

5229D/T700 导电环氧复合材料空间环境适应性研究

张静静¹ 孙明¹ 汪洋¹ 高鸿¹ 杜宇²

(1 中国空间技术研究院,北京 100094)

(2 中航复合材料有限责任公司,北京 101300)

文 摘 对 5229D/T700 导电环氧复合材料力学、电学、耐热特性进行了系统表征,通过真空出气、温度循环和总剂量辐照等环境试验考察了 5229D/T700 导电环氧复合材料空间环境适应性。结果表明,5229D/T700 导电环氧复合材料 T_g 为 236℃,150℃ 弯曲强度保持率为 85%,150℃ 真空总质损为 0.44%,可挥发物为 0.05%,具有很好耐热性和极低的真空污染特性。同时发现 5229D/T700 导电环氧复合材料力学性能几乎不受温度循环和总剂量辐照的影响,而电性能在总剂量辐照试验后略有增加,表现出非常优异空间环境适应性。

关键词 导电复合材料,航天器,空间适应性,温度循环,粒子辐照

中图分类号: V45

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.05.010

Space Environmental Suitability of 5229D/T700 Conductive Epoxy Composites

ZHANG Jingjing¹ SUN Ming¹ WANG Yang¹ GAO Hong¹ DU Yu²

(1 China Academy of Space Technology, Beijing 100094)

(2 AVIC Composite corporation ltd, Beijing 101300)

Abstract The mechanical, electrical and heat resistant properties of 5229D/T700 conductive epoxy composites were systematically characterized. At the same time, the space environmental suitability of 5229D/T700 conductive epoxy composites was investigated by thermal vacuum outgassing test, thermal cycling test and total dose radiation test. The results show that the 5229D/T700 conductive epoxy composites has excellent heat resistance (T_g is 236℃, flexural strength retention is 85% at 150℃) and very low pollution (TML is 0.44%, CVCM is 0.05% at 150℃). It is also observed that the mechanical properties of conductive epoxy composites are hardly affected by thermal cycling and total dose radiation, while the electrical properties are slightly increased after total dose radiation, showing excellent space environmental suitability.

Key words Conductive composites,Spacecraft,Space environment durability,Thermal cycling,Particle irradiation

0 引言

连续碳纤维增强树脂基复合材料以其轻质、高比强、高比模、高尺寸稳定性、性能可设计及综合性能优异等特点在航空、航天、兵器等领域备受关注。在航天领域碳纤维复合材料广泛用于卫星中心承力桶、结构板、桁架结构、天线支架、太阳翼基板及相机遮光罩等结构和载荷部件的制备^[1]。但是随着航天型号的快速发展和航天器各有效载荷对结构/功能一体化和智能化结构复合材料需求日趋强烈^[2-3]。例如天线

分系统需要碳纤维复合材料在轻质、高强基础上兼顾导电性能,用于替代传统的金属材料,以满足航天器的减重需求。但传统碳纤维增强树脂基复合材料的树脂基体均为绝缘材料,在厚度方向导电性较低,无法满足型号对材料轻质、高强及导电的综合需求,因此需选择导电填料改性的树脂以进一步提高碳纤维复合材料在厚度方向的导电特性。相比于传统的导电填料,碳纳米管表面 P 电子形成的离域 π 键使碳纳米管具有良好的导电性能,同时碳纳米管又具有极

收稿日期:2017-11-20

基金项目:“十三五”科工局技术基础科研项目(JSZL2016203C005)

第一作者简介:张静静,1982 年出生,博士,高级工程师,主要从事航天器用非金属材料质量保证和服役可靠性研究。E-mail: naokojj@126.com

通信作者:高鸿,1980 年出生,博士,高级工程师,主要从事航天器用材料质量保工作。E-mail: gaohong_cast@sina.com

强的机械性能和热学性能,作为树脂填料制备碳纤维复合材料具有很大的应用潜能^[4-7]。因此本文选取碳纳米管改性的 5229D 导电环氧树脂为基体, T700 碳纤维为增强材料的复合材料为研究对象, 针对航天产品功能需求和航天器在轨特殊的真空、高低温、辐照等空间环境进行材料耐热、力学、电学、真空污染特性分析, 以及温度循环、总剂量辐照等环境对材料力学和电学性能影响研究。

1 实验

1.1 试验材料

试验对象为中航复合材料有限责任公司生产的 5229D 导电环氧树脂和 5229D/T700 导电碳纤维预浸料。树脂为 5229D 导电环氧树脂, 纤维为东丽生产 T700, 纤维体积分数: $(65 \pm 3)\%$ 。

5229D 导电环氧树脂和 5229D/T700 导电碳纤维预浸料铺层后的单向板固化工艺: 180°C , 固化 3 h, 以不高于 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温。

1.2 基本性能测试设备及方法

拉伸、压缩、弯曲、层间剪切均采用 INSTRON 4467 万能试验机进行测试, 拉伸性能测试依据 GB/T 3354—2014, 压缩性能测试依据 GB/T 3856—2005, 弯曲性能测试依据 GB/T 3356—2014, 层间剪切强度测试依据 JC/T 773。 T_g 采用 Q800 动态热机械分析仪 (DMA) 进行测试, 频率 1 MHz, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$; T_d^5 采用 TGA—2050 热失重分析仪 (TGA) 进行测试, 测试温度范围 $20 \sim 850^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护, 流量 $20 \text{ mL}/\text{min}$; 厚度方向电阻率按照文献 [8] 采用高精度万用表进行测试; 真空污染特性按照 QJ 1558A—2012 测试材料的真空总质损, 可凝挥发物和水汽回吸量, 测试温度包括 125 和 150°C 两种。

1.3 环境性能试验设备及方法

1.3.1 温度循环试验

将 5229D/T700 导电环氧复合材料单向板样件置于常压温度循环设备中, 进行低温 -110°C , 高温 110°C 的温度循环试验。试验过程中用测温电阻监测样品温度, 当温度达到预定温度后, 将样品由低温试验箱转移到高温试验箱 (或由高温试验箱转移到低温试验箱), 转移时间小于 10 s, 温度循环 100 次, 测试温度循环试验后试样力学和电学性能的变化。

1.3.2 总剂量辐照试验

使用 ^{60}Co 射线辐照源, 辐照剂量率为 $50 \text{ rad}(\text{Si})/\text{s}$, 总辐照剂量为 $50 \text{ Mrad}(\text{Si})$ 。总剂量辐照试验后测试 5229D/T700 导电环氧复合材料单向板样件力学和电学性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

图 1 为 5229D 导电环氧树脂在氮气条件下热失重曲线。可以看出 5229D 导电环氧树脂 T_d^5 为 351°C , 表明 5229D 导电环氧树脂具有很好的耐热特性。图 2 为 5229D/T700 导电环氧复合材料单向板 DMA 曲线, 可以看出 5229D/T700 导电环氧复合材料 T_g 为 236°C , 与航天领域常用的耐高温环氧树脂 AG80 的 T_g 相当^[9], 可见 5229D/T700 导电环氧复合材料与 AG80 一样具有优异的耐温特性, 在高温下将表现出较高的力学强度保持率。

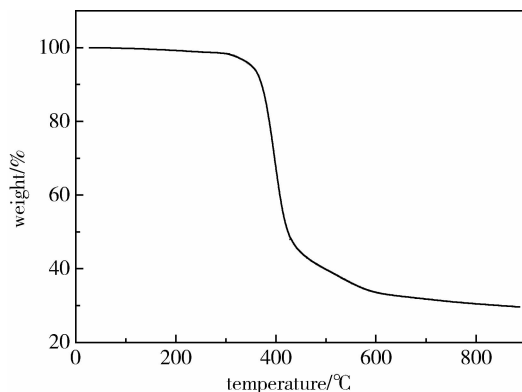


图 1 5229D 导电环氧树脂氮气条件下热失重曲线
Fig. 1 TGA curve of 5229D conductive epoxy resin

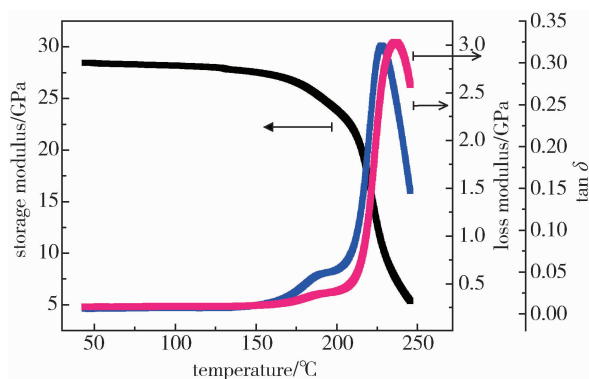


图 2 5229D/T700 导电环氧复合材料 DMA 曲线

Fig. 2 DMA curve of 5229D/T700 conductive epoxy composites

2.2 力学性能分析

表 1 列出了 5229D/T700 导电环氧复合材料力学性能, 5229D/T700 导电环氧复合材料在 150°C 弯曲强度保持率为 85% , 层间剪切强度保持率为 65% , 表明 5229D/T700 导电环氧复合材料高温下具有较高的弯曲强度和层间剪切实力学性能, 主要归因于复合材料 T_g 高达 236°C , 在 150°C 高温下仍然具有较高的内聚强度。与弯曲强度相比, 高温下层间剪切强度衰减较快, 分析其原因为弯曲强度主要考察复合材料抗弯曲性能, 测试过程中载荷主要由复合材料内部的碳纤维承担, 层间剪切强度主要考察复合材料层与层之间结合强度, 主要取决于树脂强度, 而与碳纤维相比树脂对温度更为敏感, 所以高温下层间剪切强度衰减更快。

表 1 5229D/T700 导电环氧复合材料力学性能

Tab.1 Mechanical properties of 5229D/T700 conductive epoxy composite

测试条件	0°拉伸		90°拉伸		0°压缩		90°压缩		弯曲		层剪强度 /MPa
	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	
室温	1788	140	50.3	9.44	1501	127	222	10.2	1498	112	87.1
150℃	-	-	-	-	-	-	-	-	1278 (保持率 85%)	-	56.6 (保持率 65%)

2.3 导电性能分析

本文分别对 0.5 和 2 mm 厚 5229D/T700 导电环氧复合材料进行了厚度方向电阻率测试,分别为 5.8 和 7.0 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,试验结果表明其厚度方向电阻率随着厚度增加而呈现上升趋势。分析其原因为 5229D 导电环氧树脂为碳纳米管改性环氧树脂,其导电性显著低于复合材料中的 T700 碳纤维,因此随着复合材料厚度的增加,厚度方向不良导体 5229D 导电环氧树脂的厚度越大,导致 5229D/T700 导电环氧复合材料厚度方向电阻率随着复合材料厚度增加而升高,但仍然满足航天器天线分系统对复合材料厚度方向导电性要求。

2.4 真空污染性能分析

5229D 导电环氧树脂 125℃ 真空出气测试结果为真空总质损 (TML) 0.66%,可凝挥发物 (CVCM) 0.06%,水汽回吸量 (WVR) 0.46%,满足航天器对材料 TML 不大于 1%,CVCM 不大于 0.1% 的要求。此外考虑到 5229D/T700 导电环氧复合材料中增强材料 T700 碳纤维为无机纤维,5229D/T700 导电环氧复合材料的真空污染特性将低于 5229D 导电环氧树脂,特开展 5229D/T700 导电环氧复合材料在更高温度 150℃ 下的真空出气测试,其 TML、CVCM、WVR 分别为 0.44%、0.05%、0.19%,表明 5229D/T700 导电环氧复合材料具有极低的真空污染特性,

在航天产品上使用时可显著降低对周围光学和热控等敏感表面的污染,确保周围单机或分系统运行的可靠性。

2.5 耐温度循环和总剂量辐照性能分析

分别对温度循环试验 (-110 ~ 110℃, 100 次) 和 50 Mrad (Si) 总剂量辐照试验后 5229D/T700 导电环氧复合材料单向板样件进行力学及厚度方向电阻率测试 (表 2),可以看出 5229D/T700 导电环氧复合材料除 0° 压缩强度出现了轻微降低 (强度保持率约为 90%) 外,其余力学性能受温度循环和总剂量辐照影响均不显著,而其厚度方向电阻率,在 100 次温度循环试验后由 7.0 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 变为 6.6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,可见温度循环对厚度方向导电性无明显影响,50 Mrad (Si) 总剂量辐照试验后由 7.0 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 变为 5.9 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,出现了轻微降低,表明总剂量辐照后 5229D/T700 导电环氧复合材料导电性略有提高。推测可能的原因为与碳纳米管和碳纤维相比,复合材料体系内绝缘的树脂基体的耐辐照特性最为薄弱,在辐照作用下树脂基体的化学键会发生断裂而产生一定程度的降解^[10-11],因此辐照后复合材料体系内导电组分占比略有增加,外在表现为辐照后复合材料的厚度方向电阻率出现些许下降,即辐照后材料导电性略有提高,说明导电环氧复合材料具有良好的空间环境适应性。

表 2 环境试验前后 5229D/T700 导电环氧复合材料力学和电学性能

Tab.2 Mechanical and electrical properties of 5229D/T700 conductive epoxy composite before and after the environment tests

环境试验	0°拉伸		90°拉伸		0°压缩		90°压缩		弯曲		层剪强度 /MPa	电阻率 / $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa		
试验前	1788	140	50.3	9.44	1501	127	222	10.2	1498	112	87.1	7.0
温循后	1857	139	49.3	9.14	1361	125	216	10.1	1532	112	90.4	6.6
辐照后	1784	142	53.6	9.27	1368	121	228	10.5	1569	113	91.7	5.9

3 结论

(1) 5229D 导电环氧树脂具有很好的耐热特性,氮气条件 T_d^5 下为 351℃,该树脂与 T700 复合后

DMA 测试其 T_g 为 236℃,高温下有较高的力学性能保持率 (150℃ 弯曲强度保持率为 85%,层间剪切强度保持率为 65%)。

(下转第 67 页)

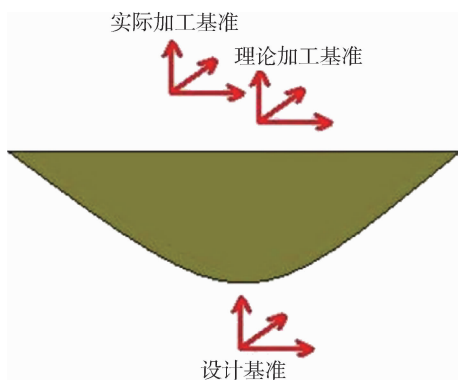


图8 基准变换

Fig. 8 Frame transformation

零件已经重合,调整变换后的加工基准即可用于数控编程和产品加工。

4 结论

(1)通过基于三坐标测量机的反射面测量试验,可得出:测点均匀布局的情况下,测点布局对面形均方根的影响为微米级,对极值的影响则比其低一个数

量级,对变换矩阵中的旋转变换量影响较大;

(2)基于 CAD 模型进行反射面自动测量时,基于规则特征的测量坐标系的建立和测头半径的正确补偿是获取反射面测点坐标的关键步骤;

(3)反射面面形精度计算基于最优化理论,均方根误差值和偏差矢量图能够真实表达反射面面形精度,最佳拟合计算得到的变换矩阵能够修正加工基准,为数控加工提供正确的基准。

参考文献

[1] SKOLNIK M I. 雷达手册[M]. 北京:电子工业出版社,2010:446-474.
 [2] 王冕,包金平. 柔性天线面形精度测量方法探讨[J]. 中国科技信息,2014,69(08):189-191.
 [3] 牟鲁西. 复杂曲面零件在机测量关键技术研究与应用[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
 [4] 陆佳艳,瞿剑苏. 偏馈天线反射面的测量与分析[J]. 计量学报,2012,33(5A):32-34.

(上接第 51 页)

(2)2 mm 厚 5229D/T700 导电环氧树脂复合材料厚度方向电阻率为 $7.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,满足航天器天线分系统对复合材料的导电性要求。

(3)5229D/T700 导电环氧树脂复合材料具有极低的真空污染特性,真空 150°C 下其 TML 为 0.44%,CVCVM 为 0.05%,满足航天器对材料低真空污染特性的要求。

(4)5229D/T700 导电环氧树脂复合材料力学性能几乎不受温度循环($-110 \sim 110^\circ\text{C}$,100 次)和总剂量辐照[(50 Mrad(Si))]的影响,厚度方向导电性在总剂量辐照后出现了轻微的升高,表明其具有优异的空间环境适应性。

参考文献

[1] 沃西源,周宏志. 卫星结构先进复合材料应用发展[J]. 航天返回与遥感,2002,23(3):52-56.
 [2] 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.
 [3] 唐见茂. 航空航天复合材料发展现状及前景[J]. 航天器环境工程,2013,30(4):352-359.
 [4] AYAROLLAHI M, SHADLOU S, SHOKRIEH M, et al. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on me-

chanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites [J]. Polymer Testing, 2011, 30(5): 548-556.

[5] DAMIAN C M, PANDELE A M, ANDRONESCU C, et al. Epoxy-based nanocomposites reinforced with new amino functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2011,19(3): 197-209.

[6] PARADISE M, GOSWAMI T. Carbon nanotubes-production and industrial applications [J]. Materials & Design, 2007, 28(5): 1477-1489.

[7] Ci L J, Bai J B. The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(3-4): 599-603.

[8] 黑艳伟,张宝艳,石峰晖,等. MWNTs 改性碳纤维增强复合材料研究[J]. 材料工程,2011(Z1):86-90.

[9] 吴鑫锐,叶周军,李川,等. 高阻尼复合材料支撑筒结构设计 with 材料工艺[J]. 宇航材料工艺,2015,45(1):18-23.

[10] GAO Y, JIANG SL, SUN M R, et al. Effect of irradiation with $<200 \text{ keV}$ electrons on AG-80 resin [J]. Radiation Physics and Chemistry,2005,73(6):348-354.

[11] 于祺. 模拟空间环境下碳纤维双马树脂基复合材料的性能演化及其损伤机理[D]. 大连理工大学 2011.