

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.012

树脂基复合材料固化过程固化度场和 温度场的均匀性优化^{*}

王俊敏, 郑志镇, 陈荣创, 李建军

(华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 针对热固性树脂基复合材料的加热固化过程, 提出一种以提高固化度场均匀性为优化目标的固化加热曲线优化方法。该方法通过在固化加热曲线中合理安排升温 and 保温过程, 提高固化度的均匀性。首先, 通过有限元模拟, 获得制件的固化度场和温度场, 确定其不同时刻固化速度最大差值, 再进一步计算出固化速度最大差值的一阶微分。通过比较固化速度最大差值及其一阶微分的极小值时刻制品的固化特性, 确定升温 and 保温的时间。模拟结果表明, 优化前后的固化度最大差值从 9.8% 降低到 4.9%, 温度最大差值从 18.2℃ 降低到 7.3℃, 制品的固化度场和温度场均匀性有较大改善。

关键词: 树脂基复合材料; 热固化; 固化度场; 温度场; 均匀性; 优化

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0055-07

Curing Degree Field and Temperature Field Uniformity Optimization During Curing Process of Resin Matrix Composites

Wang Junmin, Zheng Zhizhen, Chen Rongchuang, Li Jianjun

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract : A method of heating temperature curve optimizing was proposed for improving the uniformity of curing degree field of resin matrix composite part during process. This method through reasonable arrangement of heating and heat preservation process in heating temperature curve, increasing curing uniformity. Firstly, the temperature field and curing degree field were simulated by simulation method, then the maximum difference of curing rate at different times were determined and the first order differential equation of maximum difference of curing rate was calculated. The time of heating and heat preservation were established by comparing characteristics of curing of the part at the time maximum difference in the curing degree field and its first order differential equation respectively reached their local minimum. The simulation show that the maximum difference of curing degree reduces from 9.8% to 4.9% and the maximum difference of temperature reduces from 18.2℃ to 7.3℃ before and after optimization, which prove the method can significantly improve the uniformity of the curing degree field and temperature field.

Keywords : resin matrix composite ; thermal cure ; curing degree field ; temperature field ; uniformity ; optimizing

热固化成型是树脂基复合材料成型的重要方法之一。在树脂基复合材料固化过程中, 制品的温度场受到外部加热和其内部固化反应放热的影响。由于复合材料具有较低的热传导系数, 且制品具有一定厚度和结构, 使得加热不均匀。内部固化放热不能及时扩散, 产生不均匀的温度场和固化度场。固化度场和温度场的不均匀, 导致复合材料产生不同的热收缩和化学收缩, 使制品内部产生性能和应力梯度, 从而产生热应力以及固化收缩应力^[1-2]。特别是对厚板和结构复杂的制品而言, 这些内应力对复合材料的力学性能有着很大的影响。内应力有可

能导致复合材料板翘曲、弯曲、基体开裂以及分层现象发生, 甚至会使复合材料在固化过程中就遭到破坏^[3-4]。D. Stefaniak 等^[5]通过实验研究了复合材料层合板固化过程中压力、模具热膨胀系数不匹配等工艺参数对构件变形的影响, 提出由于层合板固化不均匀, 层合板靠近模具与远离模具的面固化收缩不一致, 存在应力梯度, 固化完成后, 会产生残余应力, 导致复合材料层合板变形。很多研究表明, 树脂

^{*} 国家 863 计划资助项目 (2013AA040404)

联系人: 郑志镇, 副教授, 主要从事数字化模具、CAE 技术研究

收稿日期: 2015-01-29

固化度不均匀导致的化学收缩不均匀对固化变形影响不可忽略^[6-7]。因此,研究复合材料的固化过程,控制固化过程中固化度场的均匀性对减小复合材料制品变形,改善复合材料制品质量有重要意义。

目前,对复合材料固化均匀性的研究主要集中在温度场均匀化。Zhu Qi等^[8]通过有限元方法,研究了AS4/3501-6环氧树脂层合板的固化过程以及固化变形,得到了温度场和固化度的分布,在通用的加热工艺温度下,制品不同部位的固化度差值达到20%。Je Hoon Oh等^[1]研究了一种玻璃纤维/环氧树脂层合板(UGN150)的固化过程,并通过在升温过程之后添加降温过程,以消除厚制品成型时产生的“温度过冲”现象(由于固化放热在中心积累,中心温度比外表面高的现象,称之为“温度过冲”现象)。傅承阳等^[9]研究了复合材料热压罐成型过程中的温度场和固化度场,通过对制品温度较低处添加加热器的方法,使得固化过程的温度场更均匀。这些研究的重点都在温度场的均匀性上,对于导致固化收缩不均匀的固化度不均匀性较少提及。由于树脂基复合材料的固化反应影响因素较多,直接研究固化度场均匀性比较困难,提高固化度均匀性的研究少见报道。

笔者提出了树脂基复合材料制品固化度场的优化方法。通过对有限元模拟结果分析,研究固化度均匀性与温度场、固化度场、固化速度以及固化速度一阶微分的内在联系,优化加热工艺曲线,提高固化度均匀性。该方法计算量较小,易于工程应用。

1 固化度均匀性优化流程

改变加热工艺曲线的方法在工程应用中易于实现。笔者提出的树脂基复合材料固化度场均匀性优化方法流程如图1所示。

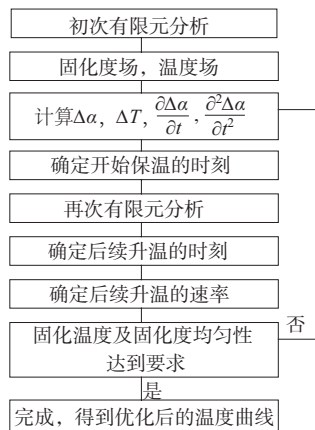


图1 固化度场均匀性优化流程

首先基于已有的工艺加热曲线,对制品的固化过程进行有限元模拟,获得制品的固化度场和温度场,然后对制品的固化历程进行分析,确定其不同时刻下,固化度最大值与最小值的差值即固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 、温度最大值与最小值的差值即温度最大差值 ΔT 、固化速度最大值与最小值的差值即固化速度最大差值 $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t}$,再进一步计算出固化速度最大差值的一阶微分 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$;以制品的 $\Delta\alpha$ 值大小来表征其固化度均匀性,在整个固化历程中, $\Delta\alpha$ 值越小,则固化均匀性越好^[10]。在固化速度最大差值 $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t}$ 极小值出现的时刻和其一阶微分 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 极小值出现的时刻,直接进行保温。模拟发现,一阶微分极小值出现的时刻保温时,其固化度均匀性比在固化速度最大差值极小值点出现时开始保温好,因此将其作为首次保温的起始时刻;选择固化速度最大差值接近为0的时刻,作为首次保温的结束时刻,然后继续升温至工艺指定的固化反应温度。

第二次升温的速度通过模拟选取。达到工艺指定温度后保温,直至固化完成。如果第二次升温的固化度不均匀性过大,可以再次使用前述的策略,在第二次升温之后再添加保温过程,进行适当时间的保温后再次升温,如此循环直至达到材料最高固化温度,使材料固化完全,以提高固化度场和温度场的均匀性。

2 有限元模拟及结果分析

2.1 有限元模型

在树脂基复合材料固化过程中,受外界环境加热的影响,内部发生固化反应产生热量。本质上是一个外部受热、内部有一个非线性热源的热传导过程,内热源来自树脂基体的固化放热反应。可以用Fourier热传导定律和能量平衡关系建立该过程的数学模型^[8]。三维有限元内热源各向异性材料的瞬态热传导控制方程为:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_{yy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \dot{q} \quad (1)$$

$$\dot{q} = \rho(1 - V_f)H_r \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T) \quad (3)$$

式中: ρ ——树脂基复合材料的密度;

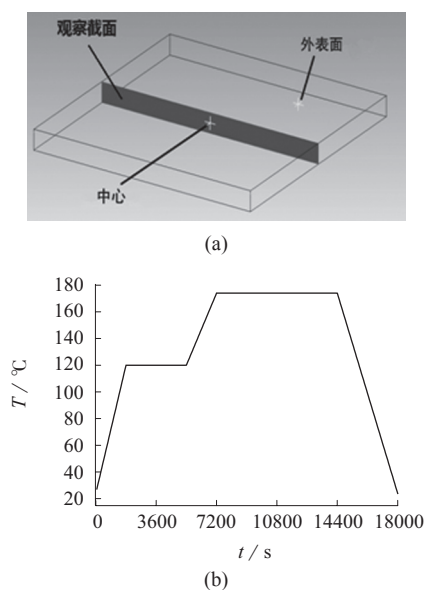
c_p ——树脂基复合材料的比热容;

T ——树脂基复合材料的温度;
 t ——树脂基复合材料的固化时间;
 $\dot{q}$ ——树脂基复合材料的固化放热率,即单位时间内固化反应产生的热量;
 k_{xx}, k_{yy}, k_{zz} ——分别为树脂基复合材料在三个方向上的热传导系数;
 V_f ——填充纤维的体积分数;
 H_r ——单位质量树脂固化总放热量;
 α ——树脂基复合材料的固化度;
 $\frac{d\alpha}{dt}$ ——树脂基复合材料的固化反应速度;
 $f(\alpha, T)$ ——与树脂基复合材料固化动力学性质有关的函数。

笔者基于商业化温度场模拟软件进行应用开发,通过将制品的固化反应动力学方程引入到三维热传导方程,求解能量方程,得到制品固化度场和温度场。

2.2 有限元模拟结果分析

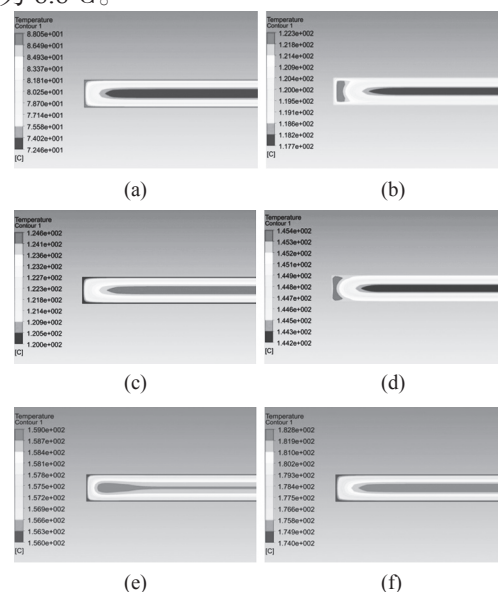
图2a给出了平板制品模型,其尺寸为40 cm×40 cm×3 cm,笔者引用文献[8]所采用的3501-6树脂模型参数,采用图2b所示的经典固化工艺(第一升温阶段0~1800 s、第一固化阶段1800~5400 s、第二升温阶段5400~7200 s和第二固化阶段7200~14400 s)。温度载荷直接施加在制品所有表面,选取Y轴方向1/2长度截面作观察面,设置材料属性、边界条件后进行分析,求解得到制品的温度场和固化度场。



a—模型; b—经典加热温度曲线
 图2 平板制品模型和经典加热温度曲线

(1) 制品内部温度分布。

图3为制品固化过程中不同时间下的内部温度分布。由图3a可以看出,1200 s时,内部的树脂尚未产生剧烈反应,外表面的温度明显高于内部温度,表面和中心的温差达到15.59°C。由图3b可以看出,在第一保温阶段,从1920 s开始,由于表面热量传递和固化放热在内部积累,高温区域先由表面向内部转移,再逐渐向中心转移(见图3b)。到3600 s时内部温度明显高于外表面,出现“温度过冲”的现象,制品的温度最大差值 ΔT 为4.6°C(见图3c),小于1200 s时的 $\Delta T(15.59^\circ\text{C})$,因此在经历此保温过程后,制品的 ΔT 减小。在第二升温阶段时,由于热传导系数较低,升温的效果到达内部有滞后现象,在6120 s时,由于外部被加热,外表面附近温度先升高,制品的 ΔT 为1.2°C(见图3d)。随着热传递和内部固化放热的积累,高温区域会再次向内部转移,在6600 s时中心点达到最高温度,制品的 ΔT 为3°C(见图3e)。因此,在第二升温阶段过程中,制品的 ΔT 先减小后增大。在8280 s时,第二保温阶段已经开始,中心区域为高温温度区域,此时制品的 ΔT 为8.8°C。



固化时间: a—1200 s; b—1920 s; c—3600 s;
 d—6120 s; e—6600 s; f—8280 s

图3 制品内部温度分布

制品温度场受外表面加热和固化放热的影响,在保温阶段内部会出现“温度过冲”的现象,内部温度比外表面高。在第二升温阶段,温度最大差值 ΔT 出现先减小后又增大的现象。图4给出了制品的温度最大差值 ΔT 。第一保温阶段期间,制品的内外温

差先上升到极大值 14.2°C ,随着保温的进行,内部放热逐渐向外表面扩散,制品的整体温度均匀性得到改善,在第一保温阶段结束时 ΔT 降低到 4.3°C 。在第二保温阶段,制品的内外温差从极大值 18.1°C 逐渐降低到接近于0。在第二升温阶段开始时,制品的外表面由于直接被加热,温度立即升高,此时外表面的温度逐渐超过内部的温度,由于第二次升温之前内部温度高于外部, ΔT 减小。随着升温的进行,外部热量传递到内部且固化放热在内部积累,内部的温度逐渐升高并超过外表面,内部升温在时间上相对于外表面会出现短暂滞后现象,此时 ΔT 增大。在达到工艺指定的固化温度之后,即第二保温阶段, ΔT 逐渐减小到0。因此,在第二升温阶段, ΔT 先减小后增大,在第二保温阶段,制品的中心会出现“温度过冲”的现象,且制品 ΔT 逐渐减小并接近于0。

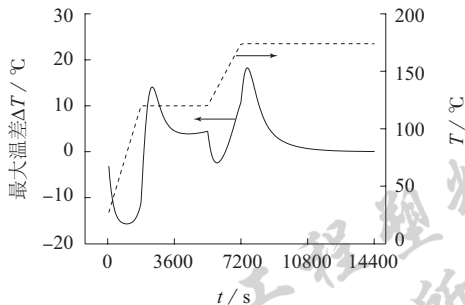
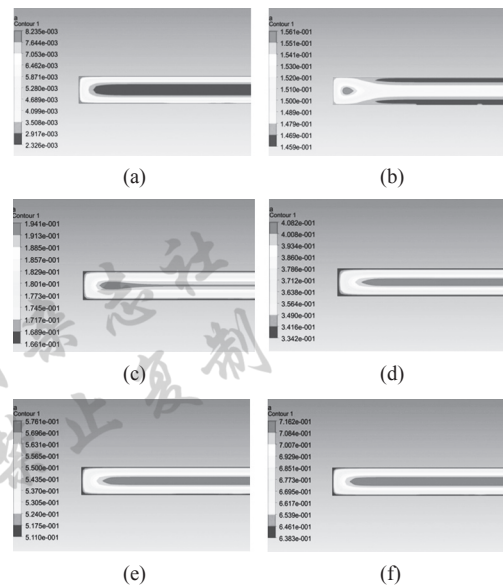


图4 制品的温度最大差值 ΔT

(2) 制品内部固化度分布

制品内部的固化度分布与温度分布不完全相同。在第一升温阶段,外表面直接受到加热,其固化度较高。随着内部温度的升高,反应加剧,内部固化度逐渐提高并超过外表面。在此后的固化历程中,内部固化度一直高于外表面,如图5所示。在固化初期,制品外表面直接受热先开始固化,由图5a可以看出,1200 s时外表面的固化度比内部大,固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 为0.59%。在2220 s时,高固化度区域向内部转移,这个时间比温度场的趋势转变的时间滞后(温度场中的高温区域在1920 s时开始向内部转移),此时的 $\Delta\alpha$ 为1.02%(见图5b)。2460 s时固化度的最大值已稳定在内部,此时制品的 $\Delta\alpha$ 为2.8%(见图5c)。在5400 s时,第一保温阶段结束,此时制品内部的固化度明显高于外表面, $\Delta\alpha$ 为7.4%。因此,在经历第一保温阶段后, $\Delta\alpha$ 从-0.59%增大到7.4%。而在第二升温阶段,固化度场的分布规律与5400 s时无明显的变化(见图5d、图5e、图5f),图5d、图5e、图5f中都是内部固化

度高于外表面,固化放热对内部固化的影响大大提高,在这3个时间点制品的 $\Delta\alpha$ 分别为7.4%、6.5%和7.8%。根据该平板制品的固化度场变化规律可知,固化开始后,只在初期的240 s(从2220 s到2460 s)内最大固化度区域从外表面转移到中心,其余绝大部分时间(17760 s)都是外表面或中心为制品的固化度最大值点。因此,可以以中心和外表面的固化度差值来表征该制品的 $\Delta\alpha$,使结果分析更加直观。



固化时间: a—1200 s; b—2220 s; c—2460 s;
d—5400 s; e—6720 s; f—7200 s

图5 制品内部固化度分布

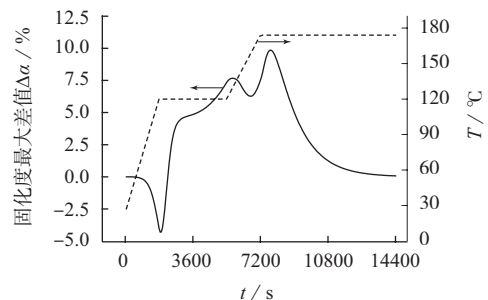


图6 制品的固化度最大差值 $\Delta\alpha$

图6给出了制品的固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 。由图6可以看出,在第一保温阶段的2220 s时, $\Delta\alpha$ 为1.02%,保温到5400 s时, $\Delta\alpha$ 升高为7.4%。这是因为在此保温阶段,随着固化放热在内部积累,内部温度高于外表面,因而内部固化速度比外表面大,使 $\Delta\alpha$ 增大。在第二升温阶段, $\Delta\alpha$ 出现短时间下降后再次上升的现象,6720,7200 s时 $\Delta\alpha$ 分别为6.5%、7.8%。这是因为第二次升温时,外表面温

度迅速升高,同时固化速度提高,固化度增大。此时热量还来不及传到内部,外表面固化速度比内部固化速度大。而此时内部的固化度比外表面高,因此两者的固化度值差距减小,即 $\Delta\alpha$ 减小。随着持续升温,固化放热和热传递的热量在内部积累,内部的温度再次高于外表面,内部的固化速度超过外表面,致使制品内外的固化度进一步拉开差距,即 $\Delta\alpha$ 增大。因此,在未达到工艺指定固化温度之前,在保温阶段时 $\Delta\alpha$ 增大,在升温阶段时 $\Delta\alpha$ 表现为先减小后增大。

3 固化度场的均匀性优化

由以上有限元模拟结果可知,在经历保温阶段后,制品的温度最大差值 ΔT 呈减小趋势,但随着热量在内部积累,固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 增大,在第二升温阶段, $\Delta\alpha$ 先减小后增大。要对固化度场的均匀性进行优化,需要全面考虑固化速度最大差值及其一阶微分,以及当前的固化度和温度,图 7 给出了固化过程中温度、固化度与固化放热的相互作用。

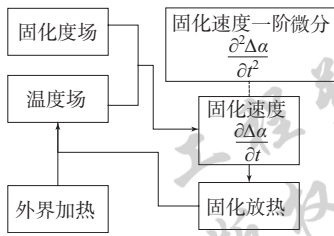


图 7 温度、固化度和固化速度的相互作用

结合保温和升温阶段固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 的变化特性,选取出最能抑制 $\Delta\alpha$ 增加的时刻进行保温和升温,才能减小 $\Delta\alpha$,达到优化效果。

3.1 优化参数计算

有限元模拟可以得到固化过程中每个时刻制品的最大固化度 $\alpha_{\max}$ 和最小固化度 $\alpha_{\min}$ 、最高温度 $T_{\max}$ 和最低温度 $T_{\min}$,求出每个时刻制品的固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 和温度最大差值 ΔT ,以整个固化过程中 $\Delta\alpha$ 、 ΔT 的最大值 $\Delta\alpha_{\max}$ 和 $\Delta T_{\max}$ 作为衡量均匀性的指标,通过优化加热温度曲线,减小 $\Delta\alpha_{\max}$ 和 $\Delta T_{\max}$ 。固化度 α 是固化速度对时间的积分:

$$\alpha = \int_0^t \frac{\partial\alpha}{\partial t} dt \quad (4)$$

固化速度的一阶微分可以表征固化速度的变化规律:

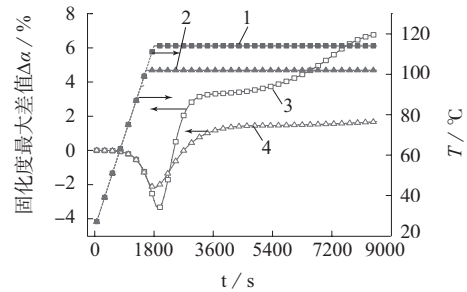
$$\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min} \quad (5)$$

$$\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t} = \frac{\partial\alpha_{\max}}{\partial t} - \frac{\partial\alpha_{\min}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2} = \frac{\partial^2\alpha_{\max}}{\partial t^2} - \frac{\partial^2\alpha_{\min}}{\partial t^2} \quad (7)$$

3.2 初次保温时间选择

由有限元模拟结果可知,对材料进行固化加热时,在第一保温阶段,材料的 $\Delta\alpha$ 仍然会增大,因此,选取固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 的一阶微分和二阶微分的极小值处进行保温,才有可能获得较小的 $\Delta\alpha$ 。为此,从 $\Delta\alpha$ 的一阶微分和二阶微分的极小值点出发,进行较长时间的保温,研究 $\Delta\alpha$ 变化的规律,如图 8 所示。在初次保温阶段开始时,制品的 $\Delta\alpha$ 增大,随着保温时间的延长,制品的内外温差减小, $\Delta\alpha$ 增加的速度减慢并最终保持稳定。此时内外固化速度一致, $\Delta\alpha$ 保持不变,达到保温过程中的“平衡状态”。在 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 达到极小值时进行保温, $\Delta\alpha$ 增加较慢,制品固化更加均匀。 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 出现极小值比 $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t}$ 早,以 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 出现极小值点开始保温,在后续的固化历程中,制品的 $\Delta\alpha$ 比在 $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t}$ 出现极小值点时开始保温的 $\Delta\alpha$ 小。因此,选择在 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 出现极小值点开始保温更能保证制品固化度场的均匀性。



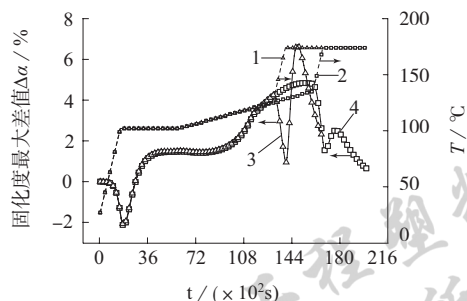
- 1— $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t}$ 极小值时刻开始保温的温度曲线;
- 2— $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 极小值时刻开始保温的温度曲线;
- 3— $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t}$ 极小值时刻开始保温的 $\Delta\alpha$;
- 4— $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2}$ 极小值时刻开始保温的 $\Delta\alpha$

图 8 保温阶段固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 的变化规律

3.3 后续升温策略

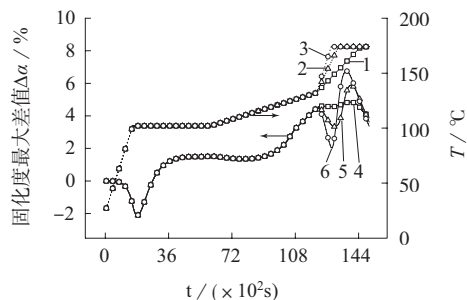
在第一保温阶段固化达到平衡后,需继续升温到指定固化温度。分别选择 $\frac{\partial\Delta\alpha}{\partial t} \approx 0$ 和 $\frac{\partial^2\Delta\alpha}{\partial t^2} \approx 0$ 的时刻开始升温,以确定第二次升温的起点(即第一次保温阶段的终点)。同时,为了兼顾固化度均匀性和总体固化时间,第二次升温也采用多段升温的模式,如图 9 所示。由图 9a 可以看出,第二段为缓慢升温,由有限元分析确定升温速率为 $0.3^\circ\text{C} /$

min 可使 $\Delta\alpha$ 增加得极慢,接近平衡状态。若在 $\frac{\partial^2 \Delta\alpha}{\partial t^2} \approx 0$ 时刻结束缓慢升温,开始迅速升温到材料指定固化温度,由于制品固化不完全,树脂放热剧烈,在此升温过程中 $\Delta\alpha$ 先减小后剧烈增大。在 $\frac{\partial^2 \Delta\alpha}{\partial t^2} \approx 0$ 时刻快速升温到材料指定固化温度,在后续的固化历程中, $\Delta\alpha$ 可达到 6.68%。而在 $\frac{\partial \Delta\alpha}{\partial t} \approx 0$ 出现时结束,能够使 $\Delta\alpha$ 减小且在后续固化历程中不再急剧增大。因此,缓慢升温阶段应以 $\frac{\partial \Delta\alpha}{\partial t} \approx 0$ 作为结束标准,才可以控制 $\Delta\alpha$ 的增大。为获得第三段升温过程的工艺温度曲线,模拟不同升温速率下升温到材料指定固化温度过程中 $\Delta\alpha$ 的变化(见图 9b),由图 9b 可看出,在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 下, $\Delta\alpha$ 能够较稳定地减小, $\Delta\alpha$ 为 4.9%,继续保温可完成固化。



- 1— $\frac{\partial \Delta\alpha}{\partial t} \approx 0$ 时刻开始第三段升温的温度曲线;
2— $\frac{\partial^2 \Delta\alpha}{\partial t^2} \approx 0$ 时刻开始第三段升温的温度曲线;
3— $\frac{\partial \Delta\alpha}{\partial t} \approx 0$ 时刻开始第三段升温的 $\Delta\alpha$;
4— $\frac{\partial^2 \Delta\alpha}{\partial t^2} \approx 0$ 时刻开始第三段升温的 $\Delta\alpha$

(a)



- 1— $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 下的温度曲线; 2— $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 下的温度曲线;
3— $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 下的温度曲线; 4— $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 下的 $\Delta\alpha$;
5— $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 下的 $\Delta\alpha$; 6— $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 下的 $\Delta\alpha$

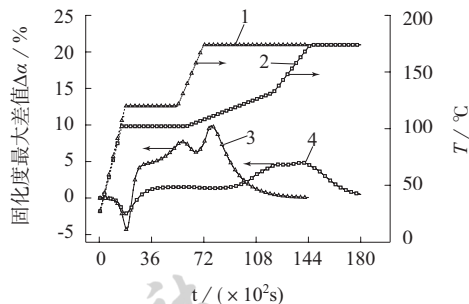
(b)

a—不同升温时刻下的 $\Delta\alpha$; b—不同升温速率下的 $\Delta\alpha$

图 9 后续升温过程中固化度最大差值 $\Delta\alpha$

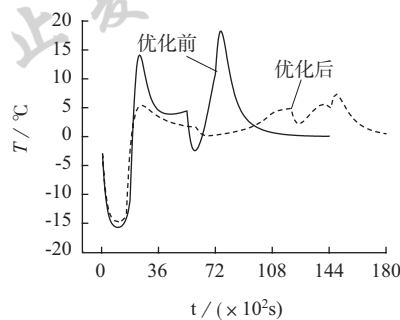
分别采用优化前后的加热温度曲线对制品的

固化过程进行模拟,其固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 和温度最大差值 ΔT 的模拟曲线如图 10 所示。由图 10 可知,使用优化前的加热工艺曲线进行固化, $\Delta\alpha$ 出现在 7740 s,为 9.8%, ΔT 出现在 7500 s,为 18.2°C 。采用优化后的加热温度曲线进行固化,制品的 $\Delta\alpha$ 从 9.8% 减小到 4.8%,出现在 13800 s。同时制品的 ΔT 从 18.2°C 降低到 7.3°C 。提高了固化度场和固化温度场的均匀性。



- 1—优化前加热温度曲线; 2—优化后加热温度曲线;
3—优化前的 $\Delta\alpha$; 4—优化后的 $\Delta\alpha$

(a)



(b)

a—优化前后加热温度曲线和制品的 $\Delta\alpha$;

b—优化前后制品的 ΔT

图 10 优化前后的加热温度曲线及制品的 $\Delta\alpha$ 和 ΔT 模拟结果比较

4 结论

(1) 提出了一种复合材料热固化成型固化度场均匀性的优化方法,通过优化加热温度曲线,使制品的固化度最大差值 $\Delta\alpha$ 从 9.8% 减小到 4.9%, ΔT 从 18.2°C 降低到 7.3°C 。

(2) 有限元模拟结果表明,固化度场和温度场的变化规律不完全一致。在制品未完全固化时,在保温阶段,制品的 ΔT 减小, $\Delta\alpha$ 增大。升温过程中,制品的 ΔT 和 $\Delta\alpha$ 都呈现先减小后增大的规律。

(3) 从优化加热温度曲线的角度出发,在开始加热后,第一次出现固化速度最大差值 $\frac{\partial \Delta\alpha}{\partial t}$ 的一阶微分 $\frac{\partial^2 \Delta\alpha}{\partial t^2}$ 极小值点时开始保温,能有效减小制品的

$\Delta\alpha$ 。在保温阶段,出现 $\frac{\partial^2 \Delta\alpha}{\partial t^2} \approx 0$ 时开始继续升温,可以有效防止 $\Delta\alpha$ 的增加,提高制品固化度场的均匀性。

(4) 本方法需要的有限元分析工作量较小,易于工程实现,对优化制定树脂基复合材料固化工艺温度曲线有一定参考价值。

参考文献

- [1] Je Hoon Oh, Dai Gil Lee. Cure cycle for thick glass / epoxy composite laminates[J]. Journal of Composite Materials, 2002, 36(1):19-45.
- [2] Davidson C, Feilzer A. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives[J]. Journal of Dentistry, 1997, 25(6):435-440.
- [3] 王晓霞,热固性树脂基复合材料的固化变形树脂模拟 [D]. 济南:山东大学,2012.
Wang Xiaoxia. Numerical simulation of curing deformation of thermosetting resin matrix composites[D]. Jinan:Shandong University, 2012.
- [4] 黄立新,杨真真,张晓磊,等. 基于 ABAQUS 的功能梯度材料等参梯度有限元分析 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2014(2):33-39.
Huang Lixin, Yang Zhenzhen, Zhang Xiaolei, et al. An analysis of functionally graded materials by the isoparametric graded finite element method based on ABAQUS[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(2):33-39.
- [5] Stefaniak D, kappel E, Sprowitz T, et al. Experimental

- identification of process parameters inducing warpage of autoclave-processed CFRP parts[J]. Composites:Part A, 2012(43):1 081-1 091.
- [6] 张娜,姚树燕,马钜,等. 复合材料薄板的成型固化收缩变形研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2009(4):24-31.
Zhang Na, Yao Shuyan, Ma Ju, et al. Study on the shrinkage deformation of thin composite laminates during curing process[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2009(4):24-31.
- [7] Zheng Yun, Kim Chonung, Wang Genlin, et al. Epoxy / nano-silica composites:Curing kinetics, glass transition temperatures, dielectric, and thermal-mechanical performances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(2):917-927.
- [8] Zhu Qi, Geubelle P H, Li Min, et al. Dimensional accuracy of thermoset composites:Simulation of process-induced residual stresses[J]. Journal of Composite Materials, 2001, 35:2 172-2 205.
- [9] 傅承阳,李迎光,李楠垭,等. 飞机复合材料制品热压罐成型温度场均匀性优化方法 [J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(2):273-276.
Fu Chengyang, Li Yingguang, Li Nanya, et al. Temperature uniformity optimizing method of the aircraft composite parts in autoclave processing[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(2):273-276.
- [10] 张铖. 大型复合材料结构热压罐工艺温度场权衡设计 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2009.
Zhang Cheng. Curing temperature field tradeoff design method of largescale composite material structure in autoclave process[D]. Haerbin:Harbin Institute of Technology, 2009.

大连化物所 DMTO 技术获国家技术发明一等奖

乙烯、丙烯等低碳烯烃是现代化学工业的重要基础。传统上我国一直用石脑油催化裂解制烯烃,随着社会经济的发展,我国乙烯、丙烯市场缺口逐年扩大,市场前景非常广阔。但随着我国原油对外依存度不断提高,限制了石油路线生产烯烃的发展,而甲醇制烯烃技术以我国相对富裕的煤炭资源作为原料,其优势更加明显,因而进入新世纪以来迅速崛起。在这一进程中,中国科学院大连化学物理研究所自主开发的甲醇制取低碳烯烃(DMTO)成套工业技术显得格格外耀眼,大大加速了这一进程。以其在科技创新上的巨大贡献、在产业化上的巨大成功,DMTO 技术荣获 2014 年度国家技术发明一等奖。(中化新网)

东丽开发出兼顾力学特性和成形性的碳纤维树脂含浸片材

东丽开发出了力学特性和成形性都很优异的碳纤维树脂含浸片材(UACS)。其拉伸强度是 UD 预浸材(碳纤维单向排列、最小限度含浸树脂制成的材料)的约 80% 以上。在抗冲击性方面,这种 UACS 的悬臂梁缺口冲击强度是 UD 预浸材的约 80%,垂直冲击平板的简支梁冲击强度是 UD 预浸材的约 90%。而且 UACS 可成型出使用 UD 预浸材很难实现的三维复杂形状。

采用 UD 预浸材时,如果成型品的形状复杂,棱角部分的纤维就会延伸或扩展,导致板材形状不追随模具形状,出现褶皱、空隙及富树脂区问题。东丽此次新开发的 UACS 是在这种 UD 预浸材中周期性加入毫米级长度的切口而实现的。这样,片材会沿着与切口平行的方向延伸,而沿着与切口垂直的方向扩张,从而在尽量不牺牲力学特性的前提下提高板材的形状追随性(成形性)。另外,通过改变相当于切口纤维方向的角度、长度及间隔等图案,可以调整力学特性。跟 UD 预浸材一样,通过将纤维方向不同的各层层叠在一起,可以使 UACS 片材具有各向同性。

东丽介绍称,使用这种 UACS,可以用平板成型出带棱角的板。利用 UD 预浸材制作这种形状时,在棱角部分不能很好地实现纤维层叠结构,而采用 UACS 则可以很好地实现纤维层叠结构。另外,使用平板还可以成型出三叉状棱角和深冲压形状。

这种 UACS 的力学特性强,因此可以应用于地板等骨架部件。此外还可以应用于车门饰板、后备箱盖的内板及天窗等。东丽未公布 UACS 的成本,只介绍称“只是在预浸材制造工序中增加切口工序,因此成本不会增加很多”。

东丽的目标是 2~3 年后使 UACS 投入实用。今后将确立能连续稳定形成想要的切口图案的量产技术。(慧聪网)