

先进树脂基复合材料微波固化过程数值模拟

张翔, 常新龙, 张有宏, 岳春国, 张青

(火箭军工程大学, 西安, 710025)

摘要 在深入分析玻璃纤维/环氧树脂复合材料微波固化过程的基础上,结合电磁学、传热学及固化动力学理论,建立了一个含有2项内热源的电磁场-温度场-固化度场耦合模型,基于该多物理场耦合模型,对玻璃纤维/环氧树脂复合材料NOL环的微波固化过程进行了仿真模拟,将仿真结果与传统热固化过程进行了对比研究,得到结论为:微波固化方式较传统热固化方式缩短了复合材料达到既定固化温度的时间,降低了复合材料NOL环内部的固化度分布梯度,有效改善了固化均匀性。复合材料微波固化过程数值模拟的实现,为微波固化技术的研究提供了一种可行的方法途径。

关键词 复合材料;微波固化;多物理场耦合;固化度;数值模拟

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2019.02.016

中图分类号 V258 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2019)02-0105-07

Numerical Simulation of Microwave Curing Process of Advanced Resin Matrix Composites

ZHANG Xiang, CHANG Xinlong, ZHANG Youhong, YUE Chunguo, ZHANG Qing
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract: On the basis of thoroughly analyzing the microwave curing process of glass fiber epoxy composites, this paper combines with electromagnetic, heat transfer and cure reaction kinetics theories, to build a three-dimensional coupled model of electromagnetic field, temperature field and cure degree field, and the model includes two internal heat sources. Based on this model, the simulation of microwave curing process of glass fiber epoxy NOL ring is realized, and the simulation results are compared with the traditional thermal curing process. The comparative studies show that the microwave curing method shortens the time for the composite to reach the curing temperature, and reduces the gradient of cure degree distribution in the composite NOL ring and effectively improves the uniformity of cure compared with conventional thermal curing method. The realization of numerical simulations on microwave curing processes of epoxy composites could provide a feasible method for the study of microwave curing technique.

Key words: composites; microwave curing; multi-physics coupling; cure degree; numerical simulation

近些年来,先进树脂基复合材料在航空航天领域得到了广泛的应用,这主要得益于其具有较高的比强度和比刚度、良好的抗疲劳和耐腐蚀性以及便于大面积整体成型等方面的突出特点^[1-3]。飞机、火

收稿日期: 2018-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(51605480)

作者简介: 张翔(1993—),男,四川广安人,硕士生,主要从事飞行器失效物理与可靠性研究。E-mail: zhangxiang_cj@163.com

引用格式: 张翔,常新龙,张有宏,等. 先进树脂基复合材料微波固化过程数值模拟[J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2019, 20(2): 105-111. ZHANG Xiang, CHANG Xinlong, ZHANG Youhong, et al. Numerical Simulation of Microwave Curing Process of Advanced Resin Matrix Composites[J]. Journal of Air Force Engineering University (Natural Science Edition), 2019, 20(2): 105-111.

箭、卫星等飞行器均大量采用了高性能连续纤维增强树脂基复合材料结构^[4-5]。目前,树脂基复合材料的制造技术大多仍采用传统的热固化技术,存在固化周期长,固化不均匀等问题,而微波固化技术作为一种新兴技术,具有“快速加热”“整体加热”“选择性加热”等独特优点^[6-7],在降低制造成本、缩短固化周期、实施均匀固化方面有显著的优势,有望解决传统热固化技术存在的诸多问题。

采用传统的“试验法”作为研究手段,难以获取微波固化过程中复合材料内部不同时刻不同位置的电磁场分布、温度分布以及固化度分布等情况,并且会耗费大量的人力、物力和财力。鉴于这些制约因素,有必要开展复合材料微波固化过程的数值模拟。

本文首先对微波固化装置进行了数值模拟,获取了空载和负载情况下固化装置内部的电磁场分布情况;其次建立了环氧树脂复合材料微波固化过程的电磁场-温度场-固化度场耦合模型,并开展了微波固化过程多物理场耦合数值仿真研究,获取了复合材料内部温度场和固化度场的分布情况。

1 理论模型

在微波固化过程中,随着温度的升高,复合材料的固化度会逐步增加,固化度的增加又会影响复合材料的介电性能,而介电性能的变化又会影响复合材料对微波能的吸收。为此,复合材料的温度、固化度、介电性能之间相互作用、相互影响,三者之间是强耦合的关系,因此,环氧树脂基复合材料的微波固化过程是一个含有2项内热源的非线性多物理场耦合过程。对该过程进行数值仿真,需同时对电磁场、温度场及固化度场进行模拟计算,并通过联合求解Maxwell方程组、热传导方程及固化动力学方程来获取复合材料内部的温度场分布和固化度场分布情况。

1.1 Maxwell方程组

复合材料微波固化过程中电磁场分布的求解依据的理论基础为Maxwell方程组^[8],即:

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \times D = \rho \quad (3)$$

$$\nabla \times B = 0 \quad (4)$$

式中: E 、 H 、 D 、 B 、 J 、 ρ 分别代表电场强度、磁场强度、电通密度、磁通密度、电流密度和电荷密度。根

据式(1)~(4),再加上适当的边界条件,即可求解出微波固化装置内部及复合材料内部的电磁场分布情况。

1.2 热传导方程

根据能量守恒定律和傅里叶热传导定律,复合材料在微波固化过程中的三维瞬态热传导方程为:

$$\frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial T}{\partial z}) + P + Q_v = \rho_c C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5)$$

式中: P 和 Q_v 为复合材料微波固化过程中的2个内热源。其中, P 为某一时刻单位体积复合材料所吸收的微波能。材料所吸收的微波能可根据坡印廷(Poynting)定理^[9]进行计算,即:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 \quad (6)$$

式中: f 是微波频率,值为2.45 GHz; ϵ_0 是自由空间介电常数,值为 8.854×10^{-12} F/m; ϵ'' 为材料的介电损耗因子。

式(5)中, Q_v 为树脂基体固化交联反应所释放的反应热,其表达式为^[10]:

$$Q_v = \rho_r V_r H_r \frac{da}{dt} \quad (7)$$

式中: ρ_r 为树脂的密度; V_r 为树脂的体积分数; H_r 为固化反应总的放热焓; $\frac{da}{dt}$ 为树脂瞬时的固化反应速率; a 为树脂的固化度。

将式(6)和(7)代入式(5)中,则微波固化过程的三维瞬态热传导方程可表示为:

$$\frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial T}{\partial z}) + 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 + \rho_r V_r H_r \frac{da}{dt} = \rho_c C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8)$$

1.3 固化动力学方程

本文选用唯象型 n 级固化反应动力学模型^[11],其基本形式为:

$$\frac{da}{dt} = k(T)(1-a)^n \quad (9)$$

$$k(T) = A e^{(-\Delta E/RT)} \quad (10)$$

式中: a 为固化度; n 为反应级数; k 为反应速率常数; A 为频率因子; ΔE 是树脂固化反应的活化能。

1.4 几何模型

本文的研究对象为文献[12]中的玻璃纤维/环氧树脂复合材料NOL环,其内径为150 mm,宽度为6 mm,厚度为3 mm,几何模型见图1。为便于后续仿真分析,在NOL环上选取了7个不同点位,见图1。 M 、 N 、 P 、 Q 均为NOL环上沿厚度方向的任

意截面, A 、 B 、 C 、 D 为截面 M 上的 4 个点, 分别位于 NOL 环外表面、 $d/4$ 、 $d/2$ 和内表面。 C 、 E 、 F 、 G 分别为截面 M 、 N 、 P 、 Q 的中心点。 所使用的微波固化装置腔体呈半球形, 其几何尺寸见图 2。 该装置额定功率为 700 W, 工作频率为 2.45 GHz, 在腔底安装有一磁控管, 微波端口尺寸为 86.4 mm × 43.2 mm, 微波由端口进入腔体内, 对复合材料进行加热固化。

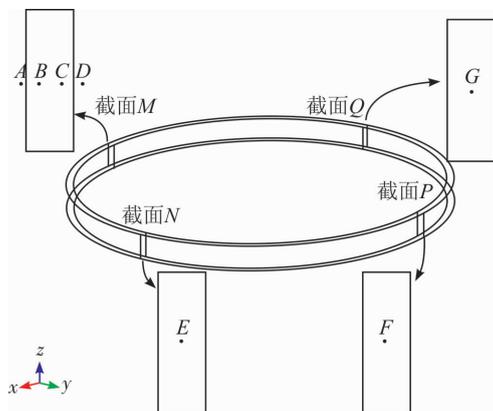


图 1 复合材料 NOL 环示意图

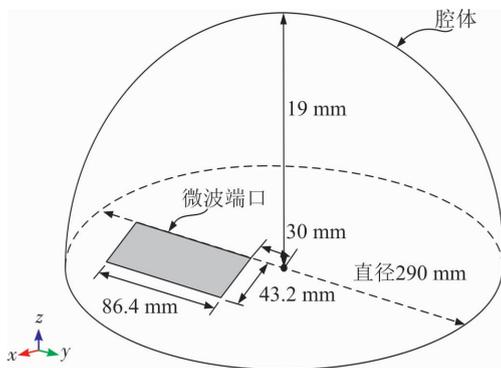


图 2 微波固化装置几何尺寸示意图

2 固化过程的数值模拟

本文对微波固化过程和热固化过程分别进行了模拟, 以便于对比分析。

2.1 边界条件

在微波固化装置内, 腔体和波导的内壁都是金属材质, 可将这些内壁视为完美电导体。 由于在完美电导体表面, 电场的切向分量为零^[13], 故有:

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E}_s = 0 \quad (11)$$

式中: \mathbf{n} 为内壁的法向矢量; \mathbf{E}_s 表示内壁处的电场强度。

在求解瞬态热传导问题时, 有 2 个初始条件, 即当 $t=0$ 时, 温度 $T=T_0$, 固化度 $a=a_0 \approx 0$ 。 在仿真过程中, 必须给固化度设定一个不为零的初始值, 才

能进行计算。

固化过程中瞬态热传导问题的通用边界条件形式为^[14]:

$$k_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial n} + h_{\text{eff}} (T_s - T_m) = 0 \quad (12)$$

式中: T_s 为复合材料表面的温度; k_{eff} 和 h_{eff} 分别为复合材料表面的热传导系数和对流换热系数。 在模拟热固化过程时; T_m 为模具温度, 而在模拟微波固化过程时, 由于复合材料的固化并不是依靠模具加热, 而是通过微波直接与复合材料的相互作用来完成, 因此 T_m 为环境空气温度。 初始环境温度设为 20 °C。

玻璃纤维/环氧树脂复合材料的热固化工艺温度曲线如图 3 所示。 采用微波固化时, 在 280 W 的输出功率下对复合材料进行加热, 当温度升至 110 °C 时, 进行保温。

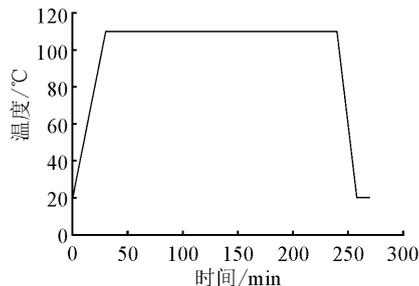


图 3 复合材料 NOL 环热固化工艺温度曲线

2.2 材料参数

玻璃纤维/环氧树脂复合材料以及模具的物理参数如表 1 所示。 化学性能参数反应活化能 $\Delta E = 5.46 \times 10^4$ J/mol, 反应级数 $n = 0.916$ 。

表 1 物理参数

材料	参数		
	密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	比热容/ ($\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$)	热导率/ ($\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K}^{-1})^{-1}$)
纤维	2.54×10^3	7.37×10^2	1.250
树脂	1.14×10^3	1.24×10^3	0.165
模具	2.19×10^3	1.05×10^3	0.244

在微波固化过程中, 随着固化进程的推进, 复合材料的介电损耗因子会不断发生变化, 并影响固化装置内的电场分布和复合材料对微波能的吸收。 图 4 给出了复合材料所用环氧树脂在微波固化过程中介电损耗因子随固化度的变化曲线。

由图 4 可以看出, 随着固化度的逐渐增大, 环氧树脂的介电损耗因子逐渐减小, 这是因为固化交联反应不断进行, 使得树脂内部极性分子的数量不断减少且活动能力逐渐减弱, 从而导致介电损耗因子

的不断下降^[15]。

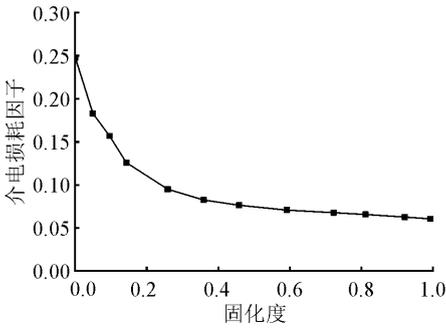


图4 介电损耗因子随固化度的变化曲线

2.3 计算流程

复合材料的微波固化过程是一个复杂的多物理场耦合过程,其涉及电磁场、温度场和固化度场的相互耦合作用,对该过程进行数值模拟,需要相应的迭代算法来进行解耦。在本研究中,微波固化过程的仿真流程见图5。

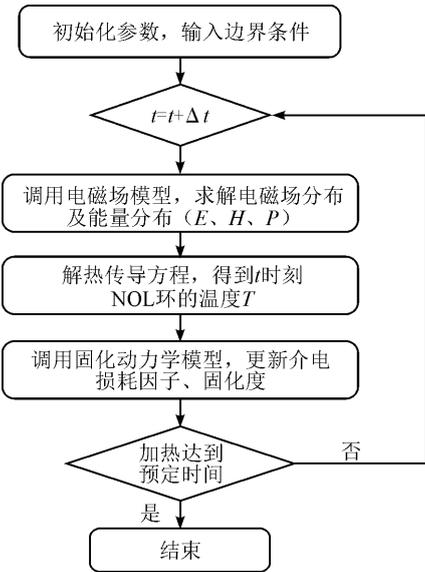


图5 复合材料微波固化过程的数值仿真流程图

2.4 网格划分

采用商用有限元软件 COMSOL 对模型进行计算,在模拟微波固化过程时,需要用到电磁场模块,固体传热模块和偏微分方程模块对模型进行设定,利用四面体网格剖分方法对微波固化装置及 NOL 环模型进行网格划分,并对 NOL 环及其模具处的网格进行了细化处理,NOL 环处网格划分情况如图6所示,在本研究中,共划分网格单元 83 286 个,约 429 815 个自由度数目。

3 结果与讨论

3.1 腔体内的电场分布

在本研究中,缠有复合材料的 NOL 环模具被

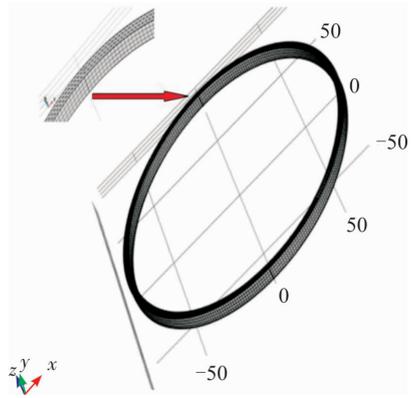


图6 复合材料 NOL 环模型的网格划分

水平放置在微波固化装置转盘中央,NOL 环的下端侧面距离腔体底面的高度为 0.012 m,为此选择对 $z=0.012$ m 高度处的电场分布情况进行分析。图7和图8分别为微波固化装置在该高度处空载状态和负载状态下的电场分布云图。由图7可以看出,空载状态下腔体内的电场分布呈现一定对称性,由图8可知,负载状态下腔体电场分布较空载状态有了明显变化,且电场强度有了提升,其 NOL 环上的电场强度要高于其周围区域的电场强度,这主要是因为电场分布有向有耗介质区域集中的特性^[16]。

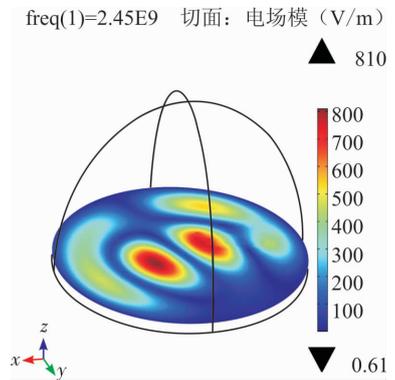


图7 空载状态下的电场分布云图($z=0.012$ m)

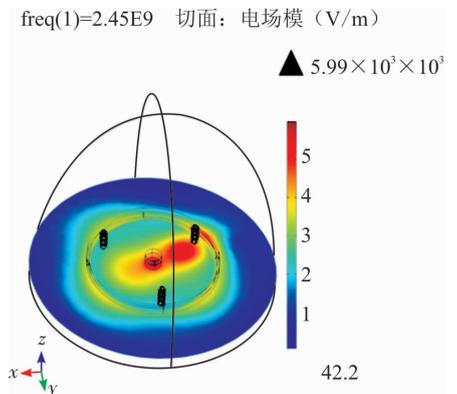


图8 负载状态下的电场分布云图($z=0.012$ m)

图9为复合材料 NOL 环上的电场分布云图,由图可以看出,复合材料 NOL 环上的电场分布存在一定不均匀性,NOL 环上的电场强度主要集中在

在 $3\ 000\sim 4\ 000\ \text{V/m}$ 范围内,由坡印廷定理分析可知,单位长度 NOL 环在单位时间内所吸收微波功率的数量级为 $10^{-3}\sim 10^{-2}$,为此,复合材料 NOL 环上电场强度的分布差异并不足以引起固化温度的较大波动。另外,在微波固化过程中,复合材料内部热传导的进行也会减弱局部电场分布差异对固化过程产生的影响。

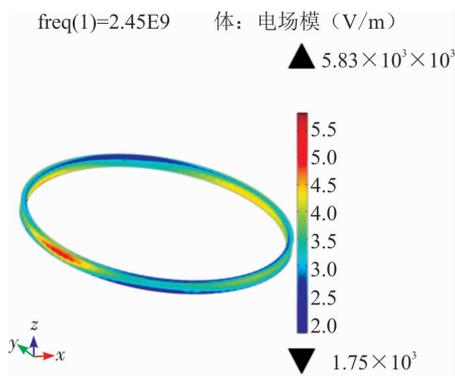


图 9 复合材料 NOL 环上的电场分布云图

3.2 温度变化分析

首先对热固化情况下的 NOL 环温度变化进行分析。图 10 为热固化时复合材料 NOL 环上不同位置温度随时间变化的曲线。由图 9 可知,在热固化的初始阶段,由于 D 点位于复合材料 NOL 环内表面,且与模具直接接触,故其温度首先升高,而后随着热量由表面向 NOL 环内部的逐步传递,使得 C、B、A 点的温度也相继逐步升高,各点温度变化过程与工艺曲线基本保持一致。

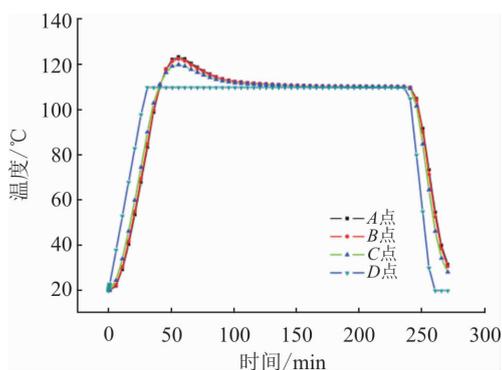


图 10 不同位置的温度变化曲线

微波固化以其“整体加热”的模式大大提高了复合材料内部温度分布的均匀性。由 NOL 环电场分布可知,本文中 NOL 环上各点的固化温度差异较小,因此仅选择复合材料 NOL 环外表面中心线上的 B 点为温度监测点,图 11 给出了监测点处温度随时间的变化曲线。

从图 11 中可以看出,在微波辐照下,复合材料的升温较为迅速,在 3.2 min 时达到固化温度

$110\ ^\circ\text{C}$ 。相比于传统热固化方式,微波固化方式大大缩短了树脂基体达到既定固化温度的时间,这主要源于微波对材料的介电加热和整体加热作用。

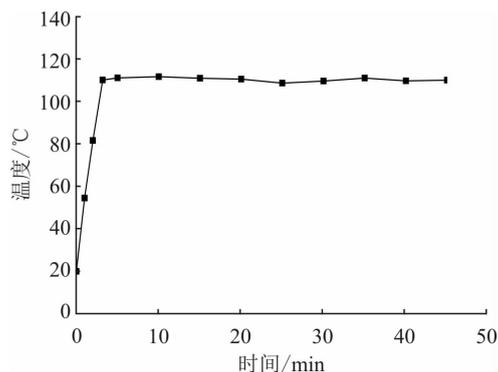


图 11 微波固化过程中监测点的温度变化曲线

3.3 固化度变化分析

热固化过程中,复合材料 NOL 环上不同位置固化度随时间变化的曲线见图 12,复合材料 NOL 环上各点的固化度均表现出近似“S”形的变化特性。在固化时间为 55 min 左右时,NOL 环上 4 点的固化度曲线发生交叉,而图 10 中所示的温度曲线在 40 min 左右时发生交叉,表明固化度场的变化要滞后于温度场的变化,这主要归因于热固化方式“传导式加热”的本质。在图 12 中,A 点和 D 点之间固化度的差值经历了先增大后变小,而后再增大,最后又变小的历程。

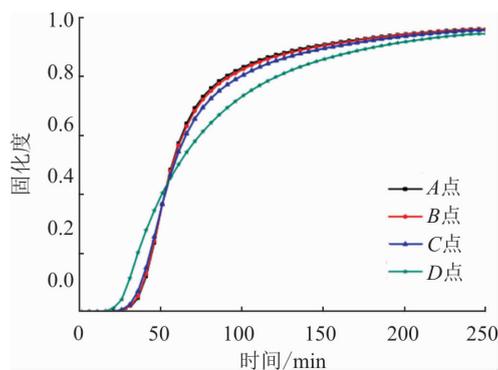


图 12 不同位置的固化度变化曲线

图 13 为复合材料 NOL 环沿厚度方向 4 个不同点位的固化度变化曲线。总的来看,4 个点位的固化度随时间的变化趋势基本一致,但固化度数值却有所差别,表现出由 NOL 环外表面向内表面逐渐增大的趋势,这表明 NOL 环沿厚度方向的固化度分布有一定的梯度。

表 2 给出了 0~55 min 时间段内热固化和微波固化 2 种方式下不同时刻 A 点和 D 点处的固化度值以及差值。由表 2 可以看出,热固化条件下,在 0~55 min 时间段内,A、D 2 点固化度差值的最大值

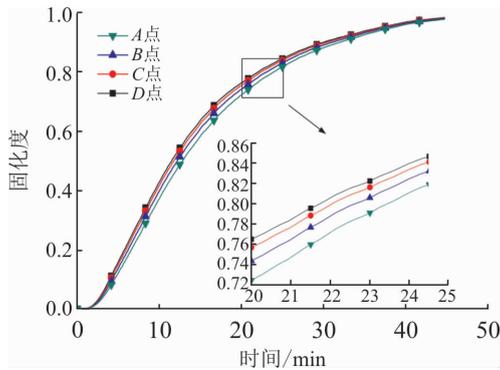


图13 NOL环沿厚度方向4个点的固化度变化曲线
 可达到13.19%左右。这种因“传导式”加热方式所引起的固化度分布的差异,容易使得复合材料内部产生一定程度的残余热应力,从而对复合材料制品的物理机械性能产生一定的影响。微波固化条件,随着固化时间的推进,D点和A点固化度的差值经历了先增大后变小的过程,且差值的最大值约为5.59%。

对比热固化和微波固化在A、D 2点的固化度差值,可以得出相比于热固化方式而言,微波固化方式在一定程度上提高了复合材料固化度分布的均匀性,这对于减小固化残余热应力、提高复合材料物理机械性能是十分有利的。

表2 不同时刻NOL环外表面点A和内表面D的固化度及其差值(热固化方式) %

时间/min	A点	D点	差值
25	0.69	3.79	3.10
30	2.22	10.33	8.11
35	6.26	19.94	12.68
40	13.85	27.04	13.19
45	24.15	34.06	9.91
50	35.37	40.25	4.88

表3 不同时刻NOL环外表面点A和内表面D的固化度及其差值(微波固化方式) %

时间/min	A点	D点	差值
5	12.05	15.83	3.78
10	37.28	42.87	5.59
15	58.48	63.80	5.32
20	72.46	76.51	4.05
25	81.91	84.67	2.76
30	88.37	90.26	1.87
35	92.84	94.09	1.25
40	96.29	97.08	0.78
45	98.13	98.68	0.55

4 结论

1)微波固化装置内的电场分布存在一定的不均匀性,但NOL环上电场强度的分布差异并不足以引起固化温度的较大波动。

2)相比于传统热固化方式,微波固化方式大大缩短了复合材料达到既定固化温度的时间。

3)在微波固化过程中,复合材料NOL环沿厚度方向的固化度呈现一定的梯度分布特征,表现出由外表面向内表面逐渐增大的趋势,较传统热固化方式显著降低了复合材料NOL环内部的固化度分布梯度,有效改善了固化均匀性。

参考文献(References):

- [1] SALONITIS K, PANDREMENOS J, PARALIKAS J, et al. Multi-Functional Materials: Engineering Applications and Processing Challenges [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 49(5): 803-826.
- [2] MA R L, CHANG X L, ZHANG X J, et al. Effect of Curing Method on Mechanical and Morphological Properties of Carbon Fiber Epoxy Composites for Solid Rocket Motor [J]. Polymer Composites, 2015, 36: 1703-1711.
- [3] 李树健, 湛利华, 李常平, 等. 树脂基复合材料热压成型工艺数值模拟研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(1): 10-15.
- [4] LI S J, ZHAN L H, LI C P, et al. Progress on Numerical Simulation for Polymer Matrix Composite During Hot Pressing Process [J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(1): 10-15. (in Chinese)
- [5] 嵇培军, 王国勇, 赵亮. 树脂基结构复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(4): 1-5.
- [6] JI P J, WANG G Y, ZHAO L. Development of Resin Matrix Structural Composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(4): 1-5. (in Chinese)
- [7] 邢丽英, 蒋诗才, 周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 1-9.
- [8] XING L Y, JIANG S C, ZHOU Z G. Progress of Manufacturing Technology Development of Advanced Polymer Matrix Composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 1-9. (in Chinese)
- [9] HASSAN M R, GANJEH B. Application of Microwave Heating in Aerospace Composite Processing [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 564: 310-314.
- [10] DURKA M K, KIMITRAKIS G, BOGDAL D. A Con-

- cise Review on Microwave-Assisted Polycondensation Reactions and Curing of Polycondensation Polymers with Focus on the Effect of Process Conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 633-644.
- [8] SUN R S, KEMPEL L C, ZONG L M, et al. Coupled Electromagnetic Thermal and Kinetic Modeling for Microwave Processing of Polymers with Temperature and Cure Dependent Permittivity Using 3D FEM[J]. International Journal of Application Electromagnetics and Mechanics, 2009, 30(1-2): 9-28.
- [9] NESBITT A, NAVABPOUR P, DEGAMBER B, et al. Development of a Microwave Calorimeter for Simultaneous Thermal Analysis, Infrared Spectroscopy and Dielectric Measurements[J]. Measurement Science and Technology, 2004, 15: 2313-2324.
- [10] 张纪奎, 酆正能, 关志东, 等. 热固性复合材料固化过程三维有限元模拟和变形预测[J]. 复合材料学报, 2009, 26(2): 174-178.
- ZHANG J K, LI Z N, GUAN Z D, et al. Three-Dimensional Finite Element Simulation and Prediction for Process-induced Deformation of Thermoset Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 174-178. (in Chinese)
- [11] BOEY F Y C, SONG X L, YUE C Y, et al. Modeling the Curing Kinetics for a Modified Bismaleimide Resin[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(5): 907-913.
- [12] 常新龙, 马仁利, 张晓军, 等. 微波固化玻璃纤维缠绕复合材料试验研究[J]. 固体火箭技术, 2016, 39(6): 809-814.
- CHANG X L, MA R L, ZHANG X J, et al. Experimental Study on Microwave Curing of Glass Fiber Filament-Wound Composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2016, 39(6): 809-814. (in Chinese)
- [13] MAKUL N, RATTANADECHO P, AGRAWAL D K. Microwave Curing at an Operating Frequency of 2.45 GHz of Portland Cement Paste at Early-Stage Using a Multi-Mode Cavity: Experimental and Numerical Analysis on Heat Transfer Characteristics[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2010, 37: 1487-1495.
- [14] 贺继林, 蒙元明, 王特, 等. 基于材料物性参数时变特性的复合材料层合板固化残余应变应力数值模拟[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(5): 41-47.
- HE J L, MENG Y M, WANG T, et al. Numerical Simulation of Curing Residual Stress and Strain of Composite Laminates with Time-Dependent Physical Parameters of Materials[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2017(5): 41-47. (in Chinese)
- [15] ZONG L M, KEMPEL L C, HAWLEY M C. Dielectric Studies of Three Epoxy Resin Systems during Microwave Cure[J]. Polymer, 2005, 46: 2638-2645.
- [16] 宋文瀚, 王瑞芳, 李占勇, 等. 导电粒子对改善微波加热食品中局部过热现象的研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 15-20.
- SONG W H, WANG R F, LI Z Y, et al. Improvement of Electric Conductive Based on Partial Overheating Phenomenon in Microwave Food Heating[J]. Food & Machinery, 2014, 30(1): 15-20. (in Chinese)

(编辑: 徐楠楠)