

热固性树脂中孔隙形成条件的定量测试方法与影响因素

徐骥威, 李敏*, 顾轶卓, 张佐光

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 根据热固性树脂基复合材料的热压成型特点和扩散形成孔隙机制, 建立了一种离线的孔隙形成条件定量测试方法, 可实现孔隙率-树脂压力变化关系的定量测定。采用该方法研究了两大类环氧树脂体系固化过程中凝胶温度、相对湿度、树脂压力等条件对孔隙形态和分布的影响, 并与修正的 Kardos 气泡模型的理论计算结果进行了对比分析。结果表明: 所建立的测试方法可以模拟热压工艺条件离线测定水汽形成孔隙情况, 结果重复性好; 不同条件下树脂压力与孔隙率的关系均呈指数衰减的变化规律; 凝胶温度和相对湿度对孔隙率影响显著; 树脂种类明显影响孔隙率大小和形态分布。研究结果为热压工艺复合材料孔隙缺陷的控制提供了重要的测试方法和实验依据。

关键词: 复合材料; 热压工艺; 孔隙; 测试方法

中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A

Quantitative measuring method and influencing factors of void formation conditions in thermosetting resins

XU Jiwei, LI Min*, GU Yizhuo, ZHANG Zuoguang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: An off line measuring method of void formation conditions was designed based on the characteristics of the hot press process for resin matrix composites and the mechanism of void formation controlled by diffusion. This method can quantitatively determine the relation between resin pressure and porosity. By means of this method, the effects of gel temperature, relative moisture and resin pressure on void formation conditions in two epoxy systems were studied, including void content, morphology and distribution. The modified Kardos void model was compared with the experiments. The results indicate that the method can be used to simulate the void formation process caused by hygroscopic moisture in the hot press process, and it has good repeatability. The evolution of resin pressure vs porosity follows the exponential decay function. Moreover, the gel temperature and relative moisture have great effects on porosity, while the resin type influences porosity, morphology and distribution of voids remarkably. The study provides an important measuring method and experimental evidence for void defect control in composites during the hot press process.

Keywords: composites; hot press process; voids; measuring method

复合材料成型工艺中孔隙形成过程十分复杂, 受到多种因素的影响^[1], 由于尚未搞清这些因素之间的关联及其对孔隙形成的影响规律, 制定科学有效的孔隙控制方法十分困难。

对于热压成型过程, 许多学者对孔隙的形成过程进行了研究, 如 Springer^[2-3] 和 Kardos^[4-9] 分别

从机械夹杂形成气泡和经典成核理论分析了孔隙的形成, 并建立了相应的模型。这些研究对孔隙缺陷的消除和工艺参数的优化有着非常重要的指导意义。但是由于热压工艺中的物理、化学变化过程较为复杂, 理论模型中的边界条件不易确定, 从而限制了模型预测的准确度, 较难通过理论分析得到各

收稿日期: 2007-07-13; 收修改稿日期: 2007-09-17

基金项目: 北京航空航天大学博士研究生创新性研究基金资助

通讯作者: 李敏, 博士, 主要研究先进树脂基复合材料 E-mail: leemy@buaa.edu.cn

种因素与孔隙缺陷之间的定量关系。本文中针对热压工艺的特点和扩散控制的孔隙形成机制, 建立了一种离线的孔隙形成条件定量测试方法, 在此基础上研究了树脂压力、凝胶温度、相对湿度、树脂种类等因素对孔隙含量和孔隙形态分布的影响, 为孔隙缺陷控制方法的建立提供了重要的实验手段和实验依据。为了从树脂压力和工艺性特点讨论孔隙形成, 故采用不含纤维的树脂体系进行研究。

1 实验

1.1 实验原材料

BA 9916 环氧树脂体系, 北京航空制造工程研究所; 5224 环氧树脂体系, 北京航空材料研究院。

1.2 实验方法

1.2.1 孔隙形成条件测试方法

热压工艺中孔隙主要通过高温下挥发分扩散生长而形成, 在零吸胶或少量吸胶的情况下, 必须维持一定的树脂压力, 以抑制气泡的生长^[3]。可见, 为了研究孔隙形成的定量规律, 需要控制温度和树脂压力的大小, 从而考察不同工艺条件下孔隙缺陷的程度。由于实际工艺过程的复杂性, 很难准确地控制温度和树脂压力, 不利于孔隙形成的定量分析; 此外采用实际的热压工艺方法进行研究, 实验周期较长且成本较高。

为此, 本文中建立了一套实验装置, 可以准确地控制试样内部的温度和树脂压力, 使树脂体系在类似于热压成型的工艺条件下成型固化, 测量固化试样的孔隙率, 并观察其形态和分布, 从而实现孔隙缺陷形成条件的定量测试。图 1 是实验模具示意图。该模具由柱塞、下模板和腔体所组成, 腔体内径为 25 mm, 深 70 mm, 内置加热元件和热电偶, 与温控箱连接可以实现腔内温度的控制, 精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。测试时, 将试样置于腔体内, 按图 1 所示组装, 利用小型压机对柱塞加压。由于试样尺寸较小, 可以忽略试样内部的温度梯度; 柱塞和下模板与腔体内部有紧密的配合而又不影响柱塞的移动, 保证了实验过程中树脂不发生流动, 即可认为施加的压力完全由树脂承担^[1]。

对于扩散控制的孔隙形成过程, 树脂凝胶前温度的升高促进气泡的生长^[3], 而树脂压力的增加抑制气泡的产生^[3]。为了研究这两种工艺参数的影响, 实验中根据树脂体系的凝胶特性以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至一定温度并恒定一定时间, 使树脂在该温度下凝

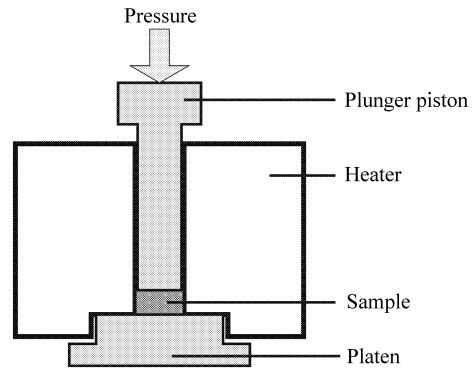


图 1 孔隙形成条件测试模具示意图
Fig. 1 Schematic of void formation conditions testing equipment

胶; 而压力在整个过程中维持恒定, 在不同的温度下改变压力成型试样, 并进行后处理使其达到相同的固化度; 最后测定孔隙率和孔隙形态分布, 得到每一温度下树脂压力与孔隙缺陷的定量关系。

1.2.2 试样制备与孔隙缺陷的表征

以树脂体系为研究对象时, 在流动性较高的温度下制成 $\Phi 25\text{ mm}$ 的圆片, 厚度在 1 mm 左右, 于一定环境湿度下晾置 4d, 湿度的控制由饱和盐水实现^[9]。

固化后的试样根据 GB 1033-86 塑料密度和相对密度试验方法, 采用密度法测定孔隙率。树脂体系由于试样透明, 可以直接观察孔隙的形态和分布。

1.2.3 实验重复性

为了考察测试方法的可靠性, 进行了重复性实验。表 1 是 BA 9916 树脂和 5224 树脂的一组结果。实验表明, 同一条件下, 孔隙缺陷程度基本一致, 证明了测试结果的可靠性。

表 1 实验重复性验证

Table 1 Validation of the experiment repeatability		
Resin type	BA 9916	5224
Porosity / %	1. 96	5. 10
	1. 80	5. 33

2 结果与讨论

2.1 凝胶温度和湿度对孔隙形成的影响

Kardos 认为树脂中溶解的吸湿水是形成孔隙的主要原因。当树脂压力低于树脂中气泡的内压时, 溶解在树脂中的水通过扩散作用进入气泡使其

生长,直到树脂发生凝胶,气泡才被固定下来形成孔隙。若忽略夹杂空气的影响,并用树脂放置环境的相对湿度 R 代替树脂中水的摩尔分数时,该理论可表达成下式³ :

$$P_r \geq P_{min} = 5.0 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4892}{T}\right) R \quad (1)$$

式中: P_r 是树脂压力 (MPa); P_{min} 是抑制孔隙形成的最小树脂压力 (MPa); T 是任意时刻的温度 (K)。可见,温度和相对湿度对抑制孔隙形成的临界树脂压力有重要影响。

图 2 是不同凝胶温度和相对湿度下 BA 9916 和 5224 树脂体系中孔隙率随树脂压力的变化结果。可以看到,在不同温度和湿度下两种树脂体系的孔隙率均随树脂压力的增加呈现出指数衰减的规律,即

$$\Phi = \Phi_0 + A \exp(-P_r / t) \quad (2)$$

式中: Φ 为固化后树脂的孔隙率 (%); P_r 为树脂压力 (MPa); Φ_0 、 A 、 t 为常数。从拟合曲线上可以找到孔隙率为 0 的树脂压力值,若成型工艺中可使树脂压力维持在该值附近,便可有效地消除孔隙缺陷。

从图 2 中还可以看到,相同树脂压力下,随着凝胶温度和相对湿度的增加孔隙率增加。凝胶温度的增大使水蒸气的饱和蒸汽压增大,相对湿度的增加使树脂中的吸湿水含量增加,这两方面都会引起气泡内压和气泡生长能力的增大,即抑制孔隙形成需要更大的树脂压力。

BA 9916 和 5224 树脂中孔隙的形态与分布随树脂压力的变化有着相似的规律。图 3 是一组不同树脂压力下固化的 BA 9916 树脂试样。随着压力的增大孔隙的直径和数量不断减少,且孔隙均呈圆形。从图 3 中可以看出,对于树脂压力小孔隙率大的情况,孔隙大小分布十分不均匀,说明除了扩散作用外,气泡还发生了簇集从而形成了较大的孔隙,一些气泡没有来得及合并便被凝胶的树脂固定下来形成了细小孔隙。

公式 (1) 中忽略了夹杂空气的影响,夹杂空气本身可以在温度的作用下膨胀,同时可作为气泡核,为水汽扩散提供生长点。为了考察本实验条件下夹杂空气的影响,将未吸湿的 BA 9916 和 5224 树脂在干燥器中干燥 4d,于接触压下使树脂在 140℃ 凝胶固化,固化后 BA 9916 和 5224 树脂的孔隙率分别为 2.6% 和 16.7%,说明夹杂空气有显

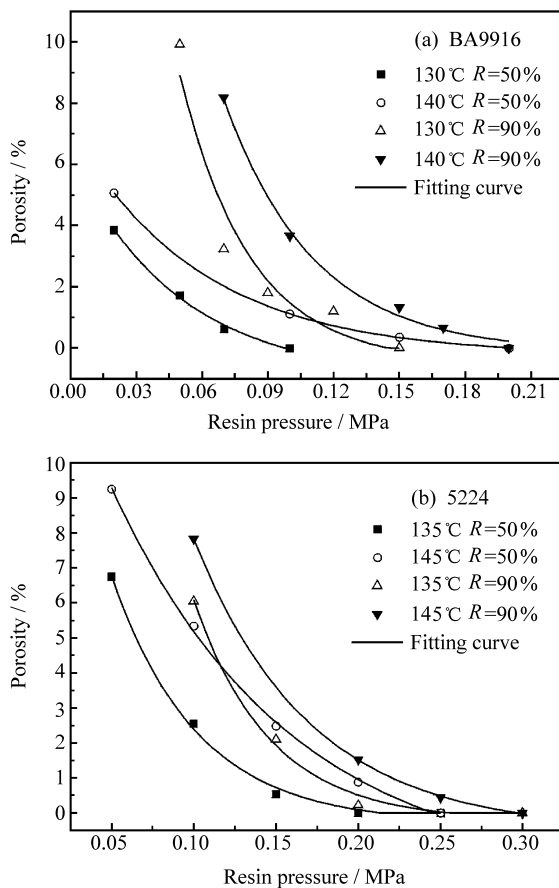


图 2 不同凝胶温度和相对湿度下孔隙率-树脂压力曲线
Fig. 2 The curves of porosity resin pressure under different gel temperatures and relative moistures

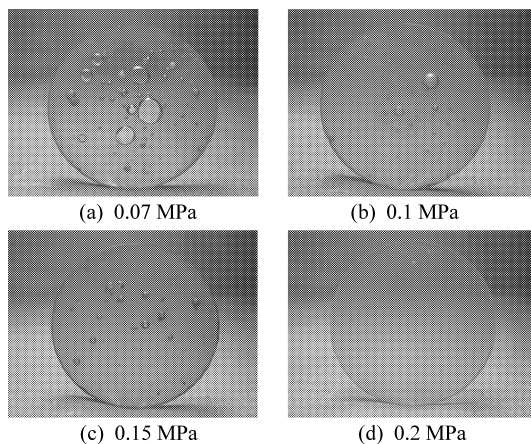


图 3 不同树脂压力下 BA 9916 中孔隙的形态与分布
Fig. 3 Morphology and distribution of voids in BA 9916 under different resin pressures

著影响,尤其是对于黏度较高的 5224 树脂体系。将夹杂空气视为理想气体,则式 (1) 可以修正为

$$P_r \geq P_{\text{trap}} = P_0 \frac{T}{T_0} + 5.0 \times 10^4 \exp\left(\frac{-4892}{T}\right) R \quad (3)$$

式中: P_{trap} 是考虑夹杂空气影响时抑制孔隙所需施加的临界树脂压力 (MPa); P_0 是大气压力 (MPa); T_0 是裹入夹杂空气的温度 (K), 可用室温代替。

将图 2 拟合曲线上孔隙率为零的压力值作为消除孔隙的临界压力 P_c , 与式 (3) 预测出的压力 P_{trap} 相比较, 结果见表 2。可以看到大多数情况下 P_{trap} 大于 P_c , 即按理论预测值控制树脂压力可以消除孔隙缺陷。

表 2 临界压力 P_c 与预测压力 P_{trap} 的比较

Table 2 Comparison between critical pressure P_c and forecast pressure P_{trap}

Resin type	Relative moisture / %	Curing temperature / °C	P_c / MPa	P_{trap} / MPa
BA 9916	50	130	0.096	0.169
		140	0.200	0.218
	90	130	0.145	0.276
		140	0.242	0.362
5224	50	135	0.213	0.192
		145	0.245	0.247
	90	135	0.255	0.316
		145	0.297	0.413

2.2 树脂种类对孔隙形成的影响

相同条件下, 树脂物理和化学性质的差异可能会对孔隙形成有较大影响。图 4 是 BA 9916 与 5224 树脂中孔隙率与树脂压力变化曲线的比较。尽管 5224 树脂在较低的温度下凝胶, 但相同压力下孔隙率仍高于较高温凝胶的 BA 9916 树脂。

图 5 是 BA 9916 与 5224 树脂的升温黏度曲线, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。试样制备时树脂温度在 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 之间。由于 5224 树脂黏度高, 试样制备时更容易混入空气, 这可能是造成其孔隙率较高的原因。

从孔隙的形态看, 在孔隙率相近的情况下, 5224 树脂中的大孔隙与小孔隙的尺寸差别比 BA 9916 树脂中的小, 如图 6 所示。这是由于 5224 树脂较高的黏度使气泡的簇集运动受到更大限制, 因此形成的孔隙尺寸较小。

以上的讨论是在纯树脂体系中进行的, 结果应

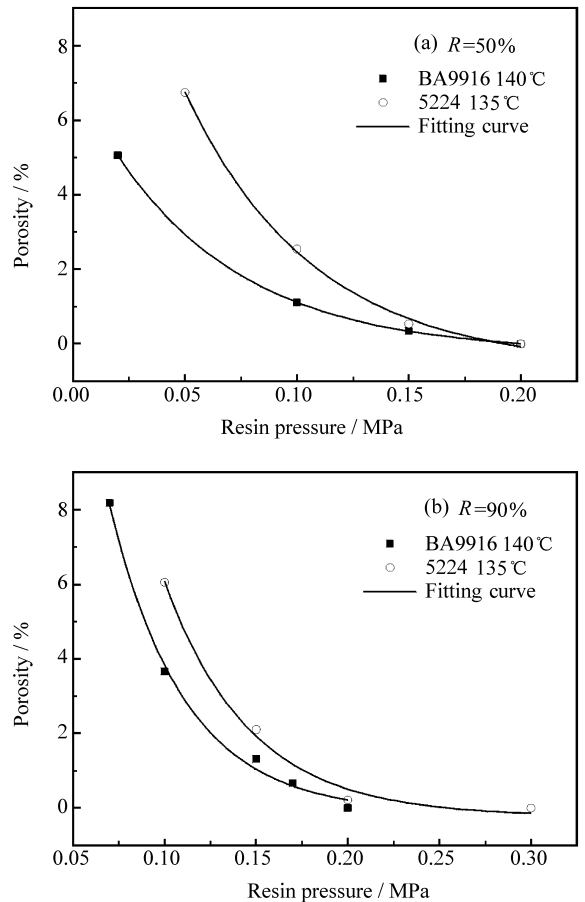


图 4 不同树脂中孔隙率-压力曲线的比较

Fig. 4 Comparison of porosity resin pressure curves in different epoxy resins

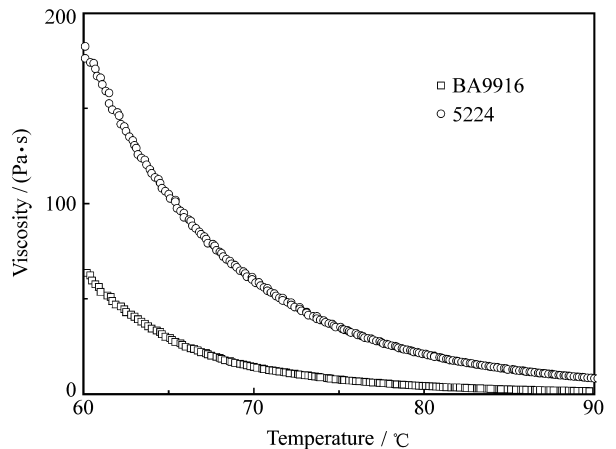


图 5 不同树脂的 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温黏度曲线比较

Fig. 5 Comparison of viscosity curves of different epoxy resins in $2^\circ\text{C}/\text{min}$

用于预浸料体系时, 还需考虑纤维承载带来的树脂压力降低⁷。

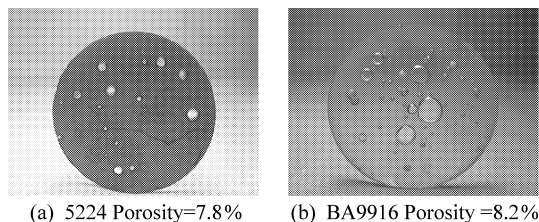


图6 不同树脂体系孔隙的形态与分布
Fig. 6 Morphology and distribution of voids in different epoxy resins

3 结论

(1) 本文作者建立了一种孔隙形成条件离线测试方法,可定量研究不同条件下树脂压力与孔隙缺陷程度的关系,为孔隙缺陷的研究提供了重要的实验手段。

(2) 实验范围内,随着树脂压力的增加,固化试样的孔隙率呈指数衰减规律变化,且孔隙的直径和数量不断减少;凝胶温度和相对湿度越高孔隙率越大,但对孔隙形态和分布影响较小。

(3) 不同树脂种类孔隙形成条件不同,与环氧BA9916树脂相比,环氧5224树脂黏度高,孔隙形成时受夹杂空气影响大,孔隙缺陷更难消除;相近孔隙率下5224树脂中孔隙直径分布更均匀,说明其气泡簇集运动程度较小。

(4) 修正后的Kardos气泡模型预测的临界压力高于和近似等于实验值,即按理论预测值控制树脂压力可消除孔隙缺陷。

参考文献:

[1] 盛磊. 纤维复合材料中孔隙的起因评述[J]. 航天返回与遥感, 1996, 17(2): 42-53.
Sheng Lei. An overview of causes on porosity in fiber composites [J]. Spacecraft Recovery and Remote Sensing, 1996, 17(2): 42-53.

[2] Loos Alfred C, Springer George S. Curing of epoxy matrix composites [J]. Journal of Composite Materials, 1983, 17(2): 135-169.

[3] Tang Jianmao, Lee Woo I, Springer George S. Effects of curing pressure on resin flow, voids, and mechanical properties [J]. Journal of Composite Materials, 1987, 25(5): 421-440.

[4] Kardos J L, Dudukovic M P, McKaque E L. Void formation and transport during composite laminate processing: An initial model framework [C] // ASTM Special Technical Publication. Philadelphia: ASTM, 1983; 96-109.

[5] Kardos J L, Dave R, Dudukovic M P. Voids in composite [C] // Proceedings of Manufacturing International '88. New York: ASME, 1988, 4: 41-48.

[6] Dave R, Kardos J L, Choi S J, et al. Autoclave vs non-autoclave composite processing [C] // International SAMPE Symposium and Exhibition. Covina: SAMPE, 1987; 325-337.

[7] 刘洪新, 张佐光, 顾轶卓, 等. 单向纤维布可压缩性的实验研究[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 5-9.
Liu Hongxin, Zhang Zuoguang, Gu Yizhuo, et al. Experimental research on compressibility of unidirectional fiber cloth [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 5-9.

[8] 冯明光, 许谦, 徐均焕. 生物学实验中的湿度控制: 改良的装置及工作原理[J]. 应用生态学报, 1999, 10(3): 357-361.
Feng Mingguang, Xu Qian, Xu Junhuan. Humidity control in biological experiments: Modified device and methodology [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 1999, 10(3): 357-361.