

RTM 主要缺陷的研究进展

齐燕燕 刘亚青 张艳君

(中北大学高分子复合材料工程中心, 太原 030051)

摘要 针对树脂传递模塑(RTM)成型过程中气泡、干斑两种主要缺陷, 综述了 RTM 成型过程中气泡和干斑的形成过程、产生原因和解决方法。并介绍了国内外针对这两种缺陷的研究现状。

关键词 树脂传递模塑 缺陷 气泡 干斑 研究现状

在各种制造工艺中, 树脂传递模塑(RTM) 由于具备效率高、投资低、工作环境好、能耗低、工艺适应性强等一系列优点, 被认为是制造轻质、高强和几何形状复杂的聚合物基复合材料制品最有潜力的成型工艺。它已广泛用于建筑、交通、电讯、卫生、航空航天等领域。

近年来, RTM 的应用和研究取得了显著的进展。然而, RTM 充模过程易产生气泡、干斑等多种缺陷, 严重影响了制品的质量。所以 RTM 缺陷的形成机理成为国内外学者研究的热点之一。

1 目前 RTM 存在的主要缺陷

由于模具设计不当、原材料性能欠佳或用量不合理及工艺参数选择不合理等因素, 使用 RTM 工艺成型的制品有时会出现种种缺陷。为了确保制品质量, 现对 RTM 工艺中出现的气泡和干斑两种主要缺陷进行分析。

1.1 气泡

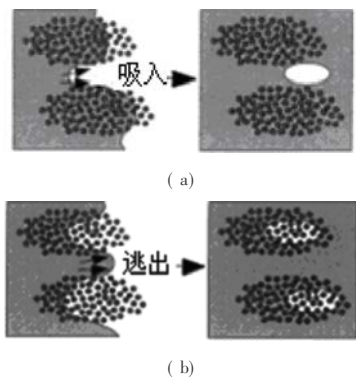
气泡是 RTM 制品常见的缺陷, 也是目前严重影响制品质量的难题。气泡缺陷的存在会导致纤维浸润性降低, 树脂与纤维界面粘接性差, 造成复合材料制品强度下降, 表面质量差。RTM 工艺是将纤维预成型体预先铺放在模具中, 然后再注入树脂, 因此树脂必须在发生固化反应之前迅速充满模腔并浸透纤维。由于树脂注入时间很短, 因此模腔内空气的排出时间有限, 使得 RTM 工艺中极易发生空气的包裹而形成气泡^[1]。

RTM 成型工艺充模过程中树脂在纤维增强材料中的流动主要有两种方式, 一是树脂胶液在纤维束间空隙内的流动; 二是树脂胶液在纤维束内纤维单丝间的流动^[2]。

在 RTM 充模过程中, 可以将玻璃纤维织物看成是多孔介质。孔隙有两种, 一是在纤维单丝之间形成的空隙及在纤维单丝表面的宏观或微观裂纹形成的空隙, 为微观空隙, 微孔的尺寸大小在 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2$ 数量级之间, 所形成的流体流动通道为微孔通道; 二是在相邻纤维束之间所形成的空隙, 为宏观空隙, 大孔隙的尺寸大小在 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2$ 数量级之间, 所形成的流体流动通道为大孔通道^[3]。

低粘度树脂胶液以较低速度注入模腔时, 由于表面张力作用, 纤维束内的胶液流动超前于纤维束间的胶液流动, 当纤维束内的流动前沿与横向纤维束遭遇时, 瞬时引发沿横向纤维束方向的两种相向流动。当这两种流动汇合时, 若轴向

纤维束间的树脂胶液仍未达到或超过横向纤维束, 因横向流动的液体已封闭了气体通道, 形成了气泡, 这种气泡为大气泡, 大小一般在 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2$ 数量级之间, 如图 1a 所示。而当胶液粘度较高, 或以较高速度注入模腔时, 纤维束间的流动超前于树脂在纤维束内的流动。此时, 纤维束内的毛细作用小于树脂注塑压力作用, 当胶液通过纤维束间的流动注满模腔之后, 纤维束内部胶液仍未能完全浸透纤维, 如此则造成纤维束内部存在气泡或缺胶现象, 这种气泡为微气泡, 大小一般在 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2$ 数量级之间, 如图 1b 所示。当缺胶发生时, 会产生一些大小在 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2$ 数量级之间的泡沫状气泡。这种泡沫现象只存在于靠近流动前缘的位置^[4,5]。



a—低速注射; b—高速注射

图 1 在纤维束间和纤维束内气泡的形成示意图

从理论上分析, 产生气泡的原因有 4 种^[1]。

(1) 模腔内树脂固化反应放热过高, 固化时间过短, 从而模腔中的气体没有完全排出。

(2) 树脂注入模腔时带入空气过多, 注射时间内无法全部排出, 甚至气泡一直居于模腔顶部, 从上而下的树脂不能将其携带出去。

(3) 树脂粘度过大, 气泡在注射时间内不能全部从制品中溢出, 而且由于树脂粘度大, 流动缓慢, 甚至可能刚将气泡携至制品侧面中部区(制品高度较大时)灌注即停止, 从而脱模后的制品夹含气泡(或坑状缺胶)较多。

(4) 树脂注入模腔的压力过大, 致使气泡包容在树脂

中,难以排出。

气泡含量会影响到材料性能,如层间剪切强度,纵、横向弯曲弹性模量,纵、横向拉伸强度和模量,压缩强度和模量,抗疲劳性能等。据报道,10%的气泡体积含量导致弯曲强度减小3%,拉伸强度减小3%,受扭剪切强度减小9%,碰撞强度减小8%^[6]。因而消除气泡成为提高制品质量的重要环节。

低速注射时,在纤维束之间所形成的大气泡如果没有比较大的压力冲击时,将处于一种相对稳定状态。但是这种气泡可以在纤维增强材料的厚度方向上下移动,在移动过程中,还可能与其它纤维束间的大气泡相互融合、贯通。当模腔基本充满时,采用较高的速度将树脂胶液快速注入模腔,可以排除大气泡。高速注射开始时,大气泡开始轴向移动,此时纤维束间的表面张力作用已基本消失,高速流体所造成的较高的压力冲击纤维束间的大气泡,使之变形、破裂,最终排出制品之外。

高速注射过程中,纤维束间的大气泡基本无法产生,但纤维束内部微气泡的形成及由此造成的缺胶现象会紧随着流动前沿产生。此时,如果在胶液刚刚充满模腔时立即停止注射,则这些气泡、缺胶等缺陷就会固定在纤维束之内。若在胶液充满模腔后以更快的注射速度强制胶液继续注入模腔,维持一定的压力,就会迫使纤维束内的气泡从其间排除。随着压力的升高,起初会有一些相对较大的气泡排出,之后,会继续有大量微气泡被排出。这些被排出的微气泡在纤维束间相互融合形成中等大小的气泡,这些尺寸在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2$ 数量级之间的气泡会很容易地被压力排除^[4]。

真空法是消除气泡的有效方法。在压力低于 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,增强材料中某一点的空隙含量比压力等于或高于大气压时的低。在真空作用下,由于树脂更容易穿透空隙,因而空隙含量大幅度减少,并改善纤维的浸润效果。根据理想气体定律可以证明,在真空作用下气泡的体积会变小,而小气泡容易移动消失。

振动也是减少气泡含量的方法。由于振动产生高的剪切速度,导致树脂粘度下降,因而促进了树脂的流动,改善了预成型体的浸渍,因而树脂分布更加均匀,也提高了树脂固化交联度,减少了气泡含量。振动可以减少气泡的产生,但只有当振动频率为某一特定值时,气泡含量才为最低值,且值域非常小^[6,7]。

1.2 干斑

使用RTM工艺的制品内部出现干斑的主要原因是浸润不充分。比起气泡缺陷,干斑对制品质量的影响更严重。干斑通常指浸润不充分或完全没有树脂浸润的面积较大的区域。若干斑出现在结构承受载荷的关键位置,将直接影响制品是否合格,甚至导致制品完全作废。

干斑发生变化分为3种情况,第一种,干斑周围区域树脂的饱和压高于干斑内空气压,导致树脂流入干斑内,使干斑体积减小,内部气压增加,直至达到与外界平衡为止。这

说明干斑在最初形成时,其体积大小依赖于树脂注塑压力,树脂高压注射可以减小干斑的体积。第二种,干斑周围树脂饱和区内存在压力梯度,当干斑经历第一种变化后,树脂从高压区流入干斑内,空气变成小气泡从低压处逃逸掉。第三种,当干斑内的气压和饱和区的压力达到平衡时,此时树脂饱和压等于干斑内的气压,树脂在毛细管压力的作用下进入干斑内,干斑体积逐渐变小,即毛细效应影响干斑的变化^[8]。

对于制品内部出现干斑的原因,发现通常是由于玻璃纤维浸润不充分或者是由于充模过程中的排气口位置设置不当。一般由于成型制品的几何形状复杂,充模时通常会设置多个排气口。对于一个排气口来说,由于成型体的渗透率不均匀,使得树脂沿着渗透率小的区域边缘流动;如果树脂在分散介质中间和底面流动前沿的位置不同,先到达的树脂在底部没有润湿前就封闭排气口,从而在排气口和随后的树脂流动前沿间包裹空气,形成干斑^[9];如果树脂由于分散层高的渗透性流向顶部,这使得树脂在从顶部流动到达底部的过程中形成放射性的喷射从而形成大面积的干斑^[10]。同时,形成干斑也有其它的原因,比如,同期制品中出现干斑的都是制品的某个部位,这时也应考虑是否是由于玻璃纤维被污染而造成。

国内外研究人员针对这些影响因素,在消除制品内部干斑方面做了大量工作,通过不同的措施来达到提高制品质量的目的^[1]。比如:

(1) 通过分析和调节树脂粘度。

(2) 修正模具流道设计,查看模具流道是否太长或太窄,及时改进模具来研究模具流道对树脂流场的影响及辅助功能。

(3) 检查注射口和排气口,改进注射口和排气口的设计。

操作时排除干斑有切实可行的方法,如当模腔注满后,不停止注射,让更多的树脂流出模具出口,但这样将造成浪费。更好的方法是,当模腔注满后,关闭排气口,继续注射树脂,增加模腔内的压力到设定值后,保压一段时间,再打开排气口,树脂和裹入的空气一同从排气口排出,重复这一过程所起到的排除干斑的实际效果更好^[8]。

2 气泡、干斑缺陷问题国内外研究现状

近年来,针对RTM工艺中所存在的气泡和干斑缺陷问题,国内外的专家学者开展了大量的理论和实验研究。通过观察RTM工艺充模过程中树脂的流动,探索缺陷形成及消除机理。

对气泡缺陷的形成问题,最早开展浸润研究的是J. G. Williams等^[11],在流动观察实验中他们发现,当流体在流动前沿流过后,一些气泡仍然存在于纤维床中,测得气泡体积含量不超过4%,但没有深入探讨其与流体及增强材料性能的关系。并且发现表面张力对空气的包裹有一定的影响,因而他们提出了表面张力对流速及树脂在纤维中的流动形态的影响。

根据 RTM 两种类型的流动模型。R. S. Parnas 等^[12]建立了垂直于纤维束流动过程中气泡裹入的一维模型,描述了纤维束间大孔隙中及纤维束内小孔隙中树脂流动前沿的形态,提出了纤维束结构对气泡形成的影响。Y. T. Chen 等^[13]建立了类似于 R. S. Parnas 的模型。两种模型的不同点是 Y. T. Chen 等建立的模型包括了毛细管压力对纤维束浸渍的影响。A. W. Chan^[14]利用建立的模型分析了在 RTM 中双向非编织纤维预成型体树脂的流动和包裹的空气。N. Patel 等^[15]探索了 RTM 充模过程中纤维浸润和气泡形成问题。他们通过流动可视化实验研究充模流动中气泡的形成机理,提出气泡形成与毛细作用力和液体-纤维-空气的接触角有关。

许多学者根据理论分析描述在 RTM 中气泡形成的机理。C. Binetruy^[16]建立分析模型描述整体流动与纤维轴向平行时纤维束的渗透性。根据在纤维束内轴向和横向流动机理研究,这个模型显示纤维的主要浸润过程是从横向到轴向。整个过程中轴向流动被忽略从而简化了纤维束的浸润。M. K. Kang^[17]提出一个数学模型描述当整体流动是横向时气泡形成的机理。这个模型显示对于给定的纤维预成型体,树脂速率和毛细压力效应用毛细管数值描述。根据适当的标准,可预知在纤维束间气泡的尺寸和含量。Hu Jinlian 等^[18]提出在多层编织纤维中非平面渗透性的理论研究,主要研究多层编织纤维中连接面气泡的形成。根据多层编织纤维两种复杂模型中的两个简单单元,建立了数学模型分析气泡的形成和尺寸。流动前沿和气泡形成过程用控制体积的方法模拟。M. K. Kang 等建立了数学模型描述在树脂流动前沿微观不稳定速率区域内气泡的形成,将整体压力梯度和局部毛细压力用于计算在流动前沿纤维束内外的树脂速率,进一步假设了气泡的尺寸和数量。这个模型成功地分析了大型纤维预成型体一维流动中的实验数据^[5]。

国内武汉理工大学王继辉等^[2]采用实验和数值模拟相结合的方式研究 RTM 工艺缺陷形成机理和充模过程的优化控制方法,通过理论分析,建立了多层编织布的断面分析模型,得到断面内气泡形成的多种影响因素,在此基础上,通过可视化实验和数值模拟技术进行了验证和统计分析,从材料设计的角度上来探讨气泡的消除方法。对提高 RTM 制品质量和促进 RTM 工艺的广泛应用具有重要意义。

浙江大学邵雪明^[19]以多层机织布为对象,首先基于两个分别对应于两种典型叠加模式的单元结构模型,通过理论分析,建立了多层机织布纵向切面内气泡形成的分析模型;然后采用有限元-控制体积方法对单元结构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一致,均表明不同局部区域差异很大的渗透系数是气泡形成的最根本原因,而纬线的轴向渗透系数和经线的横向渗透系数之比对多层机织布纵向切面内气泡的形成及尺寸起着决定性的作用。

综上所述,可以看到影响 RTM 成型工艺中气泡缺陷形

成的主要因素是树脂的粘度、增强材料织物的结构形式与性能、孔隙率、模具表面质量、模具温度和注塑压力。但模具温度和注塑压力对于气泡含量的影响尚不清楚。一般地,较低压力下树脂对纤维束的浸润效果比较高压力下的好,因为较高压力使树脂的流动速度较快;但较高的注塑压力可以冲走裹在增强材料里面的气泡。在注射过程将要结束时给流动前沿施加一个比较大的压力,可以排出大量的气泡。然而国内外目前的研究工作尚未全面地评价这些机理或阐述它们之间的相互作用。

分析预成型体中干斑的形成和对它的预测是目前研究的重点。在确定的纤维之间建立树脂流动模型可预测干斑的含量。B. Markicevic 等预测不同预成型体中干斑的含量并且分析分散层性质对干斑含量的影响。他们还建立了模型来模拟充模过程中纤维层和嵌件堆积引起的预成型体不均匀。这个模型与预成型体质量和所通过的路径对干斑形成不同有关。对于松散多孔介质,K. Hoes 等^[20]报道了不同位置渗透率的变化,认为预成型体是不均匀材料,而且主渗透率值的变化与位置的变化率无关。

数值模拟技术为研究 RTM 工艺缺陷影响因素提供了有效的工具,RTM 工艺过程的计算机模拟分析最终目的是确定成型工艺参数及保证制品质量。RTM 工艺过程模拟可预测不同工艺条件下的注模时间,预测模腔内压力分布情况,预测温度场和固化度场的分布情况,显示任意时刻的树脂流动前峰位,以及预测可能出现的主要工艺缺陷干斑,这些预测的结果将为优化工艺设计提供重要依据^[6]。

3 结语

随着科学技术的发展和国内外各科研单位和生产厂家对 RTM 工艺的重视程度及认识程度的加深,近十几年来,国内外许多学者对 RTM 成型工艺中缺陷的形成及消除进行了深入细致的研究。目前,我国复合材料行业主要是靠引进国外的 RTM 设备技术从事 RTM 制品的生产制造。只要我们正视与国外 RTM 工艺技术上的差距,加强开发研究,对于全面深入了解缺陷形成机理及消除措施,改进并完善 RTM 工艺,提高制品的性能具有极其重要的意义。

参考文献

- 1 冯武. RTM 工艺缺陷形成机理与控制方法研究: [硕士学位论文文]. 武汉: 武汉理工大学, 2005
- 2 王继辉, 等. 玻璃钢学会第十四届全国玻璃钢复合材料学术年论文集, 大连: 大连理工大学出版社, 2001
- 3 李柏松, 等. 云南大学学报(自然科学版), 2002, 24(1A): 280
- 4 李柏松, 等. 第十一届全国复合材料学术会议论文集, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000
- 5 Kang M K, et al. Composites Science and Technology, 2000, 60: 2427
- 6 戴福洪, 等. 宇航材料工艺, 2002(6): 14
- 7 路慈玲, 等. 玻璃钢学会第十四届全国玻璃钢/复合材料学术年论文集, 大连: 大连理工大学出版社, 2001
- 8 [英] 艾伦·哈珀. 树脂传递模塑技术. 董雨达译. 哈尔滨: 哈尔滨

- 工业大学出版社, 2003.
- 9 Baichen Liu, et al. Composites: Part A, 1996, 27: 135
- 10 Markicevic B, et al. Composites: Part A, 2005, 36: 851
- 11 Williams J G, et al. Polymer Engineering and Science, 1974, 14 (6): 413
- 12 Parnas R S, et al. SAMPE Quart, 1991, 22: 53
- 13 Chen Y T, et al. AIChE J, 1995, 41(10): 2261
- 14 Chan A W, et al. SAMPE Quart, 1992, 23: 45

- 15 Patel N, et al. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(10): 837
- 16 Binetruy C, et al. Journal of Composite Materials, 1998, 32(3): 223
- 17 Kang M K, et al. Composites Science and Technology, 2000, 60: 2427
- 18 Hu Jinlian, et al. Composites: Part A, 2004, 35: 595
- 19 邵雪明. 复合材料学报, 2003, 20(3): 57
- 20 Hoes K, et al. Composites: Part A, 2002, 33: 959

THE RESEARCH DEVELOPMENT OF MAJOR DEFECTS IN RTM PROCESS

Qi Yanyan, Liu Yaqing, Zhang Yanjun

(Engineering Center of Polymer Composite, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Aiming at the inevitable defects in resin transfer molding (RTM) process, such as voids and dry spots, the process and cause of formation of voids and dry spots and their solutions were reviewed, and the research status of the two defects at home and abroad was introduced.

KEYWORDS resin transfer molding, defect, void, dry spot, research status

“工程塑料网”启用新域名及《工程塑料应用》杂志更改投稿信箱的通知

随着“工程塑料网”网站影响的不断扩大,“工程塑料网”已启用新域名:**www.epa1973.com**

www.中国工程塑料.com

为便于统计与管理,请“工程塑料网”网站的广大网友

使用新域名访问网站。《工程塑料应用》杂志投稿信箱更改为:**epa@epa1973.com**

原投稿信箱还可使用到今年年底。为方便管理,确保您的稿件能被准确接收,请广大作者尽量使用新信箱。

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》已出版

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇,尤其突出了中国工程塑料工业“十一五”发展规划,塑料分析测试新技术、新仪器,塑料改性、加工、应用新技术,欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 7 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐 号: 1602001229014425546