

轻质高导电金属化碳纳米管薄膜的制备及其雷击防护性能

席佳琦 戴亚光 夏雷 王玉琼 杨文刚 吕卫帮

Preparation and lightning strike protection properties of lightweight high conductive metallized carbon nanotube film

XI Jiaqi, DAI Yaguang, XIA Lei, WANG Yuqiong, YANG Wengang, LYU Weibang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230427.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

静电纺定向纳米纤维素-碳纳米管/聚乙烯醇复合纤维导电膜及性能

Preparation and characterization of cellulose nanocrystal-carbon nanotube/polyvinyl alcohol composite conductive membranes with oriented fibers by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(9): 2351-2361 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.001>

喷铝涂层碳纤维增强树脂基复合材料抗雷击性能实验及仿真

Lightning protection performance experiment and simulation of carbon fiber reinforced polymer sprayed with aluminum particles

复合材料学报. 2018, 35(10): 2730-2744 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171206.005>

碳纳米管复合亚麻纤维柔性传感材料的制备

Preparation of flexible sensing material of flax fiber combined carbon nanotubes

复合材料学报. 2021, 38(7): 2244-2253 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201020.001>

电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响

Effect of aligned multiwalled carbon nanotubes induced by electric field on properties of multiwalled carbon nanotubes/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2387-2396 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171207.002>

碳纳米管改性泡沫镍/环氧树脂复合材料阻尼性能

Damping property of Ni foam/epoxy resin composites modified with carbon nanotubes

复合材料学报. 2017, 34(6): 1325-1333 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.001>

碳纳米管有序排列对碳纤维增强环氧树脂基复合材料低温性能的影响

Effects of aligned carbon nanotubes in matrix on mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites at cryogenic temperature

复合材料学报. 2017, 34(8): 1693-1703 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161103.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230427.002

轻质高导电金属化碳纳米管薄膜的制备及其雷击防护性能



分享本文

席佳琦^{1,3}, 戴亚光², 夏雷¹, 王玉琼³, 杨文刚^{*3}, 吕卫帮^{*3}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 沈阳飞机设计研究所, 沈阳 110035; 3. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 先进纳米复合材料创新中心, 苏州 215123)

摘要: 碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 导电性差, 无法满足飞机航行过程中的雷击防护需求。金属化碳纳米管薄膜具备轻质、高导电、高载流的特点, 可应用于复合材料雷击防护。采用电化学沉积工艺成功制备了一种碳纳米管 (CNT)/Cu 复合薄膜, 并对其微观结构、电学性能及载流失效行为进行了表征分析。结果表明, CNT/Cu 复合薄膜柔性较好, 具有明显的梯度结构, 铜的含量在薄膜厚度方向上逐渐递减。复合薄膜电导率与 Cu 同一量级, 比电导率为 Cu 的 2 倍, 载流量及比载流量分别为商用铜网的 1.4 倍和 7 倍。复合薄膜中的 CNT 抑制了 Cu 在大载流作用下电迁移的发生, 进而延长其载流失效时间。基于 CNT/Cu 复合薄膜制备了 CFRP 雷击防护试样, 进行人工模拟雷击试验及高精度损伤分析, 评估雷击防护效果。与商用铜网雷击防护材料相比, CNT/Cu 复合薄膜质量减轻 61%, 且表现出更为优异的雷击防护性能。

关键词: CNT/Cu; 复合材料; 电学性能; 金属化; 雷击防护; 无损分析; 碳纤维增强树脂基

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)01-0196-11

Preparation and lightning strike protection properties of lightweight high conductive metallized carbon nanotube film

XI Jiaqi^{1,3}, DAI Yaguang², XIA Lei¹, WANG Yuqiong³, YANG Wengang^{*3}, LYU Weibang^{*3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. AVIC Aircraft Design and Research Institute, Shenyang 110035, China; 3. Innovation Center for Advanced Nanomaterials, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: Due to the poor conductivity, carbon fiber reinforced resin matrix composites (CFRP) cannot meet the lightning strike protection requirement of aircrafts. The metallization of carbon nanotube (CNT) films are lightweight, and possess high conductivity and high current-carrying capacity, making them promising for lightning strike protection of composite materials. CNT/Cu composite films were successfully prepared by electrochemical deposition process, and its microstructure, electrical properties and current-carrying failure behavior were characterized and analyzed. The results show that CNT/Cu composite films are flexible and have gradient microstructures, where the content of Cu gradually decreases from one side to another. The electrical conductivity of the composite films is 2.16×10^7 S/m, and their specific conductivity is 2 times of pure Cu, and the current carrying capacity and specific current carrying capacity are 1.4 times and 7 times of copper mesh, respectively. CNTs in the composite film can inhibit the electromigration of Cu, thus prolonging its current-carrying failure time. CFRPs for lightning strike protection testing were prepared by using CNT/Cu composite films, and the lightning strike protection perform-

收稿日期: 2023-02-27; 修回日期: 2023-03-28; 录用日期: 2023-04-23; 网络首发时间: 2023-04-27 15:40:46

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230427.002>

基金项目: 科技部重点研发计划 (2022YFA1205400)

National Key Basic Research Program of China (2022YFA1205400)

通信作者: 杨文刚, 硕士, 工程师, 研究方向为纳米复合材料 E-mail: wgyang2019@sinano.ac.cn;吕卫帮, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为纳米复合材料 E-mail: wblv2013@sinano.ac.cn

引用格式: 席佳琦, 戴亚光, 夏雷, 等. 轻质高导电金属化碳纳米管薄膜的制备及其雷击防护性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 196-206.

XI Jiaqi, DAI Yaguang, XIA Lei, et al. Preparation and lightning strike protection properties of lightweight high conductive metallized carbon nanotube film[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 196-206(in Chinese).

ance was evaluated by artificial simulation lightning test and damage analysis. Compared with copper mesh, CNT/Cu composite films are 61% lighter and showed more excellent lightning protection performance.

Keywords: CNT/Cu; composite materials; electrical properties; metallized; lightning strike protection; non-destructive examination; CFRP

碳纤维增强复合材料 (Carbon fiber reinforced polymer, CFRP) 具有轻质、高强高模及耐腐蚀性强等特点, 现已成为飞机重要的结构材料^[1], 如在 Boeing 787 上 CFRP 使用量已超过 50%, 主要分布在机身、机翼等部位^[2]。与传统金属机身相比, CFRP 导电性能较差, 无法满足在飞行过程中的雷击防护需求^[3]。据报道, 商用飞机平均飞行 3 000 h 便会遭遇一次雷击^[4], 在雷击瞬时产生的大电流无法及时疏导, 该过程中复杂的电、磁、热效应会造成复合材料结构层纤维的断裂及树脂分解, 导致结构层材料失效甚至引发严重的飞行安全事故^[5-9]。现阶段商用飞机主要使用铜网雷击防护方案^[10], 该方案在实际应用中存在着防护层重量大、与 CFRP 结合性差等缺点, 与飞行器设计中的轻量化理念相悖^[11]。

碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT) 具有独特的一维纳米结构, 自 1991 年 Iijima^[12] 发现以来, 被证实具有优异的力学、电学性能^[13]。国内外也有研究将 CNT 薄膜直接用于 CFRP 的雷击防护, 如 Dydek 等^[14] 将不同单壁碳纳米管 (SWCNT) 含量、厚度及面密度的碳纳米管纸直接覆盖在 CFRP 表面, 结果表明 CFRP 试样电学性能及雷击防护效果随着 SWCNT 含量、厚度及面密度的增加而增强; Zhang 等^[15] 则是将 CNT 薄膜穿插在 CFRP 层间以提高其电导率来实现复合材料的雷击防护, 获得了具有雷击防护性能的复合材料, 但 CNT 薄膜的电导率低于铜网, 其雷击防护效果弱于铜网。理论研究表明, 单根 CNT 的导电模式呈现量子输运的特征, 电导率可达到 10^9 S/m, 但在大量 CNT 制备成为宏观体的薄膜时由于管间接触电阻的存在使整体导电能力大幅下降, 电导率仅为 10^4 S/m, 因此纯 CNT 薄膜材料的雷击防护效果相比于商用铜网还有一定差距^[13]。同时, 根据雷击产生瞬时电流的特点, 雷击防护层迅速将大电流在飞机结构表面疏导^[11], 为了减小对纤维结构层的损伤, 需要防护层材料兼具高电导率和高载流量。

近年来, CNT/金属复合材料研究发展迅速, 在获得高导电、高载流性能的同时减重效果明显, 在雷击防护领域具有极大的应用潜力^[16]。Subra-

maniam 等^[17] 通过两步电化学沉积法制备的 CNT/Cu 复合纱线具有连续铜基质均匀填充在 CNT 网络内部的结构, 其载流能力优于纯 Cu。Leggiero 等^[18] 通过焦耳加热结合化学气相沉积 (CVD) 对 CNT 纱线进行了位置可控的预沉积, 再利用电化学沉积法制备了 CNT/Cu 复合纱线, 电导率高达 2.81×10^7 S/m。Bazbouz 等^[19] 则采用了具有脉冲电流的电源在 CNT 内部沉积 Cu, 制备的毫米级 CNT/Cu 复合纱线电导率高达 5.5×10^7 S/m, 而该复合材料密度仅为 Cu 的 2/3, 其载流量是 Cu 的 4~6 倍。上述研究表明, CNT/Cu 复合材料内 Cu 均匀填充 CNT 网络并具有大量共享界面的结构, 其载流能力优于纯 Cu^[20-21]。然而, 受限于制备工艺复杂、成本高、电镀液含乙腈等有害试剂、难以大规模生产等问题, CNT/Cu 复合材料在工业上得以应用仍存在着较大阻力^[22]。

本文采用单次电化学沉积法制备 CNT/Cu 复合薄膜, 通过优化电镀液配方及电沉积工艺, 调控 CNT/Cu 复合结构, 成功制备了纳米尺度 Cu 晶粒填充 CNT 网络内部的复合结构, 该复合薄膜导电能力与 Cu 相当, 而密度却远低于 Cu。与此同时, 电沉积过程中使用的 CuSO_4 水系电镀液无有机试剂, 制备工艺简单, 并形成纳米级 CNT/Cu 复合薄膜制备能力。基于电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜制备了 CFRP 雷击防护试样, 在人工模拟雷击测试中与商用铜网及磁控溅射制备的 CNT/Cu 复合薄膜进行雷击防护性能的对比, 通过计算机断层 (CT) 扫描表征了 CFRP 内部损伤情况以评估其雷击防护效果, 结合雷击防护试验结果及对防护试样的结构表征, 深入探究了 CNT/Cu 复合薄膜的雷击防护机制。

1 实验材料及方法

1.1 CNT/Cu 复合薄膜制备

采用浮动催化化学气相沉积 (FCCVD) 法制备的 CNT 薄膜为实验材料, 由苏州捷迪纳米科技有限公司提供, 如图 1(a) 所示。通过电化学沉积法制备 CNT/Cu 复合薄膜, 在直流稳压电源 (美国 Keithley 公司, 2200-30-5 型号) 提供的恒定电流下进行, 电化学沉积装置如图 1(b) 所示, 以磷铜板

为阳极，与电源正极相连，将电导率为 10^4 S/m 的 CNT 薄膜用乙醇浸湿后紧密贴附在不锈钢板表面，与电源负极相连，并在 CNT 薄膜周围用绝缘胶带包裹不锈钢表面，以保证 Cu 的沉积只发生在指定区域的 CNT 薄膜上。采用含有添加剂的酸性 CuSO_4 水系电镀液，沉积电流密度为 0.1 A/dm^2 ，沉积时间为 6.5 h 。为减小试样氧化对导电性能的影响，从电镀液中取出试样时迅速在去离子水和乙醇中交替清洗 3 遍，再浸入油酸与丙酮的混合溶液中钝化（油酸：丙酮=1：30（体积混合比）），烘干后在 H_2 氛围中 200°C 还原 3 h 。

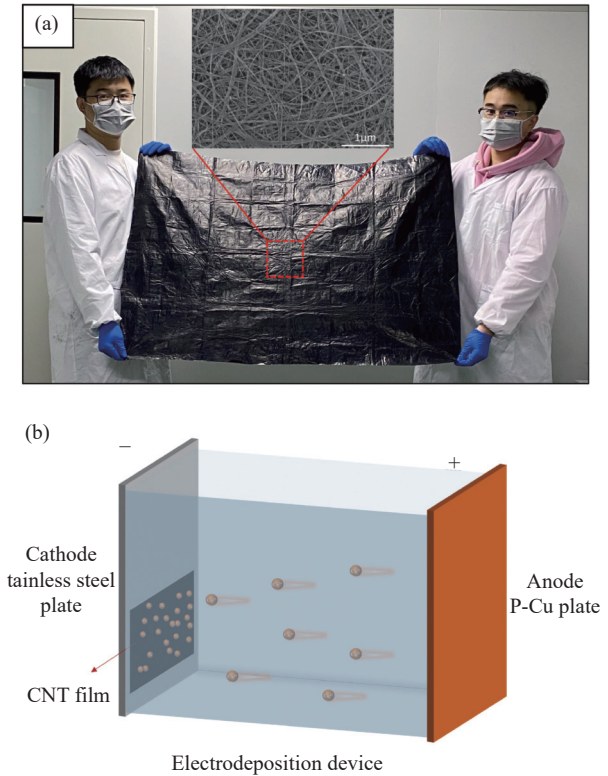


图1 (a) 浮动催化化学气相沉积法 (FCCVD) 制备的碳纳米管 (CNT) 薄膜；(b) 电化学沉积装置示意图

Fig. 1 (a) Carbon nanotube (CNT) film prepared by floating catalytic chemical vapor deposition (FCCVD); (b) Schematic diagram of electrochemical deposition device

1.2 雷击防护层合板制备

由中国光威复材提供的单向碳纤维预浸料，按照 $[0/45/90/-45]_{3S}$ 的顺序铺排，导电防护层直接覆盖在其表面并随预浸料通过真空袋热压共固化成层合板，切割边缘不规则区域，最终获得尺寸为 $300\text{ mm}\times300\text{ mm}$ 的样板，样板厚度约为 4 mm 。分别设置 4 组不同防护方式的试样：完全无防护 (NP-CFRP)、商用铜网防护 (Cu mesh-CFRP)、磁

控溅射 CNT/Cu 复合薄膜防护 (MS CNT/Cu-CFRP) 及电沉积 CNT/Cu 复合薄膜防护 (EP CNT/Cu-CFRP) 等。其中商用铜网由合肥航太电物理技术有限公司提供，规格为 Cu-107 g/m^2 ，带有环氧树脂的铜网复合胶膜面密度为 231 g/m^2 ，具体参数见表 1。

表 1 商用铜网参数

Table 1 Commercial copper mesh parameters

Project	Parameter
Long intercept	$2.54\text{ mm}\pm5\%$
Short intercept	$1.40\text{ mm}\pm6\%$
Areal density	$(245\pm20)\text{ g/m}^2$
Long intercept direction resistance	$\leq 2.10\text{ m}\Omega$
Short intercept direction resistance	$\leq 6.30\text{ m}\Omega$

板材各向电导率测试^[23]：将不同防护组的板材利用水切割机切成 $10\text{ mm}\times10\text{ mm}$ 的试样，在砂纸上轻轻磨去表面树脂，用游标卡尺测量每一个试样的长、宽、厚，根据表面碳纤维的方向分为 X 向及 Y 向，厚度向为 Z 向，每组试样测试面两侧用导电银浆贴敷铜箔，烘干后通过四线法测试其电阻，再根据形状参数计算电导率。为了减小电极接触不良造成的误差，测试时在试样两端加压，测得 7 组数据后去掉一个最高值，去掉一个最低值，求得平均值即为最后测试结果。

1.3 人工模拟雷击测试

CFRP 试样的雷电直接效应试验参照标准为 SAE ARP 5416A—2013《飞机雷电试验方法》^[24] 及 SAE ARP 5412B—2013《飞机雷电环境及相关实验规定》^[25]，由合肥航太电物理技术有限公司飞行器强电磁环境防护实验室完成。本文所有的 CFRP 试样测试区域均选用飞行器雷电效应 2A 区，试验装置如图 2(a) 所示，样品中间引入电弧、四周接地，电流波形组合为 D+B+C^* ，电流分量波形如图 2(b)~2(d) 所示。

1.4 表征与测试

根据式 (1) 计算 CNT/Cu 复合薄膜的电导率 σ ，根据式 (2) 计算复合薄膜的载流量 J 。

$$\sigma = \frac{1}{Rd} \tag{1}$$

$$J = \frac{I_{\max}}{wd} \tag{2}$$

其中： R 为复合薄膜方阻，用多功能数字式四探针仪 (苏州晶格电子，ST-2258C) 测定； d 为复合薄膜的厚度，由数显千分尺测量，测试载流量时，

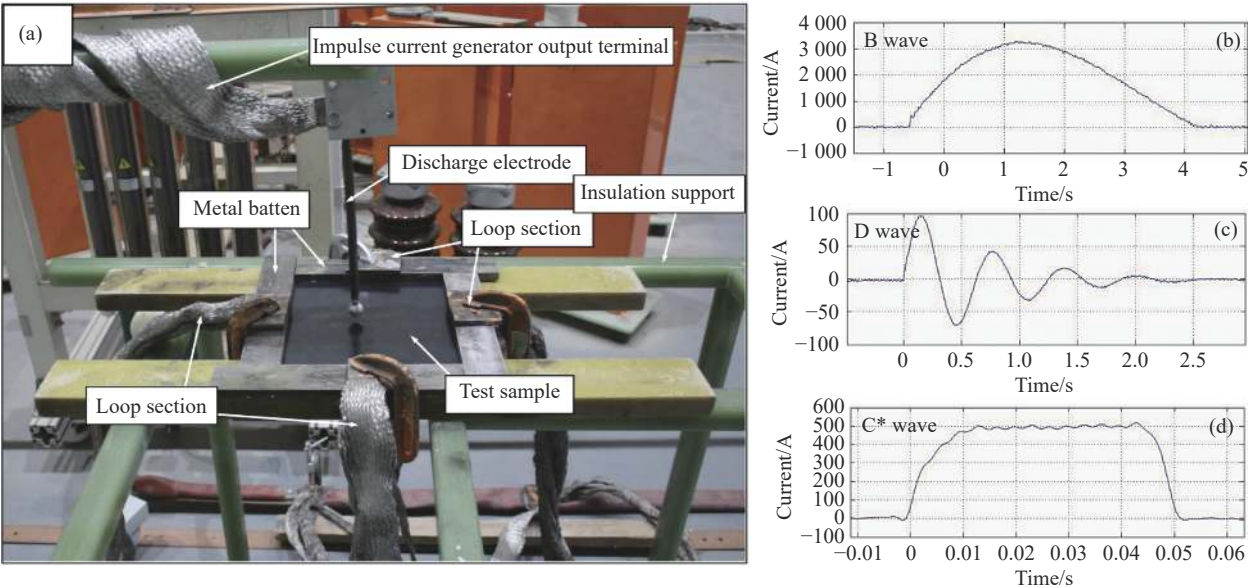


图2 (a) 人工模拟雷击测试装置; (b) 飞行器雷电流效应 2A 区电流分量 B 波形; (c) 电流分量 D 波形; (d) 电流分量 C* 波形

Fig. 2 (a) Artificial simulation lightning strike test device; (b) Waveform of current component B of aircraft lightning effect zone 2A; (c) Waveform of current component D; (d) Waveform of current component C*

将 CNT/Cu 复合薄膜裁剪成 30 mm×1 mm 的大小; w 为在 3D 共聚焦显微镜下测量的试样实际宽度; I_{\max} 为可以通过试样的最大电流, 在实验室自制的电加热真空箱中测试, 试样两端用导电银浆粘附在铜电极上, 用砂纸做支撑, 通过直流稳压电源供电, 电流以 0.01 A/s 的速率增大, 直到试样熔断瞬间停止, 记录此时的电流值为 I_{\max} , 即可通过试样的最大电流。

扫描电子显微镜 (SEM, S4800, 日本 Hitachi 公司) 及能量色散 X 射线能谱仪 (EDS) 分析薄膜及板材的微观结构特征和元素分布状态。采用 FF35 Metrology CT 检测系统对雷击试验后的试样进行损伤分析, 由苏州市计量测试院工业 CT 检测技术产业应用研究中心完成。VX-250 3D 共聚焦显微镜 (基恩士有限公司) 及 MV-6000 金相显微镜 (南京江南永新光学有限公司) 观察雷击中心区域的损伤情况, 评估 CFRP 试样的雷击防护效果。

2 结果与讨论

2.1 CNT/Cu 复合薄膜结构特征

通过电化学沉积法制备 CNT/Cu 复合薄膜, 当电源向该装置供电时, 在电镀池内发生电能向化学能的转化, 作为阳极的磷铜板发生氧化反应: $\text{Cu}-2\text{e}^{-}=\text{Cu}^{2+}$; 贴附在不锈钢板上的 CNT 薄膜发生还原反应: $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^{-}=\text{Cu}$ 。因此, 在含有添加剂的电镀液中还原出的纳米尺度 Cu 晶粒可以在 CNT

薄膜中沉积, 并在较小电流密度提供缓慢沉积速率的协同作用下进入 CNT 内部网络。由于阴极装置的特殊性, CNT 薄膜一侧与不锈钢板紧贴, 另一侧则直接与电镀液接触, 纳米尺度 Cu 晶粒在薄膜与电镀液接触的一侧富集, 而背面保留 CNT 的多孔网络结构, 制备的 CNT/Cu 复合薄膜具有较好的柔性, 如图 3(a) 所示。通过测量, 该复合薄膜厚度为 50 μm , 密度为 1.8 g/cm^3 , 面密度为 90 g/m^2 , Cu 体积分数为 16.32vol%。

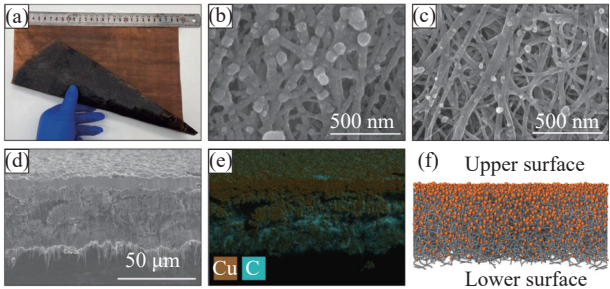


图3 (a) 电化学沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜试样; CNT/Cu 复合薄膜上表面 (b) 及下表面 (c) 的 SEM 图像; 复合薄膜截面微观形貌 (d) 及对应 EDS 元素表征 (e); (f) 复合薄膜截面 Cu 元素分布示意图

Fig. 3 (a) CNT/Cu composite film sample prepared by electrochemical deposition; SEM images of upper (b) and lower surfaces (c) of CNT/Cu composite film; Micromorphology of CNT/Cu composite film section (d) and its elemental analysis by EDS (e); (f) Schematic diagram of Cu element distribution of composite film section

为了进一步表征复合薄膜的内部微观结构, 在扫描电子显微镜下观察 CNT/Cu 复合薄膜样品,

并通过 EDS 分析薄膜内各位置元素分布情况。图 3(b)、图 3(c) 分别为 CNT/Cu 复合薄膜上表面及下表面的 SEM 形貌图。可以观察到 Cu 晶粒呈现极小的粒径附着在 CNT 管束上。图 3(d) 为 CNT/Cu 复合薄膜截面的 SEM 形貌图。可见 CNT 网络分布于复合薄膜的整个厚度层, 且纳米尺度的 Cu 晶粒填充在薄膜的 CNT 网络内部。图 3(e) 为 CNT/Cu 复合薄膜截面形貌所对应的 Cu、C 元素分布状态。可以看出在厚度方向 Cu、C 为交互结构, 且 Cu 在薄膜上侧相对富集。对 CNT/Cu 复合薄膜微观形貌结构的分析表明, 电化学沉积法制备的复合薄膜中纳米尺度 Cu 晶粒填充在 CNT 薄膜的网络中, 形成上表面 Cu 富集而下表面保留多孔 CNT 网络的梯度结构, 如图 3(f) 所示。

2.2 CNT/Cu 复合薄膜性能

2.2.1 复合薄膜导电性能

根据近年来国内外的研究可知, 决定 CNT/Cu 复合薄膜电学性能的关键在于 CNT 与 Cu 良好的复合结构, 具体表现为纳米尺度 Cu 晶粒充分填充在 CNT 的网络结构中, 并且 Cu、C 元素呈现交互分布的结构^[22]。本节将对具有上述结构的 CNT/Cu 复合薄膜电学性能进行表征。

图 4 为 CNT/Cu 复合薄膜与 Cu 的电导率、比电导率测试结果, 其中, CNT/Cu 复合薄膜的电导率为 $2.16 \times 10^7 \text{ S/m}$, 低于纯 Cu 电导率 ($5.7 \times 10^7 \text{ S/m}$), 比电导率为 $12 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 高于纯 Cu 比电导率 ($6.36 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)。CNT/Cu 复合薄膜相比于传统金属导体具有更低的密度, 仅为 1.8 g/cm^3 , 因此在具有相同质量的同时, CNT/Cu 复合薄膜将表现出更加优异的导电性能。

2.2.2 CNT/Cu 复合薄膜载流能力及失效行为

雷击防护材料不仅需要良好的导电能力, 还需具有较高的载流能力, 以承受雷击过程中高达 200 kA 的瞬时电流。受限于曲面雷击防护层铺贴工艺要求, 铜材料无法直接在曲面结构上完整铺贴, 飞机雷击防护方案通常选用相对轻质且柔性较好的铜网。结合实际应用产品, 分别测定 CNT/Cu 复合薄膜与铜网的载流能力, 并分析其失效机制。

为了充分表征雷击防护材料轻质高载流的特征, 引入比载流量参数(载流量/密度)。图 5 为 CNT/Cu 复合薄膜与铜网载流量、比载流量的测试结果。其中, 商用铜网的载流量和比载流量分

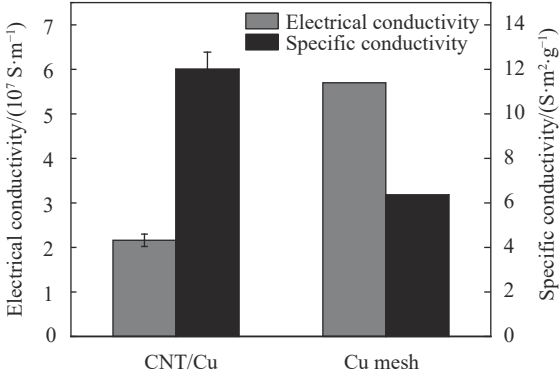


图 4 CNT/Cu 复合薄膜与铜网的电导率比较

Fig. 4 Comparison of electrical conductivity between CNT/Cu composite film and Cu mesh

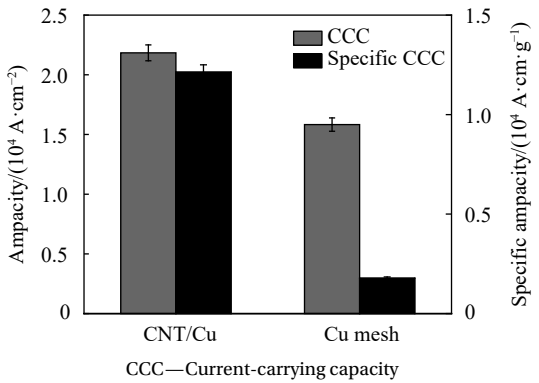


图 5 CNT/Cu 复合薄膜与铜网的载流量比较

Fig. 5 Comparison of ampacity between CNT/Cu composite film and Cu mesh

别为 $1.58 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 和 $1778 \text{ A} \cdot \text{cm/g}$; CNT/Cu 复合薄膜的载流量为 $2.18 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 比载流量为 $12132 \text{ A} \cdot \text{cm/g}$, 均高于商用铜网。

为进一步探究 CNT/Cu 复合薄膜与铜网的载流失效行为, 观察其在相同电流密度下的载流失效现象, 分别对两组试样施加 $2.18 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 的电流密度, 实验现象如图 6 所示。在该电流密度下, 商用铜网 5 s 内断裂失效, 而 CNT/Cu 复合薄膜则呈现出独特的载流失效行为, 由图 6(a)~6(d) 可观察到在载流失效过程中 CNT/Cu 复合薄膜从中间某处开始, Cu 向着测试试样的两端迁移, 随着时间的延长, 迁移距离逐渐变大; 直到 33 s 时, 试样从最开始发生迁移的位置熔断, 此时该处几乎仅剩 CNT 薄膜; 38 s 后, 试样彻底断裂失效。对于 CNT/Cu 复合薄膜的断口形貌及元素分析也论证了这一电迁移失效的过程, 如图 7 所示。

对于商用铜网, 载流失效发生的原因是电子风引起的原子动能增大及热梯度扩散而引发了

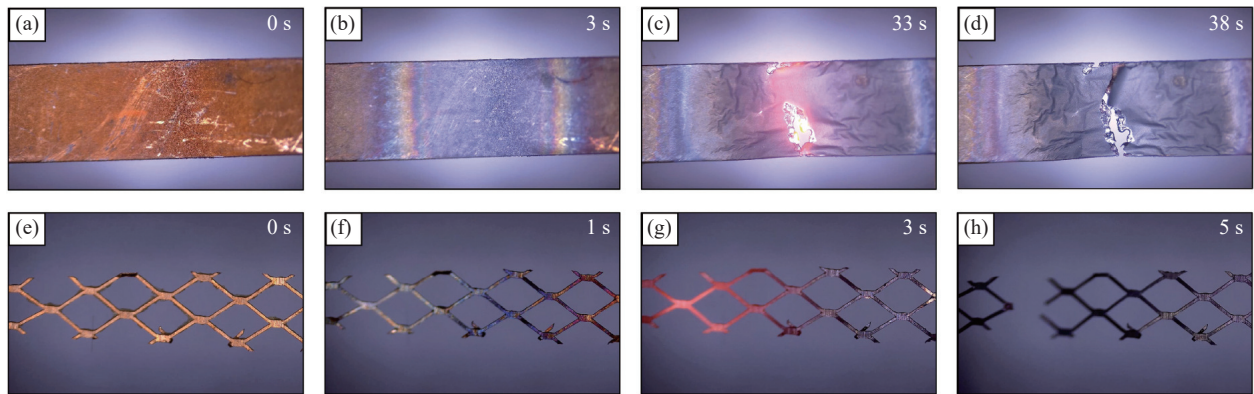


图6 CNT/Cu 复合薄膜 ((a)-(d)) 及铜网 ((e)-(h)) 载流失效时的电迁移

Fig. 6 Electromigration of CNT/Cu ((a)-(d)) and Cu mesh ((e)-(h)) current-carrying failure

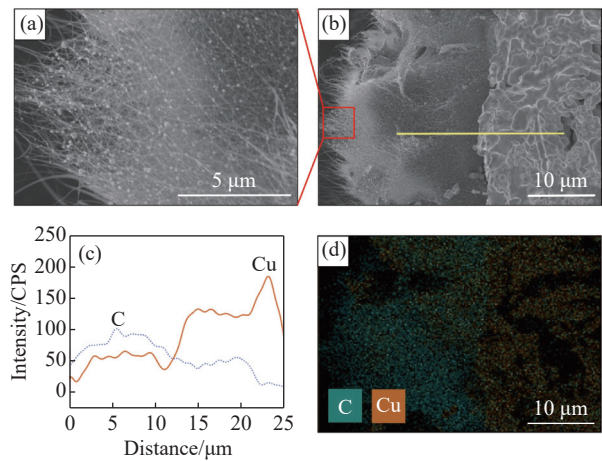


图7 CNT/Cu 复合薄膜载流失效断口形貌及元素分析: ((a), (b)) 复合薄膜断口处 SEM 图像; ((c), (d)) 图 7(b) 中对应位置元素线扫描及面扫描结果

Fig. 7 Fracture morphology and elemental analysis of current carrying failure of CNT/Cu composite films: ((a), (b)) SEM images of composite film fracture; ((c), (d)) Line scan and map scan results of corresponding position elements in Fig. 7(b)

Cu 迁移, 造成局部电阻增大而温度急剧上升, 最终熔断。对于 CNT/Cu 复合薄膜, 在大载流作用下, Cu 先发生迁移, 剩余的 CNT 维持导电通路, 进而延长了其完全断裂的时间。根据报道可知, CNT 可以为复合材料提供额外的导电通道, 同时降低 Cu 的扩散系数从而延缓电迁移发生, 使其能够承载更高的电流^[26]。

2.3 雷击防护 CFRP 试样结构及性能

为了评价电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜在实际产品中的应用效果, 基于商用铜网、磁控溅射法制备的 CNT/Cu 复合薄膜及电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜, 采用干法真空袋热压成型固化法制备了 CFRP 雷击防护试样, 分别为 NP-CFRP、Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP

CNT/Cu-CFRP。对不同防护方式的 CFRP 试样进行截面形貌分析及电导率测试, 以表征不同防护层与 CFRP 的结合状态, 并探究不同防护方式对于 CFRP 板材整体导电性能的影响。

图 8 为 Cu mesh-CFRP 及两种方法制备的 CNT/Cu-CFRP 分别在 3D 共聚焦显微镜、金相显微镜及扫描电子显微镜下的截面形貌图。在不同尺度下观察 3 组试样防护层与 CFRP 基板结合的状态。固化后铜网镶嵌在环氧树脂层中, 完全由树脂将铜网与 CFRP 基板直接粘接, 如图 8(a)、8(d)、8(g)所示。由于磁控溅射法制备的 CNT/Cu 复合薄膜中 Cu 仅在 CNT 薄膜表层附着, 与薄膜结合力不强, 因此在截面的微观形貌观察发现其与 CFRP 之间存在较大空隙, 如图 8(b)、8(e)、8(h)所示。而对于电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜下表面为 CNT 多孔网状结构, 因此固化后的 EP CNT/Cu-CFRP 中, 防护层与 CFRP 之间存在 CNT 增强树脂区域, 如图 8(c)、8(f)、8(i)所示, 说明电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜作为雷击防护层结构与 CFRP 结合更好^[27]。

在雷击试验前对板材各向电导率进行测定, 表 2 分别为 NP-CFRP、Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP CNT/Cu-CFRP 试样的面内及厚度向电导率测试结果。可知, 防护层的添加使板材在面内及厚度向的导电能力都有提升, 由于 CNT/Cu 复合薄膜具有连续的低电阻结构, 其导电能力优于商用铜网防护的试样。对于同一个试样, 面内的导电能力优于厚度向, 且沿表层碳纤维方向的电阻更小。CFRP 中碳纤维层具有一定的导电能力, 但无法满足雷击防护需求, CNT/Cu 复合薄膜的加入对其整体导电能力的提升有较大作用,

而且防护层与 CFRP 紧密的结合也有利于减小其电阻。

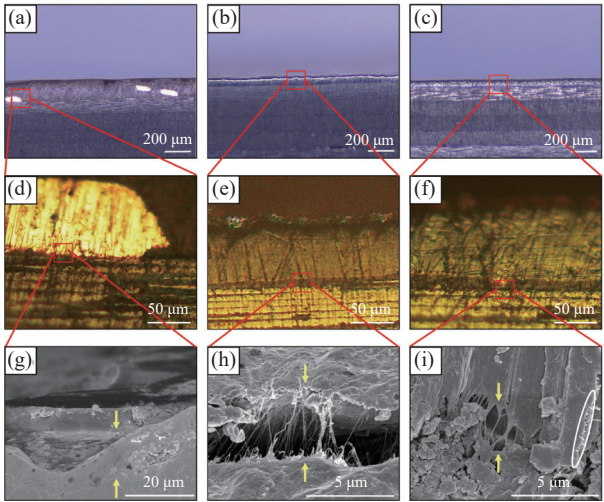


图 8 CFRP 试样截面形貌及界面形态: ((a), (d), (g)) 商用铜网防护 (Cu mesh-CFRP); ((b), (e), (h)) 磁控溅射 CNT/Cu 复合薄膜防护 (MS CNT/Cu-CFRP); ((c), (f), (i)) 电沉积 CNT/Cu 复合薄膜防护 (EP CNT/Cu-CFRP) (由上至下分别为 3D 共聚焦显微镜图、金相图、SEM 图像)

Fig. 8 Section morphology and interface morphology of CFRP samples: ((a), (d), (g)) Commercial copper mesh (Cu mesh-CFRP); ((b), (e), (h)) CNT/Cu composite films produced by magnetron sputtering (MS CNT/Cu-CFRP); ((c), (f), (i)) CNT/Cu composite films produced by electrodeposition (EP CNT/Cu-CFRP) (From top to bottom are 3D confocal micrograph, metallographic diagram, SEM images)

2.4 CFRP 的雷击防护

对 NP-CFRP、Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP CNT/Cu-CFRP 试样进行人工模拟雷击试验, 如图 9 所示, 观察分析其表面及雷击中心的损伤程度。根据 CFRP 在雷电直接效应下的导电行为可知, 高达 200 kA 的瞬时电流作用在板材表面时, 一般会分为两条疏导路径: 一部分沿着板材表面的导电结构疏导; 另一部分则在厚度方向上破坏结构, 后者无疑是对于飞机飞行安全致命的隐患。主要解决方案是在 CFRP 表面铺设高导电材料, 以使电流更多在结构层表面疏导^[15]。

观察雷击防护 CFRP 试样整体损伤形貌, 由图 9(a) 可知, 无防护的 NP-CFRP 试样损伤面积较小, 但是有大量断裂的纤维拔出, 说明 CFRP 在无防护的雷电直接效应下, 大部分电流作用于板材厚度方向, 损伤严重。Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP CNT/Cu-CFRP 损伤面积较大, 未观察到纤维断裂及拔出, 如图 9(b)-9(d) 所示。初步判定, 商用铜网和两种 CNT/Cu 复合薄膜具有一定的雷击防护效果。

表 2 雷击防护 CFRP 试样电导率测试结果

Table 2 Conductivity test results of CFRP samples for lightning strike protection

Direction	Sample	Conductivity/(S·m ⁻¹)
X	NP-CFRP	23.14±3.47
	Cu mesh-CFRP	31.02±2.88
	MS CNT/Cu-CFRP	55.82±6.55
	EP CNT/Cu-CFRP	99.81±7.13
Y	NP-CFRP	8.57±0.61
	Cu mesh-CFRP	19.62±2.36
	MS CNT/Cu-CFRP	32.19±2.66
	EP CNT/Cu-CFRP	62.87±9.47
Z	NP-CFRP	0.79±0.06
	Cu mesh-CFRP	1.30±0.07
	MS CNT/Cu-CFRP	1.65±0.25
	EP CNT/Cu-CFRP	2.38±0.35

Notes: NP-CFRP—Completely unprotected carbon fiber reinforced composite; MS—Magnetron sputtering; EP—Electrodeposition.

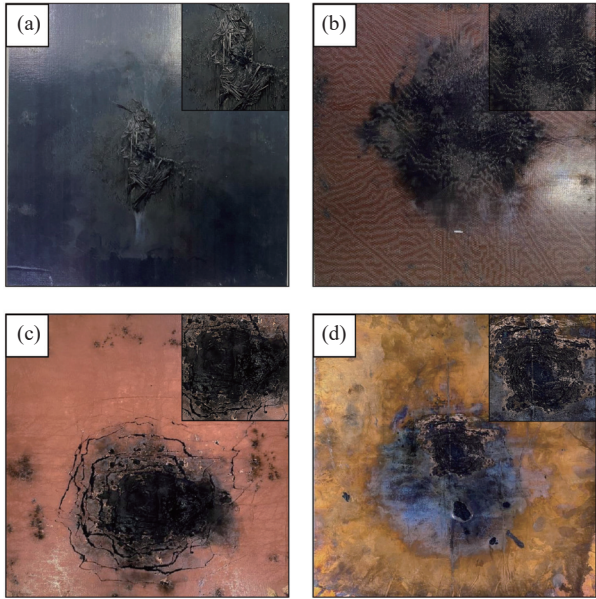


图 9 人工模拟雷击测试后试样表面损伤形貌: (a) NP-CFRP; (b) Cu mesh-CFRP; (c) MS CNT/Cu-CFRP; (d) EP CNT/Cu-CFRP

Fig. 9 Surface damage morphologies after artificial simulated lightning strike tests: (a) NP-CFRP; (b) Cu mesh-CFRP; (c) MS CNT/Cu-CFRP; (f) EP CNT/Cu-CFRP

对 CFRP 的雷击防护效果在行业内暂无统一评判标准, 但最低防护要求是允许防护层有一定尺寸的烧蚀, 而下层碳纤维不能出现结构性损伤, 因此对以上 3 组防护效果较好的 CFRP 试样雷击中心处的微观结构进一步表征。图 10 分别为 Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP CNT/Cu-CFRP 试样雷击中心点在 3D 共聚焦显微镜及金相显微镜下的形貌图。由图 10(a)、图 10(d) 可知, Cu mesh-CFRP 雷击中心处防护层已完全烧蚀, 碳纤维暴露至表面, 且有一定程度损伤。由图 10(b)、

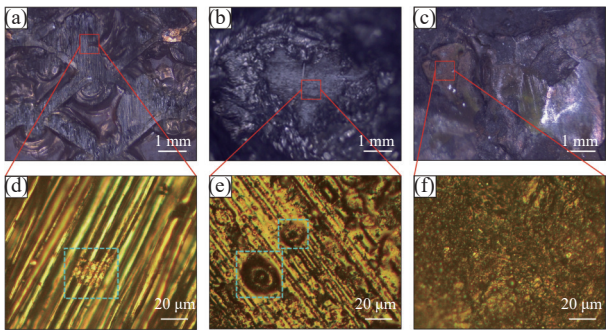


图 10 雷击中心点形貌表征: ((a), (d)) Cu mesh-CFRP; ((b), (e)) MS CNT/Cu-CFRP; ((c), (f)) EP CNT/Cu-CFRP

Fig. 10 Morphological characterization of lightning strike center point: ((a), (d)) Cu mesh-CFRP; ((b), (e)) MS CNT/Cu-CFRP; ((c), (f)) EP CNT/Cu-CFRP

图 10(e), MS CNT/Cu-CFRP 试样雷击中心处防护层同样被破坏, 碳纤维表层树脂有少量烧蚀。而 EP CNT/Cu-CFRP 在雷击中心处的防护层仍然存

在, 如图 10(c)、图 10(f) 所示。从表层结构损伤情况可知, 电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜相比于商用铜网及磁控溅射法制备的 CNT/Cu 复合薄膜表现出更好的防护效果。

CFRP 的雷击损伤模式较复杂, 包括纤维升华断裂、树脂基体汽化熔融及炭化、材料剥落、分层等, 只对其做表面的损伤分析不能良好地评估防护效果, 因此使用工业 CT 扫描技术对雷击试验后的 3 组试样进行内部损伤情况表征。图 11 分别为 4 组不同防护方式 CFRP 试样随深度变化的 CT 扫描剖面图。4 组试样的损伤面积随深度增加而减少, 其中 EP CNT/Cu-CFRP 试样损伤深度浅, 内部分层少。

为了进一步评估雷击防护效果, 同时对 4 组试样进行了截面的 CT 扫描, 以表征损伤深度。由图 12 可以观察到 NP-CFRP 在雷击中心处出现

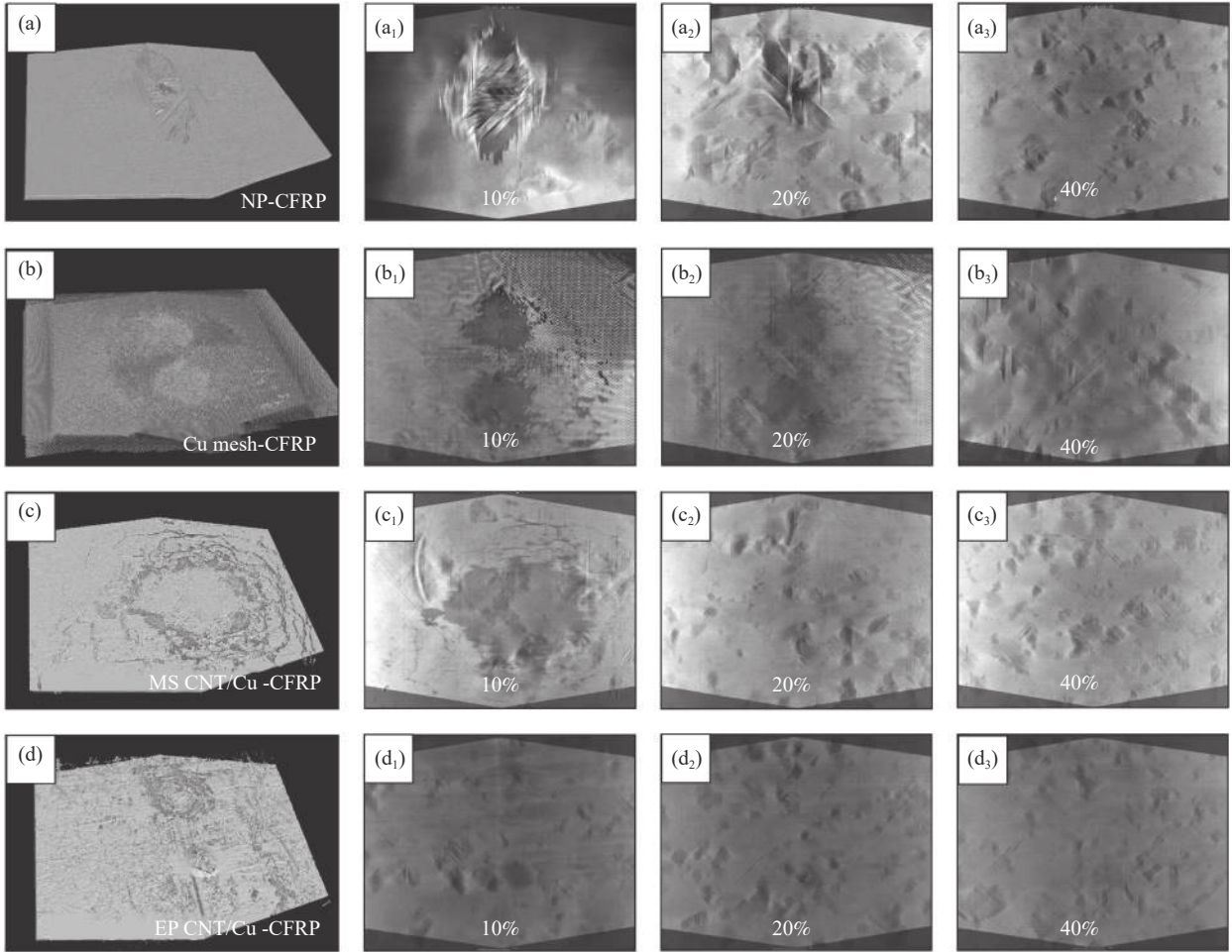


图 11 试样雷击试验后计算机断层 (CT) 扫描整体形貌: (a) NP-CFRP; (b) Cu mesh-CFRP; (c) MS CNT/Cu-CFRP; (d) EP CNT/Cu-CFRP; 随深度变化 10%、20%、40% 的剖面损伤形貌: ((a₁)-(a₃)) NP-CFRP; ((b₁)-(b₃)) Cu mesh-CFRP; ((c₁)-(c₃)) MS CNT/Cu-CFRP; ((d₁)-(d₃)) EP CNT/Cu-CFRP

Fig. 11 Computed tomography (CT) scanning of samples overall damage morphology after lightning strike test: (a) NP-CFRP; (b) Cu mesh-CFRP; (c) MS CNT/Cu-CFRP; (d) EP CNT/Cu-CFRP; Profile damage morphology varies by 10%, 20% and 40% with depth: ((a₁)-(a₃)) NP-CFRP; ((b₁)-(b₃)) Cu mesh-CFRP; ((c₁)-(c₃)) MS CNT/Cu-CFRP; ((d₁)-(d₃)) EP CNT/Cu-CFRP

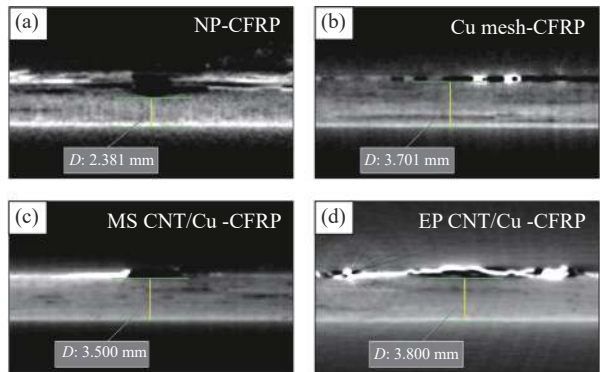


图 12 试样雷击试验后 CT 扫描截面图

Fig. 12 CT scanning cross-section of samples after lightning strike test

明显的结构缺失，表明发生了大量纤维断裂拔出及树脂升华。而 Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP CNT/Cu-CFRP 试样厚度方向无明显损伤，主要为表面防护层烧蚀。

为了量化上述 4 组 CFRP 试样的雷击防护效果，需计算 CFRP 的总体损伤率及碳纤维结构层损伤率。受限于制备工艺及检测方式，需基于以下假设进行：

- (1) 忽略 CFRP 试样在固化过程中防护层的厚度变化；
- (2) 忽略 CFRP 试样在雷击前后的厚度变化。

表 3 4 组 CFRP 试样雷击测试后损伤深度分析
Table 3 Analysis of damage depth of four groups of CFRP samples after lightning strike test

Sample	Total thickness/mm	Protective layer thickness/mm	Total damage thickness/mm	Total damage rate/%	Damage rate of carbon fiber structural layer/%
NP-CFRP	3.837	0	1.456	37.95	37.95
Cu mesh-CFRP	4.372	0.218	0.671	15.35	10.91
MS CNT/Cu-CFRP	3.870	0.055	0.370	9.56	8.26
EP CNT/Cu-CFRP	3.850	0.050	0.050	1.30	0

本文 4 组 CFRP 试样的雷击防护机制可通过图 13 说明。对于 NP-CFRP，由于表面无导电层将大电流及时疏导，雷击损伤主要在厚度方向呈现；对于后 3 组 CFRP 试样，由于防护层导电性能较好，故在雷击时大部分电流在结构表面被疏导，留下小部分电流对防护层产生破坏，进而可以保护碳纤维结构层。其中，EP CNT/Cu-CFRP 的雷击防护性能最优，说明该复合薄膜相比其他防护层可以在表面分流更多的电荷而保持防护层本身破坏性较小，是一种理想的轻质雷击防护材料。

3 结论

(1) 本文通过高效、低成本的单次电化学沉积法制备了碳纳米管 (CNT)/Cu 复合薄膜，纳米尺

按照以下公式进行计算：

$$\eta_{total} = \frac{D_{total} - D}{D_{total}}$$
 (3)

$$\eta_{CF} = \frac{D_{total} - D - d}{D_{total} - d}$$
 (4)

其中： η_{total} 为总体损伤率； η_{CF} 为碳纤维结构层损伤率； D_{total} 为试样总厚度； D 为雷击后未损伤区域厚度； d 为防护层厚度。总体损伤深度通过 CT 扫描图像进行标定，试样总厚度采取未遭受雷击的边缘部分测量，防护层厚度则在 CFRP 制备前进行测量。根据表 3 数据显示，NP-CFRP、Cu mesh-CFRP、MS CNT/Cu-CFRP 及 EP CNT/Cu-CFRP 的总体损伤率分别为 37.95%、15.35%、9.56% 及 1.30%，碳纤维结构层损伤率分别为 37.95%、10.91%、8.26% 及 0%。结合前文对载流失效行为的分析，电沉积法制备的 CNT/Cu 复合薄膜在承载大电流时 CNT 可抑制 Cu 迁移、提高载流能力的特点，在 CFRP 的雷击防护中具有“二次保护”的作用，其优异的雷击防护性能可以保护碳纤维结构层不受到损伤。综合上述实验结果可知，本文所开发的轻质高导电 CNT/Cu 复合薄膜不仅具有优异的导电能力，且质量更轻、与碳纤维复合材料层结合更好，其雷击防护效果优于商用铜网。

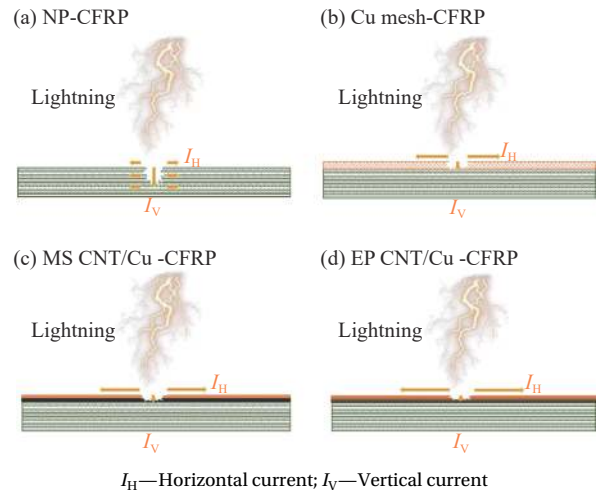


图 13 试样雷击防护机制示意图

Fig. 13 Schematic diagram of lightning strike protection mechanism for samples

度 Cu 晶粒填充在 CNT 薄膜网络内部, 呈现出上表面 Cu 富集下表面保留 CNT 网络的梯度结构, 该复合薄膜厚度为 50 μm , 密度为 1.8 g/cm^3 , Cu 的体积分数为 16.32vol%。

(2) CNT/Cu 复合薄膜具备轻质、高导电、高载流的性能特点: 电导率为 $2.16 \times 10^7 \text{ S}/\text{m}$, 比电导率为 $12 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 高于现有文献报道水平, 载流量和比载流量分别是商用铜网材料的 1.4 倍和 7 倍, 并具有良好的柔性。与此同时, CNT/Cu 复合薄膜中 CNT 对于 Cu 迁移的抑制作用, 增加了载流时间, 表现出更高的载流能力。

(3) CNT/Cu 复合薄膜应用在实际雷击防护中表现出优异的效果: 碳纤维增强复合材料 (CFRP) 试样采用在飞行器 2A 区雷电直接效应试验模拟雷击, 通过直接观察、显微镜表征、计算机断层 (CT) 内部扫描对其表面及内部损伤情况进行分析, 并通过计算量化 CFRP 总体损伤率及碳纤维结构层损伤率, 结果表明, 与商用铜网和磁控溅射法制备的 CNT/Cu 复合薄膜相比, 电沉积 CNT/Cu 复合薄膜防护试样损伤深度浅, 内部分层少, 总体损伤率仅为 1.30%, 碳纤维结构层未见损伤, 表现出更好的雷击防护效果。

参考文献:

- [1] SOULAS F, ESPINOSA C, LACHAUD F, et al. A method to replace lightning strike tests by ball impacts in the design process of lightweight composite aircraft panels[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2018, 111: 165-176.
- [2] VICTOR G. Structural health monitoring of aerospace composites[M]. New York: Academic Press, 2016: 1-23.
- [3] GUO Y L, XU Y, WANG Q, et al. Eliminating lightning strike damage to carbon fiber composite structures in Zone 2 of aircraft by Ni-coated carbon fiber nonwoven veils[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169: 95-102.
- [4] UMAN M A, RAKOV V A. The interaction of lightning with airborne vehicles[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2003, 39(1): 61-81.
- [5] GAGNE M, THERRIault D. Lightning strike protection of composites[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2014, 64: 1-16.
- [6] WANG F S, DING N, LIU Z Q, et al. Ablation damage characteristic and residual strength prediction of carbon fiber/epoxy composite suffered from lightning strike[J]. *Composite Structures*, 2014, 117: 222-233.
- [7] DONG Q, GUO Y, SUN X, et al. Coupled electrical-thermal-pyrolytic analysis of carbon fiber/epoxy composites subjected to lightning strike[J]. *Polymer*, 2015, 56: 385-394.
- [8] CHEN H, WANG F S, MA X T, et al. The coupling mechanism and damage prediction of carbon fiber/epoxy composites exposed to lightning current[J]. *Composite Structures*, 2018, 203: 436-445.
- [9] WANG B, ZHU Y, MING Y, et al. Understanding lightning strike induced damage mechanism of carbon fiber reinforced polymer composites: An experimental study[J]. *Materials & Design*, 2020, 192: 108724.
- [10] ZHAO Z J, XIAN G J, YU J G, et al. Development of electrically conductive structural BMI based CFRPs for lightning strike protection[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 555-562.
- [11] KUMAR V, YOKOZEKI T, KARCH C, et al. Factors affecting direct lightning strike damage to fiber reinforced composites: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107688.
- [12] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [13] ZHANG S, NGUYEN N, LEONHARDT B, et al. Carbon-nanotube-based electrical conductors: Fabrication, optimization, and applications[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(6): 1800811.
- [14] DYDEK K, BOCZKOWSKA A, KOZERA R, et al. Effect of SWCNT-tuball paper on the lightning strike protection of CFRPs and their selected mechanical properties[J]. *Materials*, 2021, 14(11): 3140.
- [15] ZHANG J, ZHANG X, CHENG X, et al. Lightning strike damage on the composite laminates with carbon nanotube films: Protection effect and damage mechanism[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 168: 342-352.
- [16] ARAI S. Fabrication of metal/carbon nanotube composites by electrochemical deposition[J]. *Electrochem*, 2021, 2(4): 563-589.
- [17] SUBRAMANIAM C, YAMADA T, KOBASHI K, et al. One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2202.
- [18] LEGGIERO A P, TRETTNER K J, URSINO H L, et al. High conductivity copper-carbon nanotube hybrids via site-specific chemical vapor deposition[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 2(1): 118-126.
- [19] BAZBOUZ M B, AZIZ A, COPIC D, et al. Fabrication of high specific electrical conductivity and high ampacity carbon nanotube/copper composite wires[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(4): 2001213.
- [20] SUNDARAM R M, YAMADA T, HATA K, et al. The influence of Cu electrodeposition parameters on fabricating

- structurally uniform CNT-Cu composite wires[J]. [Materials Today Communications](#), 2017, 13: 119-125.
- [21] SUNDARAM R M, YAMADA T, HATA K, et al. Electrical performance of lightweight CNT-Cu composite wires impacted by surface and internal Cu spatial distribution[J]. [Scientific Reports](#), 2017, 7(1): 9267.
- [22] SUNDARAM R, SEKIGUCHI A, SEKIYA M, et al. Copper/carbon nanotube composites: Research trends and outlook[J]. [Royal Society Open Science](#), 2018, 5(11): 180814.
- [23] 郭妙才, 黑艳伟, 李斌太, 等. 石墨烯/碳纳米管共改性碳纤维复合材料的结构、力学、导电和雷击性能[J]. [复合材料学报](#), 2022, 39(9): 4354-4365.
- GUO Miaocai, HEI Yanwei, LI Bintai, et al. Structure, mechanical property, electrical conductivity and lightning strike damage behavior of graphene/carbon nanotube co-modified CFRPs[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2022, 39(9): 4354-4365(in Chinese).
- [24] Society of Automotive Engineers. Aircraft lightning test methods: SAE ARP 5416A—2013[S]. Washington D.C.: Society of Automotive Engineers International, 2013.
- [25] Society of Automotive Engineers. Aircraft lightning environment and related test waveforms: SAE ARP 5412B—2013[S]. Washington D.C.: Society of Automotive Engineers International, 2013.
- [26] HWANG H J, JOO S J, KIM H S. Copper nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite films with high electrical conductivity and fatigue resistance fabricated via flash light sintering[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2015, 7(45): 25413-25423.
- [27] HUANG Y Y, TEREENTJEV E M. Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties[J]. [Polymers](#), 2012, 4(1): 275-295.