

# 基于同步改性浸渍的碳纤维增强树脂 复合材料三维打印工艺研究

朱小刚<sup>1</sup>, 刘正武<sup>1</sup>, 乔凤斌<sup>1</sup>, 韩宁达<sup>2</sup>, 程 军<sup>2</sup>, 杨继全<sup>2</sup>, 李宗安<sup>2</sup>

(1.上海航天设备制造总厂有限公司,上海 200245)

(2.南京师范大学江苏省三维打印装备与制造重点实验室,江苏 南京 210023)

[摘要] 克服现有三维打印工艺的缺陷,对连续碳纤维增强树脂基(CFRP)构件的三维打印过程进行建模仿真.通过分析胶液表面张力,研究了碳纤维与树脂的耦合机理,提出一种纤维表面改性方法,设计了基于同步改性浸渍的连续 CFRP 构件的三维打印工艺,经实验验证了该打印工艺的可靠性和优越性.

[关键词] 连续纤维增强树脂,三维打印,同步改性,路径规划

[中图分类号] TH162.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2019)01-0045-06

## 3D Printing of Carbon Fiber Reinforced Resin Composites Based on Fiber Synchronously Modified Impregnation

Zhu Xiaogang<sup>1</sup>, Liu Zhengwu<sup>1</sup>, Qiao Fengbin<sup>1</sup>, Han Ningda<sup>2</sup>, Cheng Jun<sup>2</sup>, Yang Jiquan<sup>2</sup>, Li Zongan<sup>2</sup>

(1.Shanghai Aerospace Equipment Manufacturing Plant Co.,Ltd.,Shanghai 200245,China)

(2.Key Laboratory of 3D Printing Equipment and Manufacturing of Jiangsu Province,Nanjing Normal University,Nanjing 210023,China)

**Abstract:** The paper overcomes the shortcomings of the existing three-dimensional printing process, models and simulates the three-dimensional printing process of continuous carbon fiber reinforced resin(CFRP) components. By analyzing the surface tension of the glue and studying the coupling mechanism of carbon fiber and resin, a fiber surface modification method is proposed and a three-dimensional printing process based on simultaneous modified impregnation of continuous CFRP members is designed. The reliability and superiority of the printing process are verified by experiments.

**Key words:** continuous fiber reinforced plastic, three-dimensional printing, synchronous modification, path planning

连续纤维增强树脂基(CFRP)复合材料是由连续纤维和树脂通过物理或化学的方法制备而成的一种新型材料,其特点是比重小、比强度高、比模量大,同时还具有优良的化学稳定性、减摩耐磨、自润滑、耐热、耐疲劳、耐蠕变、消声、电绝缘等性能.由于具有多种优良性能,CFRP 被越来越广泛地应用于现代工业,包括航空航天、汽车制造、化工、纺织和机械制造等领域<sup>[1-4]</sup>.

传统的连续 CFRP 构件制备主要分为 3 个步骤:首先,通过沉积或浸渍的方式制备预浸渍料;通过铺放成型、拉伸成型及缠绕成型等方式制备简单形状连续 CFRP 制件;进行后加工(装配、凝胶等工艺)制备出连续 CFRP 的成型件<sup>[5]</sup>.传统的连续 CFRP 构件制造工艺成本高、周期长,有大量原料的浪费,限制了其产出及其在现代工业的应用.

三维打印(three dimension printing)技术被众多国内外媒体誉为“第三次工业革命”的代表性技术,为复合材料的制造开辟了全新的思路.相对于传统制造工艺,三维打印技术具有成本低、材料利用率高、工艺简单等优点.三维打印工艺为复合材料低成本快速制造提供了有效的技术途径,使得复杂结构复合材料制件的一体化快速制造成为可能<sup>[6-8]</sup>.如何将三维打印技术和连续 CFRP 构件联系起来已成为当今研究的热点之一.

收稿日期:2018-06-29.

基金项目:国家自然科学基金(51605229)、江苏省高校自然科学基金(16KJB460016、17KJB510031)、中国博士后科学基金(2016M601844)、江苏省重点研发计划(BE2018010).

通讯联系人:程军,博士,副教授,研究方向:复合材料先进制造与无损检测. E-mail:chengjun@njnu.edu.cn

关于复合材料三维打印的研究已取得一些成就. 美国哈佛大学开发了适用于三维打印的碳化硅晶须和短切碳纤维增强环氧树脂“墨水”, 利用挤出三维打印工艺制作复合材料, 再将打印的制品加热固化. 德国卡尔斯鲁厄理工学院利用立体光固化三维打印工艺(SL)制造微观尺度的树脂轻质结构<sup>[9]</sup>. 哈尔滨工业大学李惠教授团队利用分子氧石墨烯与水的混合物作为“墨水”, 采用“依需滴落”三维打印方式制造出超轻的石墨烯气凝胶支架. 西安交通大学也对复合材料的三维打印技术做了较多研究<sup>[10]</sup>, 并设计了适用于连续 CFRP 构件的三维打印喷头.

在实际进行的连续 CFRP 构件的三维打印过程中, 由于增强体部分的连续碳纤维与作为基体材料的 PLA 树脂在打印过程中不能较好地相互融合, 易造成连续纤维断裂、纤维堵住喷嘴、零件无法成型、产品表面不光滑、精度低等问题<sup>[11-13]</sup>. 如何提高三维打印设备在连续 CFRP 构件领域的实用性对于推动三维打印在现代工业的应用有着重大意义. 本文针对以上问题, 首先分析连续碳纤维和树脂聚合物在喷头流道内的耦合机理, 运用 ANSYS CFX 软件建立连续 CFRP 三维打印的流动场和压力场的有限元仿真模型, 对复合材料在打印过程中的异质耦合特性和界面性能展开研究. 基于仿真分析结果与理论分析, 采用一种“表面涂膜”的改性方法对碳纤维表面进行改性, 以提高其与熔融树脂的结合性. 并将此种改性方式与打印过程相结合, 设计了连续 CFRP 构件的同步浸渍改性的三维打印工艺, 实现了打印与纤维改性同步进行.

## 1 工艺与仿真

与单一材料的三维打印工艺不同, 连续 CFRP 构件的三维打印以熔融沉积成型(fused deposition modeling, FDM)打印技术为基础, 实现了树脂与碳纤维两种不同材料的同时挤出成型, 其打印质量取决于碳纤维和树脂在喷头中的结合程度以及纤维质量. 本文运用 ANSYS CFX 软件建立 CFRP 三维打印的流场的有限元仿真模型, 对复合材料在打印过程中的异质耦合特性和界面性能展开分析, 研究引起连续 CFRP 构件打印过程中出现缺陷的原因, 并为工艺优化提出理论支持.

### 1.1 现有连续 CFRP 构件的三维打印工艺

如图 1(a)所示, 现有的连续 CFRP 构件的三维打印工艺是以 FDM 三维打印方式为基础, 在喷嘴上方加入另外一个进料口. 打印前, 先将碳纤维手动送入右侧进料口并拉出喷嘴, 而后进行打印. 打印时, 树脂在电机驱动下从左侧进料口进入加热腔并被融化, 熔融树脂与连续碳纤维相遇并结合, 随着树脂不断进入喷头, 碳纤维会由于剪切力随着熔融树脂一起从喷嘴挤出并在打印平台上层层堆积成型.

此工艺已实现了连续碳纤维和熔融树脂同时挤出喷嘴, 但由于纤维本身的特性以及树脂和纤维的结合质量, 此种工艺直接打印连续 CFRP 构件质量较差, 如图 1(b)所示. 在打印过程中易出现碳纤维无法与树脂一起顺利地送出及纤维断裂等现象, 导致喷头堵塞、碳纤维断裂, 使得成型件质量极差.

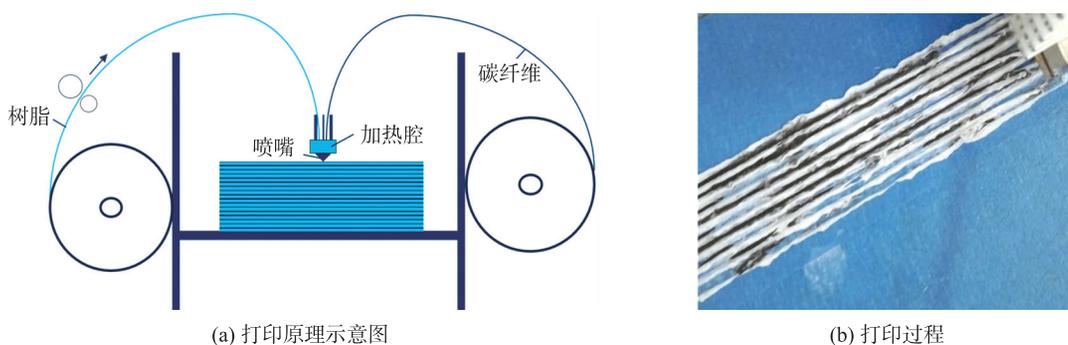


图 1 连续 CFRP 构件的三维打印

Fig. 1 3D printing of continuous CFRP components

### 1.2 喷头模型有限元分析

ANSYS CFX 是一款高性能计算流体动力学(CFD)的软件工具, 可快速稳健地为各种 CFD 和多物理场应用提供可靠精确的解决方案, 经网格划分后, 保存为“mesh”格式, 即可导入 ANSYS workbench 的 CFX 模块中进行分析, 可根据实际情况对流体类型、流体部分材料、喷嘴外壁材料、进出口流动速度进行设置.

有限元计算完成后进行后处理, 在后处理模型中有多种参考指标, 本文考虑到材料的粘滞度、流体对

碳纤维的压力作用等,选择的参考指标分别为速度分布、压力分布。

### 1.2.1 压力分析

由图 2(a)可以看出,整个直通的壁面所受压力较均匀且小于喷嘴处的压力,喷嘴处所受压力呈现先升再降的趋势,越接近空气处所受压力越小。碳纤维是通过内部液体的流动带动其向外运动,因而需考虑流体对其的压力情况。图 2(b)为碳纤维表面压力云图。由图可知,碳纤维被流体环绕,所受压力均匀且很小。

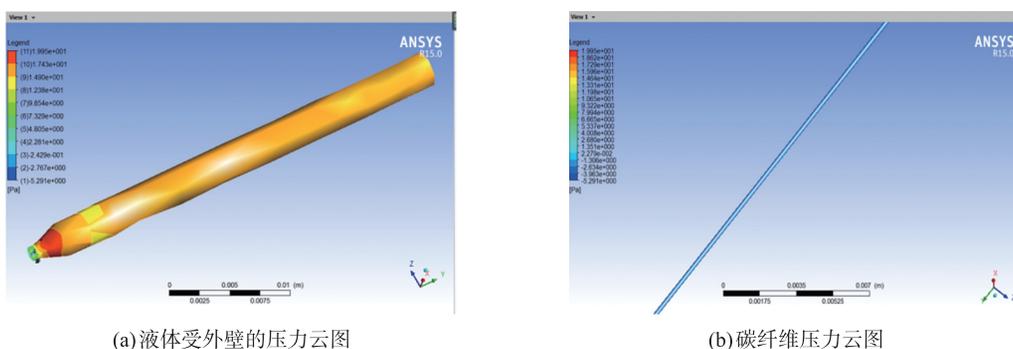


图 2 喷嘴中流体压力的仿真结构

Fig. 2 Simulation results of fluid pressure in the nozzle

### 1.2.2 速度分析

流场的另一个反应指标是流体迹线,流体迹线的变化能反映出流体流动时变化的分布和趋势,本文所反映的是液体在喷嘴中流动的具体情况。从图 3 可知,由于熔融树脂的粘滞度使得液体的流速下降,在喷嘴中基本保持匀速,在喷嘴头的地方速度加快。实际操作时对比仿真数据即可知流体内部是否会发生堵塞情况。

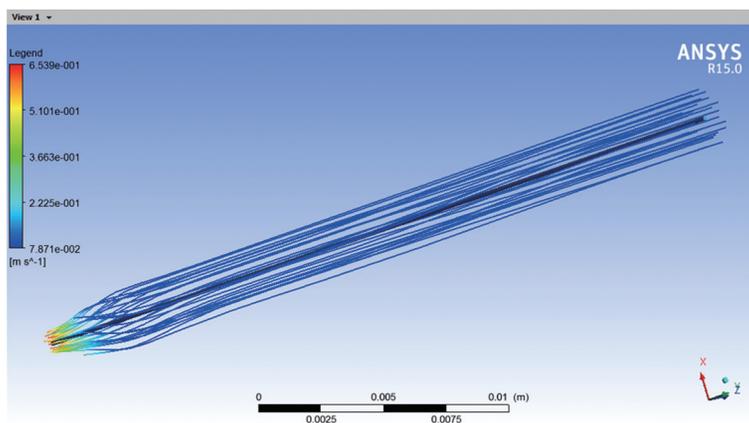


图 3 流体的速度流线图

Fig. 3 Velocity streamline of fluid

## 2 基于液固耦合机理的工艺优化

打印构件的质量主要取决于树脂与纤维的液固耦合情况。本文采用“覆膜”手段对碳纤维表面进行处理,改善其表面特性,增强碳纤维与熔融树脂的结合性,并以此为基础设计了同步改性浸渍的连续 CFRP 构件的三维打印工艺。

### 2.1 连续碳纤维与熔融树脂的耦合机理分析

通过对比仿真结果与打印实践可知,打印构件质量差是因为打印过程中纤维与树脂的固液表面受力小,纤维与树脂结合不充分。通过提高碳纤维与树脂的结合能力可提高三维打印质量。液体的湿润性通常是指其在固体表面铺展或聚集的能力,该能力主要由表面张力决定。如图 4(a)所示,当液体与固体接触时,液体表面、固体表面及液固接触的界面上会产生 3 个表面张力  $\gamma_L$ 、 $\gamma_S$ 、 $\gamma_{SL}$ ,其关系为

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta, \quad (1)$$

式中,  $\gamma_s$  为固体表面张力;  $\gamma_{SL}$  为固/液表面张力;  $\gamma_L$  为液体表面张力;  $\theta$  为接触角。

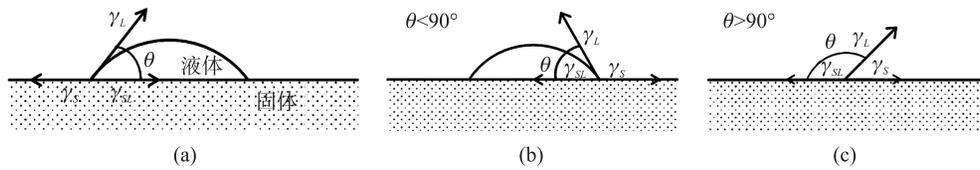


图 4 液固耦合机理

Fig. 4 Liquid-solid coupling mechanism

当微量液体与固体表面接触时,液体可能完全取代原来覆盖在固体表面的气体而铺展开,即称之为润湿;也可能形成一个球形的水滴,与固体只发生点接触而完全不润湿;有时是处于在两种极端状态之间的中间状态。

表面接触角  $\theta$  大则表示该表面是疏润性的,小则表示该表面是亲润性的,其大小是由固体和液体表面张力决定的。接触角  $\theta$  的大小介于完全湿润的  $0^\circ$  和完全不湿润的  $180^\circ$  之间。一般当  $\theta < 90^\circ$  成为湿润,当  $\theta > 90^\circ$  时,称为不湿润,如图 4(b,c) 所示。接触角越小,表明液体对固体湿润程度越高,当  $\theta = 0^\circ$  称为铺展,接触角不存在称为完全湿润。 $\theta > 90^\circ$  为不湿润,  $\theta = 180^\circ$  成为完全不湿润。

液体与固体的结合性能主要由液体对固体的吸附膜的结合强度(即黏附功)来体现,其与液体的湿润性有关。黏附功是指单位面积的液-固相位拉开,生成单位面积的气液表面与单位面积的气固表面时所需的功,若用  $W_a$  表示黏附功,其与表面张力的关系为:

$$W_a = \gamma_L + \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (2)$$

黏附功可以衡量液体对固体的吸引力。由式(2)可知,要使黏附功  $W_a$  越大,就要降低界面张力  $\gamma_{SL}$ ,当两物质相同时,界面消失,吸附功最大。

从以上分析可知,要提高碳纤维与熔融树脂的结合强度,必须降低碳纤维与熔融树脂间界面的表面张力。为此,本文使用一种由二氯甲烷和树脂颗粒组成的改性溶液,采用“覆膜”的方式对碳纤维表面进行浸润改性。二氯甲烷是 PLA 树脂的良好溶剂。在所配置的改性溶液中,PLA 颗粒完全溶于二氯甲烷溶液。当连续碳纤维被这种改性溶液浸润后,相当于表面附着了一层薄薄的 PLA 树脂层,与熔融树脂结合时,几乎相当于两种相同的材料结合,极大地减少了其固-液界面的表面张力,提高了碳纤维与熔融树脂的结合强度。

### 2.2 同步改性浸渍工艺

经改性后的碳纤维虽已能够提高连续 CFRP 构件的打印质量,但需在打印前先对碳纤维进行改性无疑使得打印工艺更为繁琐。本文基于上文所述对碳纤维和熔融树脂耦合机理的研究以及碳纤维表面改性方法,将连续碳纤维的改性过程与打印过程相结合,改进现有连续 CFRP 构件的三维打印工艺,使得碳纤维的改性和打印可以同步进行。

如图 5 所示,在连续碳纤维与打印喷头间加入一个改性溶液容器,由于二氯甲烷的挥发性,该容器要求密封。在密封盖子上留有两个小孔通入 U 形纤维导管,导管底部留有小孔并浸入溶液内。在打印过程中,碳纤维先通入左侧纤维导管进入改性溶液容器内被浸润改性,而后改性过的碳纤维从右侧导管进入打印喷头左入口并在加热腔内与熔融树脂相遇,随之一起挤出喷嘴。

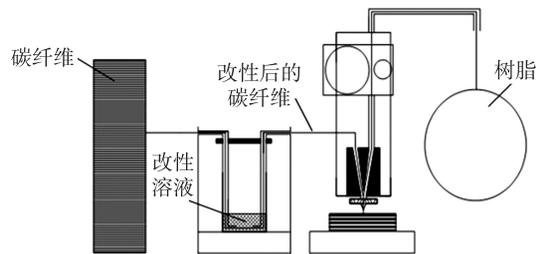


图 5 同步改性浸渍工艺原理图

Fig. 5 Synchronous modified impregnation process principle

## 3 实验与结果

本文所研究的连续 CFRP 构件的三维打印对打印路径提出了新的要求。由于 FDM 三维打印技术一般均为单一热塑性材料打印,绝大多数切片软件自动生成的打印路径均未考虑连续碳纤维的连续性。本文将对简单形状的打印路径进行规划,使之适用于连续 CFRP 构件的三维打印。

为验证提出工艺的可行性,本文基于同步改性浸渍三维打印工艺,将一台开源 FDM 改装成为一台适用于连续 CFRP 构件的三维打印设备,并根据所规划路径完成了连续 CFRP 构件的三维打印。

### 3.1 连续打印路径设计

与传统的打印路径不同,本文所要实现的连续 CFRP 三维打印因其中碳纤维的连续性对打印路径提出了新的要求. 前期研究表明,打印路径对于连续 CFRP 构件的最终成型质量有着重要的影响,要保证连续碳纤维在打印过程中不会断裂,首先务必要保证打印路径的连续性. 为此设计了圆形和矩形的连续三维打印路径,如图 6 所示. 矩形截面形状连续 CFRP 构件的打印路径始终没有中断,而圆形模型的三维规划路径为从内向外或从外向内逐圈打印,在一个闭合环打印完后设置一个切入点,打印下一个闭合环,最后层层堆积成型.

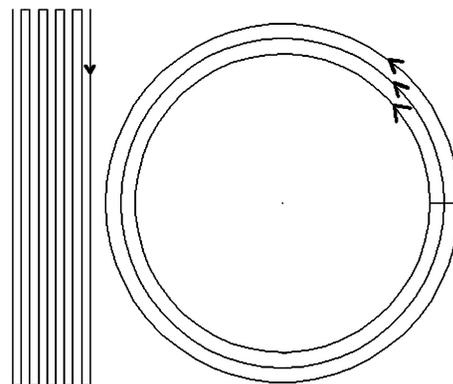


图 6 连续三维打印路径规划

Fig. 6 Continuous 3D print path planning

### 3.2 打印实验

为了验证本文所提出工艺的有效性,本文基于同步改性打印工艺完成了连续 CFRP 构件的三维打印设备的改装,如图 7(a) 所示,并根据所设计的连续三维打印路径打印出了最终的成型件.

为使打印效果更为清晰,本文使用了透明树脂打印最终构件,如图 7(b)、(c) 所示. 工艺优化前的打印件(图 1(b))每层中均出现纤维与树脂结合不好及不均匀断裂的情况. 采用同步改性浸渍工艺后,从打印件的断口(图 7(c))看出,纤维与树脂结合质量良好,纤维均匀的分布在每一层上,在打印过程中未出现纤维断裂散开的情况.



(a) 打印机实物图



(b) 打印出的复合材料试件



(c) 试件断面结构

图 7 连续 CFRP 构件打印实验

Fig. 7 Printing experiments of continuous CFRP members

## 4 结语

本文根据连续 CFRP 构件在三维打印过程中易出现的诸如散丝、断裂、喷嘴堵塞等问题,对连续 CFRP 复合材料构件的三维打印技术进行研究和优化设计. 首先分析纤维和树脂聚合物在喷头流道内的耦合机理,运用 ANSYS CFX 软件建立连续 CFRP 构件在三维打印过程的流动场和压力场的有限元仿真模型,对复合材料在打印过程中的异质耦合特性和界面性能展开研究. 然后基于仿真分析结果与表面润湿性理论,采用表面涂膜改性的处理方法,提高了碳纤维与熔融树脂的结合性. 同时,设计了同步浸渍改性的连续 CFRP 构件三维打印装置,实现了打印与纤维改性同步进行,并通过实验验证了本工艺的有效性,可较好地改进连续 CFRP 构件的三维打印效果.

### [参考文献] (References)

- [1] 田小永,刘腾飞,杨春成,等. 高性能纤维增强树脂基复合材料 3D 打印及其应用探索[J]. 航空制造技术,2016(15): 26-31.  
TIAN X Y, LIU T F, YANG C C, et al. 3D printing for high performance fiber reinforced polymer composites and exploration on its applications[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2016(15): 26-31. (in Chinese)

- [2] 薛芳,韩潇,孙东华. 3D 打印技术在航天复合材料制造中的应用[J]. 航天返回与遥感,2015(2):77-82.  
XUE F,HAN X,SUN D H. The application of 3d printing technology in space composites manufacturing[J]. Spacecraft recovery and remote sensing,2015(2):77-82.(in Chinese)
- [3] 章令晖,李甲申,王琦洁,等. 航天器用复合材料桁架结构研究进展[J]. 纤维复合材料,2013,4(2):62-68.  
ZHANG L H,LI J S,WANG Q J,et al. The progress of research on composite truss for spacecraft[J]. Fiber composites, 2013,4(2):62-68.(in Chinese)
- [4] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报,2007,24(1):1-12.  
DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta materiae compositae sinica,2007,24(1):1-12. (in Chinese)
- [5] 何亚飞,矫维成,杨帆,等. 树脂基复合材料成型工艺的发展[J]. 纤维复合材料,2011(2):7-13.  
HE Y F,JIAO W C,YANG F,et al. The development of polymer composites forming process[J]. Fiber composites,2011(2): 7-13.(in Chinese)
- [6] 左世全. 我国 3D 打印发展战略与对策研究[J]. 世界制造技术与装备市场,2014(5):44-50.  
ZUO S Q. Research on the development strategy and countermeasure of 3D printing in China[J]. World manufacturing engineering and market,2014(5):44-50.(in Chinese)
- [7] 杨继全. 三维打印产业发展概况[J]. 机械设计与制造工程,2013,42(5):1-6.  
YANG J Q. The review on 3D printing industry development[J]. Machine design and manufacturing engineering,2013, 42(5):1-6.(in Chinese)
- [8] 杨继全,戴宁. 三维打印设计与制造[M]. 北京:科学出版社,2013.  
YANG J Q,DAI N. 3D printing design and manufacturing[M]. Beijing: Science Press,2013.(in Chinese)
- [9] 李梦倩,王成成,包玉衡,等. 3D 打印复合材料的研究进展[J]. 高分子通报,2016(10):41-46.  
LI M Q,WANG C C,BAO Y H,et al. Research progress of 3D printing composites[J]. Polymer bulletin,2016(10):41-46. (in Chinese)
- [10] 田小永,侯章浩,张俊康,等. 高性能树脂基复合材料轻质结构 3D 打印与性能研究[J]. 航空制造技术,2017(10):32-39.  
TIAN X Y,HOU Z H,ZHANG J K,et al. Study on 3D printing process and performance of resin matrix composite lightweight structure[J]. Aeronautical manufacturing technology,2017(10):32-39.(in Chinese)
- [11] NOVAKOVA M L,NOVAK M J,BARNA J,et al. Special materials used in FDM rapid prototyping technology application[C]// IEEE 16 International Conference on Intelligent Engineering Systems. Lisbon,Portugal,2012.
- [12] KUMAR S,KRUTH J P. Composites by rapid prototyping technology[J]. Materials and design,2010,31(2):850-856.
- [13] LEE J S,HONG J M. 3D printing of composite tissue with complex shape applied to ear regeneration[J]. Biofabrication, 2014,6(2):024103-024103.

[责任编辑:严海琳]