

# RTM工艺过程中气泡形成机理及排除方法研究进展

张彦飞<sup>1</sup> 刘亚青<sup>1</sup> 杜瑞奎<sup>1</sup> 陈淳<sup>2</sup>

(1 中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

(2 北京玻璃钢研究设计院,北京 102101)

**文 摘** 根据国内外的研究成果对 RTM工艺过程中气泡的形成机理及其研究方法、排除方法等进行了全面的分析总结,并且对 RTM气泡研究的未来方向进行了展望。

**关键词** RTM,气泡,形成,排除

## Study Development of Mechanism for Void Formation and Elimination During RTM Processing

Zhang Yanfei<sup>1</sup> Liu Yaqing<sup>1</sup> Du Ruikui<sup>1</sup> Chen Chun<sup>2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

(2 Beijing FRP Research & Design Institute of China, Beijing 102101)

**Abstract** Based on the domestic and foreign study achievements, the paper roundly analyzes and summarizes the mechanism of voids formation, ways of study and eliminating methods in RTM, and looks into the future of RTM void research.

**Key words** RTM, Void, Formation, Elimination

### 0 引言

有专家预测 RTM工艺将与 SMC、BMC一道成为 21世纪复合材料的主导成型工艺<sup>[1]</sup>。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。RTM工艺中的缺陷主要包括: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,气泡的存在不仅会引起纤维浸润性降低、粘接性变差、复合材料构件强度不一致及表面质量低劣<sup>[2]</sup>,而且还会降低复合材料的耐久性和耐疲劳性能<sup>[3]</sup>。Ghiorse S R<sup>[4]</sup>总结出制品中含有 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塑性化、削弱聚合物链、降低纤维—树脂的结合性能,从而使制件承重、尺寸稳定、使用寿命等基本性能严重丧失。本文综述了 RTM气泡的形成机理和排除方法,展望了 RTM气泡研究的方向。

### 1 气泡形成机理

树脂注入模具浸润增强材料为 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,它主要形成于 RTM工艺中复杂的树脂流动过程。

1974年, J. G Williams<sup>[5]</sup>研究发现气泡形成于液体流动前沿流过的纤维床中,并发现表面张力

收稿日期: 2005 - 12 - 14;修回日期: 2006 - 07 - 03

基金项目: 民口配套“十五”重点项目 (MKPT - 2004 - 25ZD)

作者简介: 张彦飞, 1974年出生, 硕士, 主要从事复合材料成型工艺的教学与研究

对空气包裹有一定的影响,提出了表面张力对流速以及树脂在纤维中的流动形态的影响。接着 K. Kurematsu<sup>[6]</sup>指出制件中气泡的形成在于 RTM 中树脂并不能理想的流过所有通道并排出其中的气体而彻底浸润纤维。1989年, J. A. Molnar<sup>[7]</sup>等人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是 RTM 成型气泡形成的关键。1991年 R. C. Peterson<sup>[8]</sup>等对 RTM 成型工艺模拟研究时提出了毛细作用理论。1993年 A. D. Mahale<sup>[9]</sup>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时,对毛细作用理论进行了进一步的证实。1995年 Chen Yung-Tin<sup>[11]</sup>在研究气泡形成时发现了微气泡和大气泡的存在,并提出了空气包裹理论。2001年王继辉、李柏松等利用可视化实验证实了该理论。后来的研究者在这些理论的基础上开展了大量的模型化、可视化以及模拟研究,但目前尚未形成完整的理论体系。

### 1.1 毛细作用理论

R. C. Peterson 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,见式(1):

$$C_a = \frac{\sigma}{\rho v R} \quad (1)$$

式中,  $C_a$  为毛细作用数,  $\sigma$  为液体表面黏度,  $v$  为液体表面流动速度,  $R$  为液体表面自由能。

通过这个概念 R. C. Peterson 等很好地解释了 J. A. Molnar 的实验现象:对同一种树脂,黏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黏滞力,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的结果。

毛细作用数反映了液体表面黏度、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树脂胶液及加工条件下气泡是否产生的判断标准。

A. D. Mahale<sup>[9]</sup>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,结果发现在临

界毛细作用数  $2.5 \times 10^{-3}$  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。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<sup>[10]</sup>,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。

### 1.2 空气包裹理论

Chen Yung-Tin<sup>[11]</sup>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 工艺中两种气泡形式: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研究提出了气泡形成的机理。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—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,开始包裹空气成为气泡,最后气泡迁移和汇集。Chen Yung-Tin 对 RTM 气泡形式的归纳和形成机理的推断,被后来的王继辉、邱桂杰等人所证实。

王继辉等人<sup>[11]</sup>在总结先前研究的基础上分析了树脂的充模流动、大气泡和微气泡的形成机理。王继辉认为树脂的充模流动可分为在纤维束间大孔隙内流动和纤维束单丝间的小孔隙内流动;在纤维束间形成的气泡为大气泡,而在纤维束内单丝间形成的气泡称为小气泡和微气泡。树脂胶液在成型体中的流动受两种驱动力的作用:动压力和毛细作用力。在纤维束单丝间的毛细作用力远大于纤维束间的毛细作用力,所以纤维束间树脂胶液流动主要受动压力控制,而在纤维束单丝间流动受毛细作用力控制;在不同类型纤维毡和不同性能的流体中发现流动模式和气泡形成机理相差不远。王继辉提出大气泡的形成机理是以双向编织毡为例的:在双向编织纤维毡中树脂的纵向流动和横向流动同时进行,在低流速时,两种流动前沿在双缝合线一边,而且纵向纤维束内的流动领先,当流动前沿向下一缝合线移动的时候,超前—滞后程度增加,纤维束内的流动前沿到达下一缝合线处在毛细作用力下发生横向流动,这将导致两个临近的流动前沿的汇合,如果此时纤维束间的流动仍未到达双缝合线,空气就被包裹住,纤维束内就形成了气泡,单向纤维毡与双向纤维毡中气泡形成的机理极其相似,而在高速流动下

会形成微气泡和浸润不良。同时以流体在单向编织毡中纵向流动和横向流动为例说明小(微)气泡形成的机理:在纵向流动中,小(微)气泡的形成还是与流动前沿的超前一滞后现象有关,当黏性力大于毛细作用力,纤维束间空隙内的流体超前,超前的流动前沿从大空隙向纤维束内部扩散,扩散到纤维束内的流体与在纤维束内沿流动方向前进的滞后的流动前沿相遇,当两者汇合时,就形成了小(微)气泡;在横向流动中与纵向流动不同的是即使在较低的流速下也有微气泡产生,在低流速下,流动前沿到达纤维束边缘时,树脂首先渗入缝合线中而形成流动前沿的超前一滞后,随后产生横向流动或交叉流动,即缝合线中的树脂在毛细作用下渗入纤维束中,当两股渗入流反向汇聚时,或者完全融合或者裹入空气而形成微气泡。

后来的研究者在上述两个理论的基础上对RTM气泡形成进行了深入的研究,其研究主要体现在以下三个方面。

### (1)模型化研究

Pamas等<sup>[12]</sup>建立了垂直于纤维束流动过程中气泡形成的一维模型,这个模型很好地验证了J. A. Molnar的观察结果,纤维间大孔隙中及纤维束内小孔隙中树脂流动前沿的形态的描述与J. A. Molnar观察的结果完全一致,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,预测结果被后来的研究者证实;M. K. Kang<sup>[13]</sup>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;N. Patel<sup>[14]</sup>建立的树脂基体在多孔介质中流动模型以解释气泡形成机理;而邓燕平<sup>[15]</sup>分析了现有树脂的流动模型、工艺过程中气泡的形成和排出以及现有模型用于非均相孔隙纤维介质体系的差距。

### (2)可视化研究

T. S. Lundstrom<sup>[16]</sup>设计了透明的注射模具,通过使用显微镜观察微小区域内流体的流动形态分析RTM工艺充模过程中气泡的形成过程;N. Patel等通过流动可视化实验研究充模流动中气泡形成机理,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,探索了RTM充模过程中纤维浸润和气泡形成问题;冯武<sup>[17]</sup>以多层方格布为对象,在宇航材料工艺 2006年 第5期

理论分析的基础上,通过可视化试验对多层方格布断面气泡形成进行了研究。

### (3)流动模拟研究

邵雪明<sup>[18]</sup>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符合一致;冯武以多层格子布为对象通过数值模拟了气泡形成原理及研究了横向纤维束和纤维束间通道宽度比对气泡尺寸的影响。

## 2 气泡的排除方法

要排除气泡,必须找到气泡的诱因后有针对性地制定措施。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(黏度、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,R. C. Peterson<sup>[8]</sup>认为注射压力增加,会使气泡体积减小且流动性增加,并通过考察毛细作用数体现了注射压力对气泡的形成有影响,C. F. Johnson<sup>[19]</sup>也主张采用高压注射以减少气泡;早在1976年F. Ives<sup>[20]</sup>等就得出低黏度树脂有利于气泡减少的结论,S. Bernardini<sup>[21]</sup>和J. S. Hayward<sup>[22]</sup>等也认为树脂应该有较低的黏度,以利于浸润,从而减少气泡的产生,而张成武<sup>[23]</sup>也指出RTM工艺所用树脂应该高消泡、低黏度、高浸润以解决国内RTM成型工艺中存在的气泡问题。李彩球提出升高模腔温度以降低树脂黏度排除气泡;表面张力对空气包裹的影响也很早被发现,A. W. Chan<sup>[24]</sup>等在其纤维束内圆柱形气泡形成模型就考虑了表面张力的影响以使其模型更接近实际,而秦伟<sup>[25]</sup>却直接利用超声的空化作用使树脂黏度和表面张力降低,并且使纤维与树脂的浸润性改善,从而使制件中气泡减少,性能得到很好改善;纤维类型对气泡形成的影响主要体现在其各个方向渗透系数差异上,当树脂充注时,树脂会产生不同方向的流速差,流动快的胶液有可能与流动滞后胶液封锁空气而形成气泡,邵雪明认为这是气泡形成的根本原因,并用数值模拟试验验证了这个结论,冯武也指出渗透系数差异对气泡形成有很大影响;表面处理与否对气泡形成影响很大,Stabler Wilson R<sup>[26]</sup>等和张成武把表面处理作为一种排除手段。总之,树脂、增强材料的特性和加工条件均会对气泡产生影响。

## 2.1 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”。“一长”指树脂胶凝时间长,“一快”指树脂的固化时间快(指树脂从胶凝到达最高放热峰的时间)。“两高”指树脂具有高消泡性和高浸润性,“四低”指树脂的黏度低,可挥发分低,固化收缩率和放热峰值低。李彩球认为合适的树脂黏度是25℃时0.5~1.5 Pa·s。增强材料方面有研究者建议横向和纵向选用不同类型的增强材料,增强材料的含水率要低,因为水分存在会降低树脂与增强材料的浸润;固化剂选用过氧化乙酰丙酮(AAPO)比过氧化甲乙酮(MEKP)要好,可以缩短成型时间。

## 2.2 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,此时高速注入不会影响模腔内压力变动和预成型体结构,并且排除了气泡。

## 2.3 真空辅助成型

C. F. Johnson很早就采用了真空辅助成型排除气泡, J. S. Hayward等发现真空辅助成型排除气泡得到制品的孔隙率低,剪切和弯曲强度增加。对制品进行图像分析发现孔隙率明显降低,在真空辅助下孔隙率为0.15%,而没有真空辅助的孔隙率为1.0%。此外T. S. Lundström对真空辅助成型排除气泡也进行了深入的研究。可见采用真空辅助RTM成型,使模腔中空气被大大的抽出,既减少了气泡数量,又增加了树脂和增强材料间的浸润,提高了制件性能。

## 2.4 蒸发排气成型

K. F. Hutcheon等<sup>[27]</sup>发明了蒸气排气法来替代真空辅助成型。他们将加入蒸发剂的增强材料铺入预热的模腔,此蒸气可溶于树脂的流动前锋,或者在注射压力下凝结成液体溶于树脂中。选择的蒸发剂有苯乙烯(沸点147℃)、甲苯(沸点110℃)及水等。K. F. Hutcheon等还报道了60℃左右时成功应用几种制冷剂的实验。采用蒸发排气法原理简单,且可以有效地排除空气,热分析表明在整个充模过程中可以实现自供热使排气持续进行。

## 2.5 振动辅助成型

B. S. Baig和R. F. Gibson<sup>[28]</sup>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黏度,从而缩短充模时间。F. Song和E. O. Ayorinde等<sup>[29]</sup>还进一步推测,振动除了有剪切稀释的作用外,还有利于树脂中的气体迁移,从而降低其气泡产生的概率。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(40~60 kHz,功率0~400 W),利用超声波空化效应和声流作用排除胶液中的多余气泡。这种方法不仅可以有效地排除气泡降低制品的孔隙率,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。汪炜、刘正勋等人<sup>[30]</sup>发明了压力激波排气法,即采用脉冲超声波技术,利用压电式激波发生器在液体介质中形成具有瞬时高压效应的压力激波(200~2000 kHz,功率0~2 kW),对模腔内树脂产生定向瞬时压力扰动促进模腔内树脂活动,增强树脂对纤维的浸润性,排除多余气体和微气泡。此方法,不仅可以促进模腔内树脂流动,而且不影响工艺系统的稳定性,有利于提高成型过程中树脂对纤维的浸润性和减少孔隙率,可应用于RTM除气技术领域。

## 3 结语

30年来,研究者对RTM中气泡的产生、影响及控制因素同树脂流动的关系做了全面研究,提出了相应的排除气泡方法,已经基本上解决了RTM中的气泡问题。

随着计算机技术的发展,计算机将越来越多地介入RTM气泡的研究领域,RTM气泡的研究也越来越趋向于数值模拟和仿真研究,而且数值模拟也将从一维、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;理论模型也将由单一参数、理想状态向更复杂的多参数、更接近实际的方向发展,从而彻底、全面地解决RTM中的气泡问题。

## 参考文献

- 1 王继辉,邱桂杰. LCM成型工艺中气泡形成原理. 见:玻璃钢学会第十四届全国玻璃钢/复合材料学术年会, 2001: 121~126
- 2 李彩球,刘晓惠. RTM制品常见缺陷及其对策. 玻璃钢/复合材料, 2005; (3): 41~42
- 3 高国强,薛忠明. RTM工艺过程中缺陷产生机理分析. 宇航材料工艺, 2006年 第5期

析. 玻璃钢/复合材料, 2001; (2): 26 ~ 29

4 Ghorse S R. Effect of void content on the mechanical properties of carbon/epoxy laminates SAMPE Quarterly, 1993; 24 (2): 54 ~ 59

5 Williams J G, Morris C E M, Ennis B C. Liquid flow through aligned fiber beds Polymer Engineering and Science, 1974; 14 (6): 413 ~ 419

6 Kurematsu K, Koishi M. Kinetic studies on void formation during liquid epoxy resin impregnation through polyester non-woven fabric Colloid and Polymer Science, 1985; 263 (6): 454 ~ 461

7 Molnar J A, Trevino L, Lee L J. Liquid flow in molds with prebated fiber mats Polymer Composites, 1989; 10 (6): 414 ~ 423

8 Peterson R C, Robertson R E. Mechanisms affecting void distribution and elimination in resin transfer molding In: Proceedings of the 8th Advanced Composites Conference, Chicago USA, 1992: 63 ~ 67

9 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

10 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

11 Chen Y T, Macosko C W, Davis H T. Wetting of fiber mats for composites manufacturing: II Air entrapment model AIChE Journal, 1995; 41: 2 274

12 Pamas R S, Phelan F R. The effect of heterogeneous porous media on mold filling in resin transfer molding SAMPE Quarterly, 1991; (1): 53 ~ 60

13 Kang M K, Lee W I, Hahn H T. Formation of microvoids during resin transfer molding process Composites Science and Technology, 2000; 60: 2 427 ~ 2 434

14 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

15 邓燕平, 柴孟贤. 非均相孔隙纤维介质的 RTM工艺探讨. 工程塑料应用, 1996; 24 (6): 29 ~ 31

16 Lundström T S. Void formation and transport in RTM process Society for the Advancement of Material and Process Engineering (USA), 1994: 108 ~ 109

17 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

18 邵雪明. 纺织复合材料预制件多层机织布内气泡形成机理. 复合材料学报, 2003; 20 (3): 57 ~ 63

19 Johnson C F, Chavka N G. Perform development for a structure composite crossmember In: Proceeding 4th Annual Conference on Advanced Composites, 1988: 353

20 Ives F, Macdonell R. In: Proceedings of the 31th annual technical conference of the reinforced plastics/composites institute (SPI), 1976: 18

21 Bernardini S. In: Proceeding of the 35th annual technical conference of the reinforced plastics/composites institute (SPI), 1980: 15

22 Hayward J S, Harris B. Effect of process variables on the quality of RTM moulding SAMPE Journal, 1990; 26 (3): 39 ~ 46

23 张成武. 国内 RTM成型中应该解决的几个问题. 玻璃钢/复合材料, 1998; (2): 36 ~ 38

24 Chan Albert W, Morgan Roger J. Model on formation of rod-like voids in fiber tows SAMPE Quarterly, 1993; 24: 49

25 秦伟. 树脂传递模塑碳纤维织物/环氧复合材料界面性能研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2002

26 Stabler Wilson R, Tatterson Gary B, Sadler Robert L et al. Void minimization in the manufacture of carbon fiber composites by resin transfer molding SAMPE Quarterly, 1992; 23: 38

27 Hutcheon K F. The application of resin transfer moulding to the motor industry. MPhil Thesis The University of Nottingham, 1989

28 Baig B S, Gibson R F. Vibration assisted liquid composite moulding In: Proc. 11th Annual ESD advanced composites conference, Dearborn, Michigan USA, 1995: 645

29 Song F, Ayoride E O. Model development in the simulation of vibration assisted liquid composite moulding In: Proceeding of the 11th advanced composites conference, Dearborn, Michigan USA, 1995: 203 ~ 212

30 汪炜, 刘正勋, 刘浏等. 树脂传递模塑工艺的压力激波除气装置及方法. 中国发明专利, CN1718414A2006

(编辑 吴坚)