

卫星构件用 M40J/BA204 复合材料性能

韩建平¹ 秦滢杰^{1,2} 高伟¹ 刘新东¹

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 针对卫星构件的不同需求,开发了一种芳香胺固化的环氧树脂 BA204。研究了无溶剂及溶剂法成型的 M40J/BA204 复合材料力学、真空放气性能和管件在模拟温度交变条件下的性能变化情况。结果表明:两种方法制备的复合材料力学性能均能满足卫星构件要求,无溶剂法制备的复合材料力学性能优于溶剂法。采用无溶剂法制备的 M40J/BA204 复合材料其真空质损率为 0.23%,可收集挥发性凝聚物为 0.009%;复合材料管件经 200 次热循环冲击后力学性能变化不大,表明 M40J/BA204 复合材料具有良好的热稳定性。

关键词 卫星构件, M40J/BA204 复合材料, 纤维缠绕, 无溶剂法

中图分类号: TQ32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.05.010

Properties of M40J/BA204 Epoxy Matrix Composite Applied to Satellite Components

HAN Jianping¹ QIN Yingjie^{1,2} GAO Wei¹ LIU Xindong¹

(1 Xi'an Aerospace Composites Material Institute, Xi'an 701125)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High-Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract To meet the requirements of satellite components, the BA204 epoxy resin which can be cured by aromatic amine was studied. The mechanical properties of M40J/BA204 composite which manufactured by winding without solvent and winding with solvent were studied. Vacuum outgassing of M40J/BA204 composites were studied, and properties of M40J/BA204 composite tube in simulated space environment where the temperature changed alternately were also studied. Results show that the composites prepared by the above two methods could both meet the requirements of satellite components. The mechanical properties of composites manufactured by winding without solvent were better than winding with solvent. The total mass loss (TML) of M40J/BA204 composite which manufactured by winding without solvent is 0.23% and the collected volatile condensed material (CVC) is 0.009%. The mechanical property of pipe composite is almost constant after 200 times of thermo-cycling, which indicates the M40J/BA204 composite has good thermal stability.

Key words Satellite components, M40J/BA204 Composite, Fiber winding, Winding without solvent

0 引言

高模量碳纤维复合材料具有比强度、比模量高等突出特点,在宇航领域得到了广泛应用。卫星结构的

中心承力筒、结构板、太阳翼基板、连接架、天线及其支撑结构均采用高模量碳纤维复合材料。高模量碳纤维复合材料已成为卫星结构中不可替代的重要结

收稿日期:2014-07-18

基金项目:国防基础科研项目(C0320110006)

作者简介:韩建平,1972年出生,高级工程师,主要从事高性能树脂基复合材料成型技术研究。E-mail:13572261240@163.com

构材料^[1]。

我国传统卫星结构材料主要以酚醛型环氧树脂为基体材料,采用溶剂法制备预浸料后成型构件^[2]。预浸料制备的退绕、收纱及再次退绕成型过程中均会给高模量碳纤维造成较大的纤维磨损,降低复合材料性能;此外,预浸料制备时使用丙酮作为溶剂,在空间真空环境下会有小分子逸出,污染卫星光学仪器表面^[3-5]。随着我国新一代卫星的研制,卫星寿命提高至十余年,这就迫切需要改善和提高复合材料的抗空间环境作用能力。

本文针对我国卫星构件的发展需求,开发了一种芳香胺固化的环氧树脂 BA204。研究了该树脂的工艺性能,并研究无溶剂法及溶剂法成型的 M40J/BA204 复合材料力学性能,同时研究了 M40J/BA204 复合材料真空放气性能和复合材料管件在模拟温度交变冲击条件下的性能变化。

1 试验

1.1 主要原材料

1,2-环氧环乙烷-4,5-二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂,天津晶东化学复合材料有限公司;双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂,蓝星化工无锡树脂厂;芳香胺固化剂,自制;M40J 碳纤维,拉伸强度 4 410 MPa,拉伸模量 377 GPa,线密度 225 g/km,日本东丽公司。

1.2 样品制备

将树脂基体各组分按比例称量,搅拌均匀后采用旋转黏度计测量其黏度—时间变化情况。

将树脂基体各组分按比例称量,搅拌均匀后浇入涂有脱模剂的模具中,真空脱泡,然后按拟定工艺路线进行固化,随炉冷却,卸模后得树脂浇铸体试样。

按照配比配制胶液,加入一定量的丙酮作为溶剂在浸胶机上按设定张力和速度、烘干温度制备预浸料带。测量预浸料带的含胶量、挥发份含量。

分别以溶剂法制备的预浸料带和无溶剂法直接浸渍纤维,在数控缠绕机上制备复合材料单向板。溶剂法制备的复合材料单向板命名为 1[#],无溶剂法制备的复合材料单向板命名为 2[#]。固化后冷却至室温,清模取样,加工至规定尺寸,分别进行拉伸、弯曲、层间剪切性能实验。

1.3 测试方法

树脂浇铸体拉伸、弯曲、压缩性能测试:参照 GB/T2568—1995、GB/T2569—1995、GB/T2570—1995 试验方法进行;预浸料树脂质量含量按 JC/T780—2004 方法进行;复合材料单向板拉伸、弯曲、剪切性能测试:参照 GB/T3354—1999、GB/T3856—2005、GB/T3357—1982 试验方法进行;复合材料真空放气性能采用真空材料挥发性能测试设备,按照 Q/W776—98 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 5 期

《航天器非金属材料出气筛选方法》进行;复合材料管件轴向拉伸、弯曲性能按 GB/T5349—2005、Q/W1322—2011 方法进行;温度交变冲击试验按设计要求进行。

2 结果与讨论

2.1 树脂配方工艺性

理想的湿法缠绕要求树脂黏度为 200~800 mPa·s。由图 1 可知 BA204 树脂体系黏度在室温下满足无溶剂纤维湿法缠绕工艺要求的适用期为 6 h,可满足大部分构件的无溶剂法成型需要。

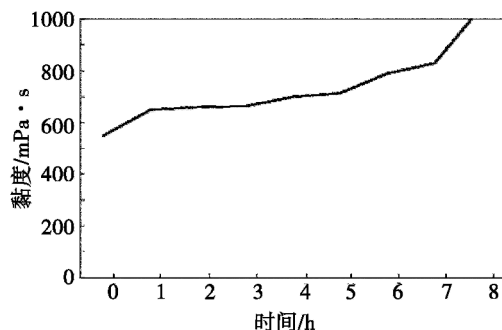


图 1 BA204 树脂体系黏度—时间变化曲线

Fig. 1 Viscosity change with time of BA204 resin

2.2 树脂浇铸体力学性能

从表 1^[6]可以看出,BA204 树脂浇铸体的常温拉伸、弯曲及压缩强度均优于 648 树脂浇铸体;150℃ 高温条件下 BA204 树脂浇铸体力学性能虽有不同程度下降,但其拉伸和弯曲性能保持率 $\geq 70\%$,满足设计要求。

表 1 BA204 树脂浇铸体力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of BA204 resin casts

树脂体系	拉伸强度		弯曲强度	
	常温	150℃	常温	150℃
BA204	66.7	58.8	107	76.6
648	35	-	61.5	-

2.3 M40J/BA204 复合材料单向板力学性能

溶剂法制备的预浸料带含胶量为 32%~34%,挥发份含量 $\leq 0.8\%$ 。分别采用该预浸料带和无溶剂法制作了 M40J/BA204 环氧树脂复合材料单向板,测试其常温条件下的力学性能,结果见表 2。

表 2 M40J/BA204 复合材料力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of M40J/BA204 composite at normal temperature testing

试样	拉伸强度	弯曲强度	层剪强度
1 [#]	1490	905	49.6
2 [#]	1530	1142	55.7

从表 2 可以看出:两种方法制备的 M40J/BA204

复合材料单向板拉伸强度相当;2#复合材料弯曲及层间剪切强度优于1#。两种方法制备的复合材料单向板力学性能均满足设计要求。

表3为M40J/BA204复合材料在150℃和-196℃下的力学性能测试结果。综合表2、表3来看,2#性能优于1#。

表3 M40J/BA204 复合材料高、低温力学性能

Tab.3 Mechanical properties of M40J/BA204 composite at high and low testing temperature MPa

试样	150℃		-196℃	
	弯曲强度	弯曲模量	弯曲强度	弯曲模量
1#	583	71	802	140
2#	605	97	1010	153

两种方法制备的M40J/BA204复合材料弯曲强度常温条件下试样可以完全破坏,即上表面压缩破坏、下表面拉伸断裂、中间产生剪切界面层,拉伸层厚度约为压缩层二分之一。

测试温度上升后,单向板仅于上表面产生皱褶(受压层压缩破坏),中间层若隐若现。由于复合材料中纤维只有在树脂基体的支撑下才能承受压力,因此复合材料压缩性能对基体软化更加敏感,随着温度升高,单向板弯曲试验破坏模式渐由压缩破坏主导。从界面层剥开发现,受压面相邻纤维同向屈曲,树脂受剪切力作用,复合材料发生剪切型失稳,强度较低,但仍满足设计要求。

低温测试条件下复合材料弯曲性能略微降低,因为超低温条件下树脂基体处于玻璃态时,不仅链段间的协同运动被冻结,以无规线团形态相互穿插堆积起来的玻璃态高分子其 β 和 γ 这两个次级松弛过程均处于冻结状态,因此树脂基体玻璃态的模量更多的与体系的堆砌密度、体系内的范德华力相关。同时由于低温条件下纤维和树脂的热胀系数的不同,使得纤维和基体中都存在热残余应变,导致复合材料在外载荷作用下容易引起分层损伤,从而降低复合材料的强度和模量^[7-8]。

2.4 M40J/BA204 环氧复合材料真空放气性能

表4为2#复合材料真空放气性能测试结果。可见:相比M40/环氧648复合材料^[3],M40J/BA204复合材料的质损率降低了34%,可收集挥发性凝聚物降低了67%,显示出优异的耐真空性能,符合空间用非金属结构材料的出气标准。

在高真空加热环境下,材料的放气和质损过程相当剧烈。树脂基复合材料在高真空环境条件下的稳定性很大程度上取决于它的成型过程和树脂基体的结构。因此真空低压等环境因素主要影响聚合物基

体,可使聚合物发生由内及外的气体挥发释放,产生质量损失。M40/648复合材料采用的成型方法是用溶液浸渍法制备预浸料,然后缠绕或铺覆,预浸料中残留一定量的溶剂,使得材料在高真空环境下的质损率增加,而2#复合材料采用无溶剂法制备,小分子挥发物含量低,因而其质损率较低。另外,BA204环氧树脂固化后具有高的交联密度和低的自由体积含量也是其具有较低的出气性能的原因。

表4 M40J/BA204 复合材料真空放气性能

Tab.4 Vacuum outgassing of M40J/BA204 composites %

材料	质损率/%	可收集挥发性凝聚物
2#	0.23	0.009
M40/648	0.35	0.027

2.5 M40J/BA204 管件热循环性能

利用常压热循环试验装置模拟空间环境中的冷热交替环境对1#管件在130℃→-196℃,进行200次热冲击循环处理。在热冲击试验前,将试样内外面用铝薄膜进行包覆,以缓冲液态氮的直接冲击。典型的试样热冲击温度时间关系曲线见图2,其起始热冲击温度时间关系曲线见图3。试样热冲击数据见表5。

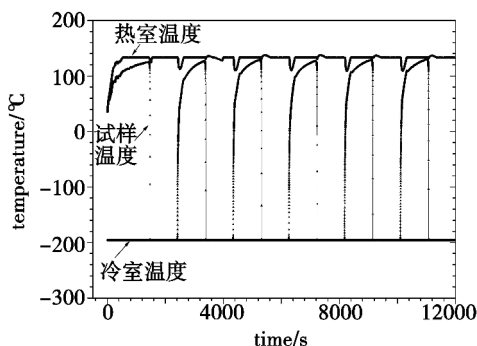


图2 试样热循环冲击温度—时间关系曲线

Fig.2 Relationship of thermal cycling shock temperature and time

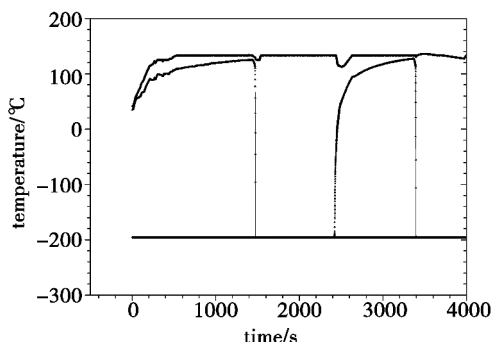


图3 试样起始热冲击温度—时间关系曲线

Fig.3 Relationship of thermal cycling shock origination temperature and time

M40J/BA204 管件经 200 次热循环冲击后的拉伸、弯曲性能见表 6,可以看出,热循环试验后管件的力学性能变化不大;用放大镜观察复合材料管件,其

表面光洁,未观察到有表面起层、开裂及裂纹等缺陷存在,证实了 M40J/BA204 复合材料具有良好的热稳定性。

表 5 试样热循环冲击条件

Tab.5 Requirement of thermal cycling shock testing

热室停留时间/s	试样最高温度/℃	热冷室过渡时间/s	冷室停留时间/s	试样最低温度/℃	冷热室过渡时间/s	周期/s	总循环次数
900	131.9	60	900	-196.1	60	1920	200

表 6 复合材料管件热循环冲击后性能变化

Tab.6 Mechanical properties of pipe composite after thermal cycling shock testing GPa

条件	拉伸强度	拉伸模量	弯曲强度	弯曲模量
常温	1.25	166	0.595	172
200 次热冲击后	1.28	176	0.562	173
保持率/%	102.4	106.0	94.5	100.6

3 结论

(1)BA204 树脂体系黏度在室温下满足无溶剂纤维湿法缠绕的适用期为 6 h,可满足大部分卫星构件的无溶剂法成型需要;同时又可采用丙酮作为溶剂制备预浸料,满足溶剂法成型要求。

(2)BA204 树脂浇铸体的常温拉伸、弯曲及压缩强度均优于 648 环氧树脂浇铸体;150℃下 BA204 树脂浇铸体力学性能虽有下降,但仍满足设计要求。

(3)采用无溶剂法和溶剂法制备的复合材料单向板常温 and 高温力学性能均满足设计要求,前者的性能要优于后者。

(4)采用无溶剂法制备的 M40J/BA204 复合材料其真空质损率为 0.23%,可收集挥发性凝聚物为 0.009%。相比 M40/648 复合材料,质损率降低了 34%,可收集挥发性凝聚物降低了 67%,显示出优异

的耐真空性能。

(5)无溶剂法制备的 M40J/BA204 复合材料管件经 200 次热循环冲击后,其力学性能变化不大,表明 M40J/BA204 复合材料具有良好的热稳定性。

参考文献

- [1] 李松. 国产高模碳纤维相匹配氰酸酯树脂体系研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010
- [2] 沃西源,夏英伟,等. 单向 M40/环氧 648 复合材料层板的破坏模式分析[J]. 航天返回与遥感,2003,24(1):57-60
- [3] 沃西源. M40 碳纤维/环氧 648 预浸无纬布的研制[J]. 运载火箭与返回技术,1988(3):26-29
- [4] 盛磊,陈萍. 环氧纳米复合材料的空间环境性能研究[J]. 宇航材料工艺,2004,34(2):62-65
- [5] 沃西源. 制备 M40/环氧 648 预浸无纬布工艺过程中的影响质量的主要因素[J]. 宇航材料工艺,2000,30(4):34-36
- [6] 姜利祥,何世禹. 纳米材料环氧 648 树脂空间环境性能影响的试验研究[J]. 材料研究学报,2003,17(4):48-51
- [7] 王贤锋. 复合材料低温力学行为的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2001
- [8] 曾庆敦,邹波. 单向复合材料在低温下的应力集中及强度[J]. 航空材料学报,2000,25(1):58-62

(编辑 吴坚)

国家自然科学基金项目的申报质量正在提高

2014 年,国家自然科学基金委员会对国家自然科学基金资助结构和资助政策做了部分调整 and 规定,并加强了对依托单位的培训工作,在新的政策指导下,航天材料及工艺研究所申请了 2014 年度国家自然科学基金项目 9 项,其中青年科学基金项目 7 项,优秀青年科学基金 1 项,面上项目 1 项,本年度总申请量超过了以往任何一年的数量,且申请人更年轻化。

过去的三年申请历程中,多年的军工系统课题申请的方式影响着我们对这类基础性研究性基金的申请思路 and 方向,使我所获得资助率很低。2014 年,在对以往申请经验分析的基础上,申请项目内容已明显地从习惯性申报应用性研究的思路向材料的机理、机制等研究方向过渡,申报质量明显提高。