

树脂基复合材料固化过程温度场研究进展

王志远 陈 刚 郑志才

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 综述了树脂基复合材料固化过程中温度场的影响因素及国内外的研究进展,指出温度场研究中存在的问题并对未来的研究进行了展望。

关键词 复合材料 固化过程 温度场

复合材料制备过程中的温度变化历程是影响复合材料制件质量和性能的重要因素,温度场控制对于确保复合材料的质量一致性具有重要意义。热压罐工艺是目前航空、航天等领域制备先进复合材料的主要方法之一。在热压罐成型热固性复合材料的过程中,罐内温度的变化和树脂固化反应产生的化学放热,以及模具、辅助材料导热能力的差异,使复合材料内部产生“过热”现象和复杂的温度梯度,从而形成不均匀的温度场。这种不均匀的温度场是引起残余应力和残余变形,导致复合材料早期破坏的根本原因^[1]。因此,研究复合材料在固化过程中的温度场、设计合理的固化制度以得到相对均匀的温度场对于改进工艺条件、提高产品质量具有重要的意义。

1 树脂基复合材料固化过程中温度场的影响因素

树脂基复合材料固化过程中温度场的影响因素主要有树脂体系的固化反应放热情况、制件的尺寸和厚度、模具材料热物理特性和结构、辅助材料(吸胶布、透气毡、真空袋等)、加热速率和纤维的种类等。

1.1 树脂体系与温度控制程序

不同树脂体系由于固化剂的种类和含量不同,使得复合材料的固化反应速率和放热量存在明显的差异。对树脂体系进行差示扫描量热(DSC)分析,可以得到树脂体系的固化反应特性。

一般来说,DSC曲线上的放热峰愈尖锐,固化反应就会愈剧烈,这对于固化成型厚度大的复合材料是不利的,因为树脂剧烈的固化反应释放出来的热量不能及时地传递到表面,使复合材料内部产生“过热”,又进一步加速固化反应的进行,造成内部温度不断升高,从而使复合材料内部的温度大大超过设定温度,可能会引起基体某些组分的分解,更严重的是固化后的制件内部会形成很大的残余应力,影响复合材料的性能^[2]。对于这种树脂体系,需要对温控程序进行优化以得到相对均匀的温度场。

1.2 制件的尺寸和厚度

对于小尺寸、厚度小的复合材料制件,升温过程中内部的温度场比较均匀,但是对于大尺寸、厚度大的复合材料制件,由于复合材料的热导率较低,升温过程中内部存在明显的温度梯度。因此在成型大尺寸、厚度大的复合材料制件过程中,需要采用特殊的固化工艺,使复合材料内部温度场均

匀。

1.3 模具材料物理特性和结构

模具是复合材料制件成型的基础和依托,模具的结构和材料是模具设计的重要方面,也是影响复合材料成型过程中温度场的重要因素。表1列举了常用模具材料的基本物理性能^[3]。

表1 常用模具材料的基本物理性能

材料	密度 / g · cm ⁻³	线胀系数 ×10 ⁻⁶ /K ⁻¹	比热容 / (kg · K) ⁻¹	热导率 / W · (m · K) ⁻¹
铝	2.7	22	940	204
钢	8.7	12	512	60
复合材料	1.7 ~2.1	0 ~16	990 ~1060	0.72 ~0.86
殷钢	7.9	1.7	480	52

由表1可以看出,不同模具材料的比热容和热导率存在明显差异,由此造成模具的升温速度也不同;此外,模具材料相同时,模具的结构形式和厚度不同,模具的升温速度也不同。模具的厚度越大,结构越复杂;模具的升温速度越慢,模具不同部位的温度差别越大;由于复合材料是紧贴模具表面的,模具的温度场直接影响复合材料内部的温度场。热压罐成型复合材料时,为了使模具升温速度较快,温度分布均匀,设计时一般采用薄壁框架式结构并使壁厚尽量一致,在模具的不同部位开一些通风孔,以利于热传导。

1.4 辅助材料

热压罐成型复合材料时,吸胶布、真空袋、透气毡等是获得良好质量的前提,但是它们的热导率较低,不仅影响复合材料内部的升温速度,还会使复合材料固化反应产生的热量积累在其自身内部,产生“过热”现象,造成复合材料内部不均匀的温度场,影响固化的均匀性,形成较大的残余应力,降低复合材料最终的使用性能。

1.5 加热速率

在成型大尺寸、厚度大的复合材料制件时,较快的加热速率不仅会影响模具温度场的均匀性,而且由于复合材料的热导率较小,也会使复合材料的内部产生明显的温度梯度,而较慢的加热速率则能缩小内部的温度差别,使复合材料内部的温度场变得均匀,但较慢的加热速率会造成整个工时的增加。

1.6 纤维的种类含量及导热系数的各向异性

玻璃纤维的导热率约为 $0.036 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (10°C), 碳纤维沿轴向的导热率为 $84.35 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 且轴向的导热率大于横向, 因此碳纤维的导热性好于玻璃纤维。复合材料的热导率与纤维体积含量成正比。

2 树脂基复合材料固化过程中温度场的研究

2.1 以有限差分法和有限元研究温度场

A. C. Loos 等^[4] 推导了单向 AS4/环氧树脂复合材料层合板固化过程中的一维热化学模型、模拟温度和固化度的变化情况, 发现当层合板厚度超过 1.27 cm 后, 出现不可接受的温度梯度和较差的压实度; 对厚度为 3.56 cm 的层合板在不同固化历程下的固化情况进行模拟, 发现复合材料压实后, 缓慢的升温速率能够将温度梯度控制在允许的范围内, 但时间却增加了 27% 。A. O. Kays^[5] 推导了大面积厚截面层合板的一维固化模拟模型, 分析了几何形态对厚截面层合板固化过程中温度场的影响, 发现固化工艺对厚截面复合材料内部微裂纹的发展和脱胶有显著影响。Q. Zhu 等^[6] 运用有限元方法研究了复合材料结构固化过程中的温度及固化度的分布。

T. A. Bogetti 等^[7] 采用二维有限元方法数值模拟任意截面形状和边界条件层合板的固化过程。研究表明, 温度和固化度梯度与制件几何形状、热传导各向异性、固化动力学及热压罐温度历程等因素有关。J. H. Oh 等^[8] 研究了厚截面碳纤维/环氧树脂复合材料层合板固化过程中温度突变对力学性能的影响, 测试了不同固化历程下层合板的剪切性能。发现温度突变会影响层合板的剪切性能。

左德峰等^[9] 利用有限元方法结合面向对象编程 (OOP) 技术实现了对复合材料固化过程中温度场的数值模拟, 讨论了板厚、升温速率等因素对温度场分布的影响。发现薄板沿厚度方向的温度分布比较均匀, 随着厚度的增加, 温度分布趋向于不均匀; 对于较厚的层合板, 升温速率越快温度分布越不均匀, 而较小的升温速率可以保证温度分布均匀, 从而使得固化过程也比较均匀。

张纪奎等^[10] 根据热传导和固化动力学理论, 采用三维有限元方法, 对正交各向异性复合材料层合板固化过程中的温度和固化度历程及其变化规律进行数值模拟研究, 考虑了温度和固化度的耦合作用, 分析和讨论了厚度、纤维体积含量对层合板固化过程中温度和固化度的影响。发现厚度越大, 温度峰值越高, 中心点开始固化时间越晚; 不同纤维体积含量的层合板在固化初期是同步的, 当中心点温度超过保温平台后, 随着环境温度的升高, 纤维体积含量越低, 中心点温度峰值越大, 出现时间越早。所编写的三维有限元程序可用于分析复杂形状和边界条件结构固化过程温度场和固化度, 对热压罐升温速率和保温平台的确定具有一定的指导意义。

郭战胜等^[11] 从含有非线性内热源的热传导方程出发, 建立了用于分析复合材料制造过程中热传导问题的有限元公式; 结合固化反应放热机理, 以通用有限元软件包 ANSYS

为依托, 开发了能够模拟复合材料制造过程中复杂物理、化学变化的软件 ANCURE。用制造一般厚度树脂基复合材料的固化历程对厚截面复合材料制件热压罐制造过程中的温度场进行了一维模拟, 发现内部存在严重的温度梯度, 而且随着厚度的增加, 温度梯度增大, 说明一般厚度复合材料的固化历程不能直接用于制造厚截面复合材料, 得到的模拟结论为下一步的试验验证奠定了理论基础。

谢怀勤等^[12-13] 利用有限单元法与有限差分相结合的方法对片状模塑料 (SMC) 模压成型过程非稳态温度场与固化度进行数值模拟, 建立了温度场和固化度数值模型, 应用 Euler 逐步迭代法实现了计算机解耦、数值模拟与试验比较, 结果发现, 模拟结果与实验值吻合, 为优化模压成型工艺提供了理论依据。

陈祥宝等^[14] 模拟实际工艺条件建立了复合材料固化过程的温度分布模型, 采用有限元逐次迭代来求解温度分布。结果表明, 建立的温度分布模型可以准确模拟环氧树脂和双马来酰亚胺复合材料在制造过程中的温度变化。

谭华等^[15] 建立了反映热固性树脂基复合材料成型工艺中固化阶段热化学现象的数学模型, 并使用有限单元法进行了三维瞬态数值分析。模拟结果与实验值十分吻合, 表明提出的数值算法具有较高的可靠性。通过所编写的模拟程序可以计算得到固化过程中复合材料在任意时刻的温度分布及固化度分布, 因此通过数值模拟可以有效地优化固化工艺参数, 从而提高产品质量。为进一步研究在成型工艺中由于温度及固化度的分布引起的残余应力奠定了基础。

此外, 李君等^[16] 建立了简化的一维层合板制件的瞬态热传导方程, 推导出复合材料层合板制件固化过程中的温度场分布函数, 并建立了固化过程中过余温度和 Biot 数以及 Fourier 数的关系; 绘制出层合板制件沿厚度方向在典型固化工艺方案下中心线上过余温度场的分布图, 然后基于温度场分布计算出层合板制件在固化过程中导致的内部应变场分布。研究表明, 在升 (降) 温阶段, 中心温度和边界温度相差不大; 在保温阶段, 制件内部温度出现显著的滞后现象。

2.2 辅助材料对温度场的影响

热压罐制造复合材料时, 辅助材料 (如真空袋、密封胶带、透气毡、脱模布、吸胶布、工具板以及压敏胶带等) 在获得良好的纤维与树脂界面、均匀的树脂分布、低的孔隙含量和精确的几何尺寸等方面起着重要的作用, 但是它们的存在也会对复合材料固化过程中的温度场产生一定的影响。T. A. Bogetti 等^[7] 通过定义和控制有效热传递参数来考虑真空袋组件、工具板以及树脂流动对玻璃纤维/聚酯复合材料制造工艺的影响, 但是这个对流边界条件并不能准确模拟辅助材料的影响, 因为有效热传递参数取决于模板、成型模具厚度以及吸胶层和真空袋组件的几何形状等因素。V. Antonucci 等^[17] 研究了热压罐制造厚截面复合材料的过程中热压罐气氛与真空袋和工具板之间的热交换。D. D. Shin^[18] 研究了热压罐制造厚截面复合材料过程中辅助材料 (吸胶布) 对温度

场的影响,发现随着制件厚度的增加,数值模拟结果和试验的离散程度增大。J. H. Oh 等^[8]以通用有限元软件对厚截面玻璃纤维/环氧树脂复合材料层合板的固化过程进行了三维模拟,给出了制件内部的温度场,分析了吸胶布数量、工具板厚度以及真空袋与热压罐内温度的有效热交换系数对温度场的影响。赵婧等^[19-20]采用有限单元法对 120 玻璃纤维布/5224 复合材料厚制件固化过程中的温度分布影响因素进行了模拟分析。研究发现,橡胶软模、吸胶布等辅助材料的存在会加重层合板内部的“过热”现象,造成板内最高温度、温差和温度梯度增大,固化度分布更加不均匀,从而影响了层合板质量,需要对工艺进行优化。

2.3 模具温度场

在复合材料成型过程中,模具温度场的均匀性直接影响着复合材料内部温度场,因此成型过程中,模具的温度场分布应尽量均匀并与制件相一致。邵坤等^[21]利用有限元分析软件 ABAQUS 对复合材料固化过程中工装的温度场进行了仿真分析,讨论了板厚、升温速率对温度场的影响。结果表明,固化过程中工装的厚度越大,升温速率越快,工装内部的温度场分布越不均匀。

王永贵等^[22-23]分析了热压罐工艺中框架式模具的传热路径、传热方式及其传热空气流态,通过模拟试验和实测试验 2 种方式研究热压罐工艺的框架式模具温度场分布特点。结果表明,在热压罐工艺中,框架式模具的传热路径复杂,传热方式以强迫对流换热和热传导为主,传热空气的流态以紊流为主。从总体趋势看,模拟试验结果与实测试验结果吻合较好,在升温阶段,框架式模具高温区主要分布在罐门进风端(次者在罐尾出风端),低温区主要分布在框架式模具中间位置,温差较大;在热压罐工艺降温阶段,大体呈现与升温过程相反的趋势,即框架式模具低温区出现在热压罐罐门进风段(次者在罐尾出风端),高温区出现在框架式模具中间位置。还研究了热压罐工艺中成型压力对框架式模具温度场的影响,结果表明,在升温阶段,施加压力能显著提高对框架式模具的传热效果、改善框架式模具温度场的均匀性、缩短热历程时间。

白树成等^[24]研究了热压罐大尺寸复合材料制件成型所用非等厚度金属模具在升温过程中的温度场,分析了不同温控程序对温度场的影响。结果表明,通过在升温过程中增设恒温段,可使模具最大温差由 80℃降低到 30℃以下,在此温控条件既可保证制件结构性能,又满足了尺寸设计要求和装配要求。

2.4 物理性能参数对温度场模拟精度的影响

在树脂基复合材料的固化过程中,树脂基体会发生复杂的物理化学变化,相应的密度、比热容、热导率等也将发生变化。采用有限差分法或有限元方法来模拟计算复合材料固化过程中的温度场时,材料参数的准确性直接影响着计算结果的准确性和可靠性。

中的密度、比热容变化,发现固化结束时,树脂的密度增加了 8%,热导率增加了 40%,而比热容则降低了 9%。S. Yi 等^[26]发现,随着厚度的增加,热导率对制件内部的温度和固化度分布的影响增大。B. C. Chem 等^[27]研究了 3501-6 环氧树脂在固化过程中的比热容和热导率的变化,发现当温度小于某个值时,比热容与温度和固化度呈线性关系,高于此温度时,比热容仅仅是温度的函数;热导率与固化度的关系不明显,与温度之间却存在着 4 次多项式的关系。

杨自春^[28]研究了热导率、对流换热系数及比热容均随温度变化的复合材料层合板的非线性热问题,通过数值算例分析材料非线性对复合材料层合板瞬态温度场的影响。赵婧等^[19-20]采用有限元法对复合材料厚制件在热压成型过程中的固化放热和温度传导进行了数值模拟,实现了对温度场和固化度分布情况的预报,并针对 120 玻璃纤维布/5224 体系分析了材料物理性能参数准确性对模拟结果影响的敏感性以及模具等封装材料对温度场分布的影响。结果发现,针对 120 玻璃纤维布/5224 体系,比热容和热导率对温度场的分布影响很大,密度的影响较小。阎勇等^[29]研究了树脂的比热容对复合材料固化过程数值模拟的影响,提出了一种假设:以凝胶点为分界点,凝胶点前随着固化度的增大,比热容线性减小,到凝胶点时,与固化完全后的树脂相同;凝胶点后采用固化完全树脂的比热。模拟结果与实测值基本一致。

2.5 以实验手段研究温度场

实验测量温度场能够动态地、较准确地反映工程实际情况,研究途径比较直观,温度随热历史变化图的锯齿状比较明显,基本可以满足工程实际需要。但是实验次数多,成本高,周期长,完全精确分离影响因素难度大。查阅资料发现,以实验手段系统地研究温度场影响因素的文献很少,大部分作者通过建立数学模型对温度场进行数值模拟,然后进行简单的实验测量以验证建立的数学模型的正确性。

现有的温度场分布测试技术各有差异,其中红外热像仪辐射测温法只能测量物体的表面温度,电阻测温法由于铂电阻体积较大,不适合排布在复合材料预浸料片层内。杨滔等^[30]采用体积较小的 K 型氟塑包热电偶为温度传感器测量复合材料预浸料固化过程中的温度场,并研制了一套包含信号采集、信号处理、信号显示的 3D 温度场采集系统,该系统通过温度-时间-位置三维图形界面实时显示温度场的变化过程,同时将采集的数据信息保存下来。笔者利用研制的温度场采集系统观测了复合材料热压成型过程中热源、纤维种类和纤维体积分数对预浸料片层垂直方向上温度变化的影响。李辰砂等^[31-33]对复合材料固化过程的在线监测进行了系统的研究,采用光纤传感器和热电偶传感器相结合的方法对复合材料固化过程中的温度、树脂粘度、残余应变进行了测量,为实现复合材料从制造到服役的全寿命、一体化监测提供了可能。特别是对厚截面复合材料的温度场进行了研究,发现在制件内部存在严重的温度梯度,而且随着厚度的增加,温度梯度也增加。

D. J. Michaud 等^[25]研究了 411-C50 树脂体系固化过程

3 展望

树脂基复合材料固化过程中的温度场与树脂基体对纤维的浸润性、树脂的固化反应特性、固化后的残余应力和缺陷密切相关,对复合材料的质量影响较大。国内外对复合材料固化过程中温度场的研究较多,研究思路大多是根据固化动力学方程和热传导方程建立一个含有内热源的热传导模型,然后利用有限差分法或者有限元法进行求解,最后通过实验验证模型的准确性。通过计算机模拟技术可以对工艺过程进行模拟,实现热压成型复合材料的虚拟制备,达到降低成本、缩短研制周期的目的。但目前大部分模拟计算研究均是分析升温速率、边界条件等工艺参数对制品内部温度场的影响,且不同文献中材料参数模型不同,而材料物理性能参数的准确性对计算结果的影响缺乏系统深入的研究,辅助材料对温度场的影响研究也很少,对框架式模具温度场的传热机理、传热路径影响因素及影响规律进行深入研究更少。因此,建立准确的数学模型,并考虑物理性能参数、辅助材料和模具等因素对温度场的影响,提高数值模拟的精度,并结合最新的传感技术对成型过程中的温度场进行实时跟踪,是未来复合材料固化过程中温度场的研究方向。

参考文献

- [1] 寇哲君,等. 宇航材料工艺,2006,增刊 I:7-10.
- [2] 李敏,等. 工程塑料应用,2006,34(11):25-27.
- [3] 高建军,等. 通信与测控,2002,98:45-49.
- [4] Loos A C, et al. Journal of Composite Materials, 1983,17(3):135-169.
- [5] Kays A O. Exploratory development on processing science of thick section composites, AFWAL-TR-85-4090[R]. Wright Patterson: US Air Force Wright Aeronautical Laboratories, 1985.
- [6] Zhu Q, et al. Journal of Composite Materials, 2001,35(24):2171-2205.
- [7] Bogetti T A, et al. Journal of Composite Materials, 1991,25:239-273.
- [8] Oh J H, et al. Journal of Composite Materials, 2002,36(1):19-

45.

- [9] 左德峰,等. 南京航空航天大学学报,1999,31(6):701-705.
- [10] 张纪奎,等. 2006,23(2):175-179.
- [11] 郭战胜,等. 复合材料学报,2004,21(5):122-126.
- [12] 谢怀勤,等. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(3):249-252.
- [13] 谢怀勤,等. 复合材料学报,2003,20(5):73-76.
- [14] 陈祥宝,等. 航空材料学报,2009,29(2):61-64.
- [15] 谭华,等. 复合材料学报,2004,21(6):167-172.
- [16] 李君,等. 清华大学学报(自然科学版),2009,49(5):767-771.
- [17] Antonucci V, et al. Polym Compos, 2002,23(5):902-910.
- [18] Shin D D. Dissertation of University of California[D]. Los Angeles: University of California, 2000:63-65.
- [19] 赵婧,等. 大型飞机关键技术高层论坛暨中国航空学会 2007 年年会论文集[C]. [出版地不详]:[出版者不详], 2007.
- [20] 李艳霞,等. 第十五届全国复合材料学术会议论文集[C]. 北京:国防工业出版社,2008.
- [21] 邵坤,等. 中国制造业信息化,2009,38(7):27-34.
- [22] 王永贵,等. 玻璃钢/复合材料,2009(4):70-76.
- [23] 王永贵,等. 航空制造技术,2008(22):80-83.
- [24] 白树成,等. 第十四届全国复合材料学术会议论文集(下)[C]. 北京:中国宇航出版社,2006.
- [25] Michaud D J, et al. Compos Mater, 2002,36(10):1175-1200.
- [26] Yi S, et al. Journal of Composite Materials, 1998,32(6):600-622.
- [27] Chem B C, et al. Journal of Composite Materials, 2002,36(17):2061-2072.
- [28] 杨自春. 海军工程大学学报,2000(5):9-13.
- [29] 阎勇,等. 航空材料学报,2006,26(2):37-40.
- [30] 杨滔,等. 玻璃钢/复合材料,2003(3):27-33.
- [31] 李辰砂,等. 高技术通讯,2001(8):98-101.
- [32] 武湛君,等. 复合材料学报,2004,21(6):82-86.
- [33] 万里冰,等. 复合材料学报,2004,21(6):1-5.

REVIEW ON TEMPERATURE FIELD IN CURING PROCESS OF FIBER REINFORCED COMPOSITES

Wang Zhiyuan, Chen Gang, Zheng Zhicai

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The factors affecting the temperature field in curing process of composite and the research progress at home and abroad are reviewed, and the problems existed in the research are pointed out and the next research work is prospected.

KEYWORDS composite, curing process, temperature field

2010 Asiamold 推出特色展示廊及展示新技术

超过 200 家主要模具供货商已落实参加 2010 年 Asiamold——广州国际模具应用与设计及制造技术展览会,本展会是区内最具活力的模具产业商贸展,集模具制造、设计及应用于一身。第四届展会将于 2010 年 9 月 15 至 17 日在广州保利世贸博览馆举行。

Asiamold 一向被公认为面向全球的高效商贸平台,至今已售出 75% 的展位,落实参展的知名厂商包括鸿利达、精科模具、麦士德福、牧野、Schmiedewerke Groeditz、成丰、Tebis、思美创、艾特姆模具及优德精密工业。

此外,来自欧洲、中国香港特区、新加坡及美国的展商亦已确认参展。

(垣)