

# 碳/环氧复合材料孔隙问题研究进展

刘 玲 张博明 王殿富

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

**文 摘** 对碳/环氧复合材料热压罐成型工艺中孔隙形成机理、孔隙率对复合材料力学性能的影响以及孔隙率检测方法的研究进行了总结和评述, 并提出孔隙率的工艺控制方法及未来研究方向。

**关键词** 碳/环氧复合材料, 孔隙, 性能, 检测

## Development of Void Problem for Carbon/epoxy Composite Materials

Liu Ling Zhang Boming Wang Dianfu

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** For the autoclave cure of carbon/epoxy composite, the voids formation mechanism and the influence of porosity on mechanical properties of the composites and the available testing methods are summarised and reviewed. The process-control means of porosity and future research direction are proposed.

**Key words** Carbon/epoxy composite, Void, Performance, Testing

### 1 引言

孔隙问题是碳/环氧复合材料成型工艺中普遍存在的问题, 即使孔隙含量很小, 对材料的许多性能都会产生有害的影响。虽然, 今天的成型工艺建立在合理的工程原理基础之上, 但是对一些大型的结构复杂制件, 其生产技术的重复性还是比较差的。因为在实际的工艺过程中同时发生着热、质和动量传输并通常伴随着化学反应, 而且多相体系中材料的性能以及边界条件都是随时间变化的。导致实验重复性差的主要影响因素之一是最终产品中孔隙的出现。

对于碳/环氧复合材料结构件中有关孔隙的研究, 国内开展的研究比较少, 而国外已经开展了较多的工作。主要研究的内容可以总结为三个方面: (1) 固化周期中孔隙形成机理研究; (2) 孔隙对复合材料力学性能影响的研究; (3) 孔隙率检测方法的研究。本文针对这三个方面进行了总结和评述, 以便为下一步的孔隙形成机理和工艺控制方法的研究提供一个参考。

### 2 孔隙形成机理

对各种情况形成的孔隙可以分成纤维束内孔隙和层间孔隙两大类, 其形成主要有两种原因: 对气体的机械夹杂以及内部成核作用。前人对热压罐成型工艺中孔隙形成机理的研究可以分成气泡的成核和平衡稳定性, 气泡的生长, 气泡的传输几个部分。

#### 2.1 气泡的成核

在复合材料的热压罐固化过程中, 气泡的成核作用可能有三种情况: 一是在制作预浸料层合板过程中对空气的机械夹杂或气体包裹, 总是存在有限尺寸的初始核素, 在固化过程中, 只要扩散路径存在或扩散发生的条件存在, 溶解于树脂中的水分便以扩散方式进入这些核素; 二是在加热过程中, 组分受热挥发小分子物而形成的内部成核作用; 三是在没有气体核素情况下, 由于材料存放时的吸湿作用, 即使在非常低的超饱和度情况下, 水蒸气核素也能形成<sup>[1-3]</sup>。

Springer 对机械夹杂作用形成气泡作了定量的描述<sup>[4]</sup>。假设预浸料存放或铺层时由于吸湿作用或气

收稿日期: 2004-03-10

刘玲, 1973 年出生, 博士, 主要从事先进复合材料及结构的研究工作

体包裹,存在初始体积已知的气泡,环境相对湿度为(RH),则有:

$$P_{\text{water}} = (RH)P_{\text{vapour}} \quad (1)$$

式中, $P_{\text{vapour}}$ 为环境温度下水蒸气的饱和压力。由于已知水蒸气的初始分压 $P_{\text{water}}$ 和初始气泡的体积,所以气泡内水蒸气的初始质量和初始浓度也就确定了。

Kardos 等人用经典成核理论分析了复合材料内部的成核作用,包括发生在树脂内的均匀成核作用和发生在纤维或碎屑与树脂界面的非均匀成核作用<sup>[5-7]</sup>。用经典成核理论分析内部均匀成核作用,假设形成临界体积的气泡核的速率 $I$ 为:

$$I = \left[ \frac{P^*}{(2\pi MkT)^{1/2}} \right] 4\pi r^{*2} n \exp\left[ \frac{-\Delta F^*}{kT} \right] \quad (2)$$

式中, $P^*$ 为气核内气体压力、水蒸气压力或混合压力; $M$ 为蒸气相的平均分子量; $k$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为绝对温度; $r^*$ 为气泡核临界半径; $n$ 为气核内单位体积内的分子数; $\Delta F^*$ 为成核过程最大自由能障。(2)式表明稳态核素形成的速率,依赖于温度、表面能及相变热等因素。

对于发生在树脂基体内的均匀成核作用,自由能障 $\Delta F^*$ 与气泡核临界半径为:

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta F_v)^2} \quad r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta F_v} \quad (3)$$

式中, $\Delta F_v$ 为溶于树脂中的空气或水进入气泡内气相的单位体积的相变自由能, $\sigma$ 为液体树脂与气泡界面的表面能(张力)。

对于发生在纤维或碎屑与树脂界面的非均匀成核作用,颗粒或纤维碎屑会降低自由能障 $\Delta F^*$ :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma'^3}{3(\Delta F_v)^2} - \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (4)$$

式中, $\sigma'$ 为气泡核与颗粒的表面张力, $\theta$ 为接触角。Lee 和 Springer 等人认为非均匀成核作用可能是内部成核作用的主要因素<sup>[3]</sup>。而非均匀成核作用与均匀成核作用只是形成的自由能障不相同。

## 2.2 气泡的平衡

稳态成核和机械包裹的气泡生长或溶解与否,依赖于两个方面的因素:(1)气体或水蒸气的扩散以及相互临近的气泡聚集成团都将促使气泡的生长;(2)温度或压力的变化引起树脂中水溶解度的宇航材料工艺 2004年 第6期

增加,气泡则可能溶解消失。首先假设水分对气泡具有协同效应,当水蒸气扩散进入气泡或者水蒸气气泡形成晶核时,在任一温度下都具有平衡的水蒸气压力,在总体积不变情况下,将引起气泡内总压的增加,超过纯气体气泡的压力。当气泡压力等于或大于周围树脂静水压与气泡表面张力之和时,气泡处于稳定或者继续生长状态<sup>[5,9]</sup>:

$$P_{\text{void}} - P_{\text{resin}} = \frac{\sigma}{m_{LV}} \quad (5)$$

式中, $P_{\text{void}}$ 为气泡内的压力; $P_{\text{resin}}$ 为树脂压力; $\sigma$ 为液体树脂/气泡表面张力; $m_{LV}$ 为气泡体积与表面积之比。如果树脂内压力发生变化,例如压力减小,则 $P_{\text{void}} > P_{\text{resin}} + \sigma/m_{LV}$ ,气泡因此而扩张,其内部的空气和水蒸气的压力将变小,空气的含量是恒定的,而水分则因水蒸气分压小于其饱和蒸气压而从树脂中向气泡内扩散,这又进一步刺激气泡的扩张,最后在新的尺寸下,气泡再次达到平衡态。如果温度发生变化,纯水的饱和蒸气压会改变,为达到新的水蒸气饱和分压必导致水分在界面处的扩散。另外,温度的变化也使气泡内气体压力发生变化,这又影响到气泡的涨缩和水分的扩散,最后气泡在新的尺寸下重新达到平衡。

平衡态计算给出了气泡生长的边界条件,并且其生长随时间发生变化,从工艺控制角度来看,这一点非常重要。

## 2.3 气泡的生长

气泡形成后,因以下几种原因而生长(或缩小):(1)气泡/树脂界面发生气体(基本是水蒸气)扩散;(2)气泡周围树脂内温度或压力的变化;(3)树脂内存在温度梯度导致膨胀(或收缩)。对第三种因素的机理目前尚未研究透彻。前两种因素相互联系且经常同时进行,统称为温度、压力与扩散作用。由 Loos 与 Springer<sup>[2,4]</sup>和 Kardos 等人进行了研究<sup>[5,7,10]</sup>。

在实际工艺条件下,温度与压力随时间发生变化。实际的物理过程可能是纯水气泡以扩散方式生长,或者是空气/水蒸气气泡以扩散方式生长。两种情况均假设水分作为主要组分对气泡的生长具有重要贡献。因此,可以采用两种方法进行模拟:第一种方法将气泡的生长等效于通过层内的毛细管现象,测得气泡的生长沿垂直于铺层的方向,要求与温度有关的表面张力、接触角、粘度和树脂密度等函数已

知;第二种方法考虑气泡生长是在各向同性的伪均匀介质中,因此等效于液体介质中气泡的生长。按第二种方法定义气泡生长方程为<sup>[5-7]</sup>:

$$\frac{d(d_v^2)}{dt} = 4D\beta \quad (6)$$

$$t = 0; d_v^2 = 0 \quad (7)$$

式中, $d_v$ 为气泡的直径; $D$ 为水分的扩散系数; $\beta$ 为气泡生长驱动力,与气泡中气体密度、气泡界面水蒸气浓度和树脂中水分浓度有关。可以应用(6)和(7)式来计算固化周期中气泡的生长。剩下的问题是正确估计模型的输入参数,比如水分扩散系数、树脂中水分浓度和界面处水分浓度以及气体密度等,均为固化周期中温度和压力的函数。

#### 2.4 气泡的传递

气泡在运动中相互凝聚而增大,Kardos等人用研究布朗运动的方法对其分析,并给出了气泡因相互凝聚而使体积增长的速率<sup>[1]</sup>。对粘度较高的树脂,基本不存在气泡相互凝聚的现象。气泡可随树脂的流动而运动,因此可以借助树脂的流动将气泡排出复合材料。由于树脂是在由纤维床架构成的“网”中流动,Kardos把这个问题与多孔介质中多相流动过程或多孔介质中不互溶的流体的置换过程(例如,泥沙中的石油液滴被水冲出的过程)进行类比<sup>[11]</sup>。为使气泡能够运动,树脂流动的动力应大于阻碍气泡运动的阻力,即沿树脂流动方向的压力梯度必须大于某个临界值,设树脂穿过纤维网的流动服从达西定律,当固化进入凝胶点以后,树脂基体成为凝固态,气泡活动基本停止<sup>[7]</sup>。

对于气泡形成机理研究,到目前为止基本只有Springer和Kardos两个经典模型,近年的研究没有较大的发展<sup>[12-14]</sup>。这两个模型的差别只在于气泡形成的方式,而气泡的平衡、生长和传输本质都一致。根据模型描述固化周期中各个不同阶段气泡活动特点,再结合适当的输入参数,就可以对固化周期中气泡的生长模型进行模拟预测,同时可以进行有效的工艺控制。实际上,固化过程中温度、压力的分布及变化由反应放热、传热、树脂流动和纤维弹力作用过程决定,对气泡的体积涨缩影响较复杂。因此对气泡形成机理研究必须综合考虑固化动力学、树脂粘度、树脂流动和热传输等相关过程。而且,在发展气泡形成机理模型时,作了许多假设,比如气泡处于层间位置且呈球形,处于各向同性的流体介质中

等等;并且对两种成核过程,均假设水分作为主要组分对气泡的生长具有重要贡献。这些因素都限制了模型的深入研究。

### 3 孔隙率对复合材料力学性能的影响

#### 3.1 影响趋势

碳/环氧树脂复合材料中孔隙的出现降低了材料的性能,如层间剪切强度、纵向和横向弯曲强度和模量、纵向和横向拉伸强度和模量、压缩强度和模量等<sup>[15-17]</sup>。Almeida等人用实验证明,即使孔隙的存在对材料的静态强度只有中等程度的影响,它却可以使疲劳寿命显著下降<sup>[18]</sup>。研究指出,孔隙率在0~5%,每增加1%,其层间剪切强度平均下降7%左右,其它性能如弯曲强度以10%左右的比例下降,弯曲模量则以5%左右的比例下降,并且这个近似结果对聚合物基复合材料体系来说可能是一个普遍的趋势<sup>[19-21]</sup>。

人们通常认为,孔隙率大于零以后,材料的力学性能就开始退化。但Ghiorse等人对碳纤维/环氧树脂复合材料的研究结果指出,孔隙率大约在3%~4%是材料性能下降的临界值<sup>[17]</sup>。Michelle等人对碳纤维/环氧树脂和碳纤维/双马来酰亚胺树脂的研究结果指出,当孔隙率大于0.9%时,层间剪切强度开始下降<sup>[21]</sup>,这与Yoshida等人研究结果一致<sup>[15]</sup>。因此孔隙的存在并不是对材料都具有有害的影响,这个影响应该存在一个临界值,这对工艺控制和降低成本来说具有重要指导意义。

#### 3.2 原因分析

不管是采用实验方法测定还是采用理论模型预测孔隙率对复合材料力学性能的影响,其共同点都是力学性能随着孔隙率的增加而下降,但具体影响的数值却不一样,表现为孔隙率对力学性能的影响离散性大、重复性差。从实验方法来说,工艺条件和孔隙率测量方法的精度对结果都有影响。从理论上预测是将力学性能作为孔隙体积分数的函数,基本假设是孔隙为球形或圆柱形并且分布均匀,很少考虑孔隙尺寸、形状和分布等因素。因此在发展强度模型时,应该把孔隙的分布作为一个重要的因素进行考虑<sup>[17]</sup>。由于多种因素的影响,孔隙对复合材料力学性能的影响是非常复杂的。

### 4 孔隙率检测方法

许多研究都试图定量表征孔隙率与复合材料性能的关系,但研究结果都有差异;这是因为很难选择

宇航材料工艺 2004年 第6期

具有一定置信度的定量测量方法。很难确定真实孔隙率的原因主要是对于较大的结构件,孔隙率仅仅是复合材料体积的一小部分,几乎在测量方法的公差范围内。孔隙率的检测方法有无损检测法和破坏性检测法。

#### 4.1 密度测量法

密度测量法使用最广,实现相对简单可靠,且不需要成熟的仪器<sup>[21,22]</sup>。孔隙率与纤维、树脂和复合材料的密度以及纤维和树脂的体积分数有关。要精确测量孔隙率,必须要求各种密度值以及纤维和树脂含量的精确值。其中密度的正常测定采用标准的浮力法或排水法。纤维或树脂含量的测定采用化学法或热测法。由于碳纤维等可能发生氧化而失重,因此导致误差产生,因为仅沿纤维长度方向的密度变化就可以达到7%。若纤维、树脂和复合材料的密度以及纤维和树脂的体积分数引入0.1%的误差将导致孔隙率的计算误差为2.5%。在最有利条件下得到的总精度范围为±0.5%,对于低孔隙含量的材料,可能出现孔隙率为负值。该方法是破坏性的,得到的是基于小样品的总的孔隙体积分数。

#### 4.2 显微照相法

当前应用光学显微镜分析孔隙率,主要是将试样经过剖切和抛光,然后放在配备有数码相机和图像分析系统的显微镜下观察和拍照<sup>[22,23]</sup>。该方法需要成熟的仪器,并且是破坏性的,因为样品必须进行剖切,测完孔隙率后不能进行力学性能测试。若首先进行力学性能测试,那么再测量孔隙率时很难与微裂纹区分开。该方法能检测到小于0.5%变化的孔隙率值,一般用于实验标定。这种方法既能测出孔隙含量又能给出有关孔隙的分布、形状以及位置等信息。该方法比密度测定法准确,但因小试样片不能代表整体,所以总的精度只能稍微高于±0.5%。在航天大型碳/环氧复合材料结构件的研制和生产中,已经大量应用显微照相法来测定孔隙率,只是相关工作的报道并不多。

#### 4.3 超声C扫描

超声衰减法是对孔隙率的主要无损检测方法<sup>[24,25]</sup>。目前对超声波检测孔隙率的理论分析还不尽人意,与实际检测结果有一定差距。应用上因复合材料对工艺的依赖性各项参数的离散性,必须对有关批材料进行大量的实验,以建立相应的应用公式。目前,用于复合材料的超声无损检测技术

主要是C扫描,它是通过对物体中的一个平面的扫描来进行检测的。假设传输能量衰减 $A_t$ 与层压板厚度 $t$ 是线性关系,衰减系数是 $\alpha$ (依赖于层压板的内部条件,尤其是依赖于孔隙率),因此得到关系式<sup>[21]</sup>:

$$A_t = \alpha \times t \quad (8)$$

除了孔隙,脱层、树脂的固化状态、纤维体积分数、纤维/基体界面以及夹杂物都影响衰减系数。该技术实现简单并能对整个测试样品的孔隙率进行评价,但是只能给出孔隙分布的定性评价,不能给出孔隙含量、孔隙的大小、尺寸和形状等信息。

#### 4.4 其它方法

近来,有人采用光学断层扫描(OCT)方法,该方法是一种无损的和非接触性的光学照相技术<sup>[26,27]</sup>,用于对散射介质中的微观结构进行照相,从而实现微结构的可视化,而OCT技术应用于高度散射材料如多聚物复合材料等领域尤其具有竞争性。OCT技术可以成功用于对纤维多聚物复合材料的微结构和孔隙进行分析,但OCT图像的质量却受到纤维和增强体之间不匹配的折射率的影响。

要提高孔隙率测量结果的精度,必须依赖于成熟的仪器,并且采用多种方法进行测定和标定。对于质量控制,以超声衰减系数代替孔隙率,确定可接受的衰减系数范围也是一个可行的办法。C扫描可以与其它两种方法结合起来,通过实验确定一个定量的分级评价方法对工程应用也将具有重大意义。但是,由于复合材料微结构、微缺陷和材料的力学性能种类繁多且大都具有一定的分散性,并且孔隙率检测所用的超声方法不同或所用超声波频率不同,所得结果都有差异。因此,要用超声衰减系数来代替碳/环氧复合材料中的孔隙率将是一件难度很大的工作,需要投入巨大的研究力量,建立材料性能表征的数据库才能做到。

#### 5 结束语

(1)根据气泡生长模型及其适当的初始边界条件,可以对固化周期中各个阶段气泡的活动进行预测,进而优化工艺参数。

(2)为进行质量控制,可以用超声衰减系数代替孔隙率,建立起材料的性能与超声衰减系数的关系,根据性能需求,确定可接受的超声衰减系数范围。

(3)为了对工程应用有指导作用,结合多种孔

隙率的测量方法,建立超声检测的定量分级评价标准也将是未来研究方向之一。

#### 参考文献

- 1 Kardos J L, Dudukovic M P et al. Void formation and transport during composite laminate processing. In: Browning C E. Composite materials, quality assurance and processing. ASTM STP 797, 1983; 96 ~ 109
- 2 Springer G S. A model of the curing process of epoxy matrix composites. In: Hayashi T et al. Progress in science and engineering of composites. Japan Society for Composites Materials, 1982; 1(1): 23 ~ 35
- 3 Tang J M, Lee W I, Springer G S. Effects of cure pressure on resin flow, voids, and mechanical properties. Journal of Composite Materials, 1987; 21: 421 ~ 440
- 4 Loos A C, Springer G S. Curing of epoxy matrix composites. Journal of Composite Materials, 1983; 17: 135 ~ 169
- 5 Kardos J L, Dudukovic M P, Dave R. Void growth and resin transport during processing of thermosetting matrix composites. Advances in Polymer Science, 1986; 80: 101 ~ 123
- 6 Kardos J M, Dave R. In: Proc. ASME: The Manufacturing Science of Composites. 1988; (4): 41 ~ 48
- 7 Dave R, Kardos J L et al. In: Proc. American society for composites first technical conference, 1986; 137 ~ 157
- 8 Lay B, Brunet M et al. Modelling of void nucleation and fiber debonding in a composite material. Journal of Materials Processing Technology, 1998; 77 (1 ~ 3): 254 ~ 259
- 9 李辰砂. 复合材料成型工艺智能化的研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1999: 39 ~ 42
- 10 Ye Lin, Lu Meng, Mai YiuWing. Thermal de-consolidation of thermoplastic matrix composites-I. Growth of Voids. Composites Science and Technology, 2002; 62(16): 2 121 ~ 2 130
- 11 Lyszkowski R W. Proceedings of mass transferring between oil and water in porous medium. 2<sup>nd</sup> Multiphase Flow and Heat Transfer Symposium, 1979; (4): 16 ~ 18
- 12 Dudek H J, Weber K. Voids formation in TMC processed by fibre coating. Composites; Part A, 2002; 33(12): 1 705 ~ 1 708
- 13 Lim L G, Dunne F P E. Modelling void nucleation and growth processes in a particle-reinforced metal matrix composite material. Computational Materials Science, 1996; 5(1 ~ 3): 177 ~ 186
- 14 Bréard Joël et al. Numerical simulation of void formation in LCM. Composites; Part A, 2003; 34(6): 517 ~ 523
- 15 Yoshida H, Ogasa T. Statistical approach to the relationship between ILSS and void content of CFRP. Composites Science and Technology, 1986; (25): 3 ~ 18
- 16 Bowles K J, Frimpong S. Void effects on the interlaminar shear strength of unidirectional graphite-fiber-reinforce composites. Journal of Composite Materials, 1992; 26: 1 487 ~ 1 509
- 17 Ghiorse S R. Effect of void content on the mechanical properties of carbon/epoxy laminates. SAMPEQ, 1993; (1): 54
- 18 Almeida S F M, Neto Z S N. Effect of void content on the strength of composite laminates. Composite Structure, 1994; 28: 139 ~ 148
- 19 Olivier P, Cottu J P et al. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates. Composites, 1995; 26(7): 509 ~ 515
- 20 Michael R, Wisnom, Tom Reynolds et al. Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids. Composites Science and Technology, 1996; 56(1): 93 ~ 101
- 21 Michelle Leali Costa et al. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/BIM fabric laminates. Composites Science and Technology, 2001; 61(14): 2 101 ~ 2 108
- 22 Jeong H. Effects of voids on the mechanical strength and ultrasonic attenuation of laminated composites. Journal of Composite Materials, 1997; 31(3): 276 ~ 292
- 23 Pleau R, Pigeon M, Laurecot J L. Some findings on the usefulness of image analysis for determining the characteristics of the air-void system on hardened concrete. Cement & Concrete Composites, 2001; 23(2 ~ 3): 237 ~ 246
- 24 周晓军等. 碳纤维复合材料分布孔隙率的超声衰减检测方法. 复合材料学报, 1997; 14(3): 107 ~ 113
- 25 Chen Jinlong, Qin Yuwen. Novel quantitative non-destructive testing method for composite structures. Optics and Lasers in Engineering, 1998; 30(3,4): 299 ~ 304
- 26 Dunkers J P et al. Optical coherence tomography of glass reinforced polymer composites. Composites; Part A, 1999; 30(2): 139 ~ 145
- 27 Dunkers J P, Frederick R et al. The application of optical coherence tomography to problems in polymer matrix composites. Optics and Lasers in Engineering, 2001; 35(3): 135 ~ 147

(编辑 李洪泉)