 25 ℃ 时为 0.5~1.5 Pa·s。

(2) 选用合适的加工条件;从气泡的形成

机理和压力、注模速度对气泡的影响可以考虑选用变压注射和注模速度,因为尽管高压高速有利于气泡排除,但是不利于增强材料的浸润和造成预成型体变形,甚至造成裹入的空气溶入树脂胶液中,而低压低速尽管保证浸润良好,但不利于气泡排除,所以应该先低速注入一定时间再高速注入,此时,高速注入不大会影响模腔内压力变动和预成型体结构,并且排除了气泡^[9]。

(3) 真空辅助成型: Hayward J. S. 等发现真空辅助成型消泡得到制品的空隙率低,剪切和弯曲强度增加^[11]。对制品进行图像分析发现空隙率有明显的降低,在真空辅助下空隙率 0.15%,而没有真空辅助的空隙率为 1.0%,此外 Lundstrom T. S. 对真空辅助成型消泡也进行了深入的研究^[12]。可见采用真空辅助 RTM 成型,使模腔中空气被大大的抽出,既减少了气泡含量,又增加了树脂和增强材料间的浸润,提高了制件性能。

(4) 振动辅助成型: Baig B. S. 和 Gibson R. F. 最近研究了一种新方法,即利用在音频范围内的机械振动模具,可以降低树脂的有效粘度,从而缩短充模时间。Song F. 和 Ayorinde E. O. 等还进一步推测,振动除了剪切稀释的作用外,还有利于树脂中的气体迁移,从而降低其气泡缺陷的几率。秦伟等人则发明了利用超声波排气法,即在成型模具上添加一超声波振盒,利用超声波空化效应和声流作用排除胶液中的多余的气泡^[13]。这种方法不仅可以有效地排除气泡、降低制品的空隙率,还可以提高浸润速率、界面脱粘时力值、制品的剪切强度等,而且效果明显。

3 结语

可以说,研究者已经基本上掌握了 RTM 中气泡缺陷问题,对 RTM 中气泡缺陷的产生、影响和控制因素以及同树脂流动的关系均被全方位研究,提出了相应的消泡方法,并得到了实验和应用的检验,这些研究成果将对生产实践产生重大的作用。

随着计算机技术的发展,计算机将越来越多地进入 RTM 气泡缺陷的研究,RTM 气泡缺陷的研究也越来越趋向于数值模拟和仿真研究,并且数值模拟将从一维、二维模拟向多维发展,由静态向动态发展,由部分模拟走向全程模拟;而理论模型也将由单一参数、理想状态向更复杂的多参数、更接近实际、更逼近真实的方向发展。

参 考 文 献

- 1 Rowychowdhury S. Void formation and growth in thermo-plastic processing. *Composites Materials Technology*, 1992, (3):75~77
- 2 Molnar J A, Trevino L, Lee L J. Liquid flow in molds with prelocated fiber mats. *Polymer Composites*, 1989, 10(6): 414~423
- 3 Mahale A D, Prud'homme R K, Rebenfeld L. Characterization of voids formed during liquid impregnation of non-woven multi-filament glass networks as related to composites processing. *Composites Manufacturing*, 1993, 4(4):199~207
- 4 李柏松,王宇光,王继辉等. RTM 冲模过程中的流动行为分析. *云南大学学报*, 2002, 24(1A):286~289
- 5 Chen Y T, Davis H T, Macosko C W. Wetting of fiber mats for composites manufacturing. *AIChE Journal*, 1995, 41(10):2261~2281
- 6 Parnas R S, Phelan F R. The effect of heterogeneous porous media on mold filling in resin transfer molding. *SAMPE Quarterly*, 1991, (1):53~60
- 7 Kang M K, Lee W I, Hahn H T. Formation of microvoids during resin transfer molding process. *Composites Science and Technology*, 2000, 60:2427~2434
- 8 Patel N, Lee L James. The effects of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding. *Polymer Composites*, 1995, 16(5):386~399
- 9 邵雪明. 纺织复合材料预制品多层机织布内气泡形成机理. *复合材料学报*, 2003, 20(3):57~63
- 10 冯武,王继辉,孟志华等. RTM 充模过程的气泡形成研究. *武汉理工大学学报*, 2004, 26(11):5~7
- 11 Hayward J S, Harris B. Effect of process variables on the quality of RTM mouldings. *SAMPE Journal*, 1990, 26(3): 39~46
- 12 Lundstrom T S, Gebart B R. Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding. *Polymer Composites*, 1994, 15:25
- 13 秦伟,吴晓宏,张志谦等. 超声波处理树脂传递模塑方法及所用的装置. 中国, CN 1513663A. 2004