

文章编号: 1001-4322(2005)01-0131-04

真空紫外辐射对碳/环氧复合材料性能的影响*

姜利祥^{1,2}, 何世禹¹, 盛磊²

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 中国空间技术研究院, 北京 100029)

摘 要: 介绍了真空紫外线的模拟和射流式真空紫外辐射模拟设备的工作原理、技术参数及特点, 并利用该设备及其它分析手段对环氧树脂浇铸体(EP648)和碳/环氧复合材料(C/E648)在真空紫外线辐照作用下的出气、质量损失率、层间剪切强度和表面状态的变化进行了研究。试验结果表明:真空紫外线辐照导致材料产生明显的出气效应,质量损失率呈现先递增后趋于平缓的趋势;17 280esh 辐照剂量下,EP648 的质量损失是 C/E648 的 3.4 倍,C/E648 的层间剪切强度与辐照前相比下降了 13.3%,环氧树脂破损较重,而碳纤维表面状态基本完好,并对内部的环氧树脂起到一定的保护作用。

关键词: 真空紫外线; 碳/环氧复合材料; 出气; 质量损失率; 层间剪切强度

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

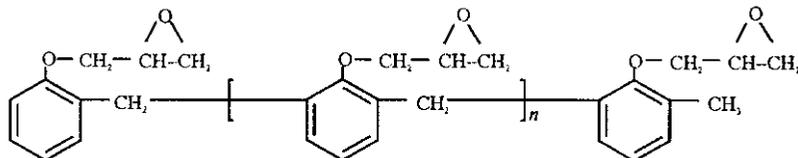
真空紫外辐射(VUV)在太阳总辐射能中所占比例很小,但其作用却十分重要^[1,2]。它能使地球高层大气强烈电离而形成电离层,航天器表面受它们的作用后,会发生光电效应,使航天器表面带电,这将影响航天器内电子系统与磁性器件的正常工作。光子作用于材料,将导致材料内的分子产生光致电离和光致分解效应,尤其会破坏航天器上高分子材料的化学键^[3]。美国 NASA 的 LDEF 试验平台和俄罗斯“和平号”空间站的搭载试验结果表明^[4,5],在近地轨道空间环境中,真空紫外辐射对无保护层的聚合物材料具有极强的破坏作用,试样的颜色发生改变,有明显的质量损失和析气现象发生,试样的尺寸和力学性能也发生了很大变化^[6],可凝挥发物还会影响航天器上光学器件和电子器件的正常工作,乃至使其失灵^[7]。碳/环氧复合材料(C/E)具有密度小、高比强、高比模、热膨胀系数小等优异特性,在卫星的本体结构、太阳电池阵、天线、太空望远镜和空间站等航天器上已大量应用^[8]。本文简要介绍射流式真空紫外辐射模拟器的工作原理、性能和特点。利用模拟空间的真空紫外辐射环境,对辐照后 C/E 的出气成分、质量损失、力学性能和碳纤维表面形貌的变化进行了研究。

1 实验部分

1.1 试验设备及材料

射流式真空紫外辐射模拟器可以模拟 5~200 nm 波长范围内的连续能谱。工作原理是用低温冷头和抽真空系统保持真空室中真空度为 10^{-5} Pa,温度低于 20 K,工作气体经过超声喷嘴形成超声气流进入真空室,电子枪发射电子束垂直于射流射向轴心,产生的真空紫外线经过开孔进入真空辐射室。在开孔处装有电容管,使射流与电子束激发产生的其它带电粒子发生偏转,避免其照射于试样表面。该设备模拟的真空紫外线能谱分布极其接近而且能量大于实际太阳远紫外辐射能量,辐射强度在 $0.07 \sim 0.24 \text{ W/m}^2$ 之间连续可调^[9]。

采用天津合成材料研究所生产的多官能环氧树脂 648,环氧值 0.46,分子结构式为:



固化剂选用三氟化硼单乙胺($\text{BF}_3\text{-MEA}$),通过一定的固化工艺制得树脂浇铸体 EP648。然后选用日本东丽公司生产的 M40B-3K 碳纤维,用混合好的树脂溶液排布无纺布,无纺布下料,手糊铺层,热压罐固化制得碳/环氧复合材料 C/E648,纤维的体积含量为 60%。用专用工具将试样切割,树脂浇铸体尺寸为 $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,碳/环氧复合材料尺寸为 $40 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。

* 收稿日期 2004-04-13; 修订日期 2004-08-16

基金项目:国家重大基础研究专项经费资助课题(G19990650)

作者简介:姜利祥(1971—),男,博士,主要从事空间环境效应地面模拟与防护技术研究工作,北京市 9832 信箱,E-mail: jlx8972@163.com。

1.2 试验方法

真空紫外线波长 λ 为 5 ~ 200 nm, 辐照强度 $A = 0.24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 辐照剂量范围 $\Phi = 2\,160 \sim 17\,280 \text{ esh}$, 真空度 10^{-4} Pa , 试样温度低于 150 K。出气成分测试在 MS 型单极射频质谱仪上进行。质谱仪安装在真空室内, 在辐照条件下进行原位测试, 其测量范围可达 1 ~ 500 m. e., 测量精度为 0.5 m. e.。质量损失在德国 MC210S 高精度微量天平上进行, 精度 10^{-5} g 。每种试样取 3 件, 每件称重 3 次取算术平均值, 质量损失率 $f_{\text{SAML}} = (m_{\text{before}} - m_{\text{after}}) / S$, 单位 g/m^2 。在电子万能材料试验机 INSTRON MODEL 1186 上测量层间剪切强度 δ_{ILSS} , 加载速度 $v = 2 \text{ mm}/\text{min}$, 测试方法按国标 GB 3357—82 进行。原子力显微镜 (AFM) 分析在 Nanoscope IIIa Dimensin 3100 上进行。X 射线衍射 (XRD) 分析在 Dr-max 铜靶 X 射线衍射仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 真空紫外辐射对出气效应的影响

图 1 为 EP648 真空紫外辐射下的原位测试质谱图。辐照前, 真空室中的主要成分有 H_2 (2), H_2O (18), N_2 (28), O_2 (32), CO_2 (44)。随着辐照剂量的增加, 各个峰高逐渐增强, 真空室中有小分子挥发物和离子碎片相继出现 (图 1(a))。 H_2 (2) 增加最明显 (图 1(b) 中曲线 1), 有少量的 CH_3 (15), CH_4 和 O (16) 生成。 CO (28), O_2 (32) 和 CO_2 (44) 有一定的增长 (图 1(b) 及 (c) 中曲线 2、曲线 3 和曲线 4)。当辐照剂量大于 4 320 esh 时, 环氧树脂表面的高分子链段损伤严重, 出现了相对分子质量 M_r 相对较大的挥发物和离子碎片 C_3H_6 (42),

$\text{H}_3\text{—CH}_2$ (45), C_4H_8 (56), $\text{CH}_3\text{—C(=O)—CH}_2^{\text{H}}$ (58), $\text{C}_3\text{H}_7\text{C=O}$ (71), $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(=O)—CH}_2^{\text{H}}$ (72), $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(=O)—CH}_2^{\text{H}}$ (86), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O+H}$ (94)。这些挥发物有可能在空间低温条件下冷凝在航天器的敏感器件表面而造成污染。

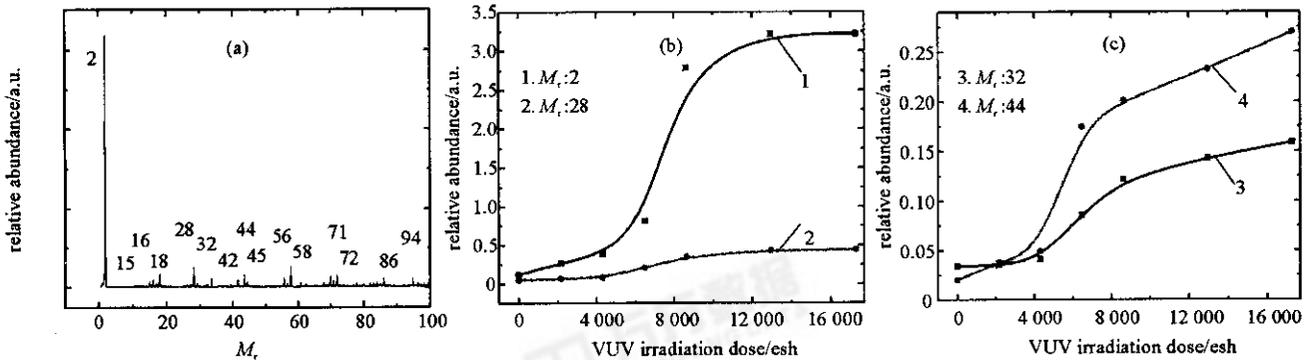


Fig. 1 Mass spectra of gases in the vacuum chamber after VUV irradiation on EP648

图 1 EP648 真空紫外辐射后真空室内的质谱图

2.2 真空紫外辐射对质量损失率 (f_{SAML}) 的影响

结果如图 1 所示。辐照剂量低于 4 320 esh 时, VUV 对材料的损伤作用相对较小, 真空效应主要是材料固化过程中残留的水气和溶剂率先挥发, 产生微量的质损。EP648 和 C/E648 的 f_{SAML} 相差不大并且递增幅度相近。在 4 320 ~ 8 640 esh 辐照剂量区间, 辐照剂量增大, 试样表面的辐解程度开始大于交联程度, 小分子挥发性辐解产物量增多, f_{SAML} 呈加速递增的趋势。当 Φ 大于 8 640 esh 后 f_{SAML} 的增幅开始趋于平缓。 Φ 为 17 280 esh 时, EP648 的 f_{SAML} 约为 C/E648 的 3.4 倍 (图 2 中曲线 1)。VUV 对材料表面的主要作用是光电效应, 激发的二次电子在表层的入射深度有限。辐解产物主要来自树脂基体, 最外层的环氧树脂辐解程度较重, 产生的小分子辐解产物率先挥发, 导致 f_{SAML} 加速递增。随着辐照剂量的进一步增大, 树脂表面较深层的辐解程度逐渐加重, 但是与最外层相比相对较轻, 质量损失减小, f_{SAML} 增势减缓。C/E648 中环氧树脂的体积含量仅为 40%, 并且碳纤维的抗辐照性能较好, 对深层的树脂基体起到一定的屏蔽作用, 导致 C/E648 的 f_{SAML} 小于 EP648, 并且在 8 640 ~ 17 280 esh 辐照剂量区间, C/E648 的 f_{SAML} 基本不变 (图 2 中曲线 2)。

2.3 真空紫外辐射对层间剪切强度 (δ_{ILSS}) 的影响

复合材料的层间剪切强度主要由界面层的剪切强度和树脂基体的剪切强度决定。图 3 为 C/E648 的 δ_{ILSS} 与

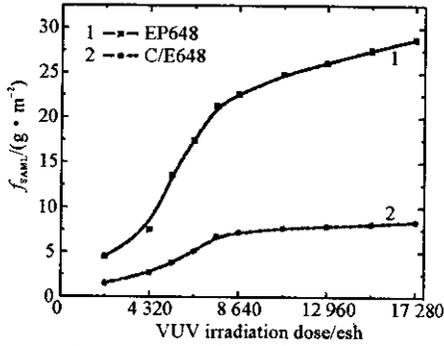
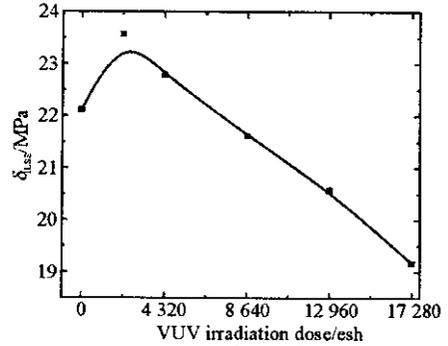
Fig. 2 f_{SAML} vs VUV irradiation dose for EP648

图2 EP648 的质量损失与 VUV 辐照剂量关系

Fig. 3 δ_{ILSS} vs VUV irradiation dose for C/E648图3 C/E648 的 δ_{ILSS} 与 VUV 辐照剂量关系

VUV 辐照剂量关系曲线。 ϕ 小于 2 160 esh 时, C/E648 的 δ_{ILSS} 值略有上升, 这可能是由于材料固化过程中残留水气的挥发导致纤维和基体的界面结合力增强。当辐照剂量大于 2 160 esh 时, δ_{ILSS} 值呈下降趋势, 随着辐照剂量的增加, 树脂基体的损伤程度加重, 导致纤维和基体的界面结合力下降, δ_{ILSS} 值下降幅度逐渐增大。17 280 esh 辐照剂量下, C/E648 的 δ_{ILSS} 值与辐照前相比下降了 13.3%。

2.4 真空紫外辐射对碳纤维表面状态的影响

对真空紫外辐照前后 C/E648 试样表面进行原子力显微镜 (AFM) 观察, 结果如图 4 所示。辐照前, 碳纤维表面富脂 (图 4(a)), VUV 辐照后, 碳纤维表面的环氧树脂受到严重破坏, 17 280 esh 辐照剂量下, 碳纤维表面包裹的树脂基本消失但碳纤维状态完好 (图 4(b))。

对真空紫外辐照前后 C/E648 试样表面进行 X 射线衍射分析 (XRD) 结果如图 5 所示。辐照前后 XRD 谱图基本没有变化, 衍射峰位置 (2θ) 未变, 无新的衍射峰出现, 说明没有新的晶相生成, 辐照未改变碳纤维的内部结构。辐照前后 C 峰的高度只有微小的变化, 表明 VUV 辐照作用下碳纤维的破坏并不严重, C/E648 的质量损失主要来自于环氧树脂基体。

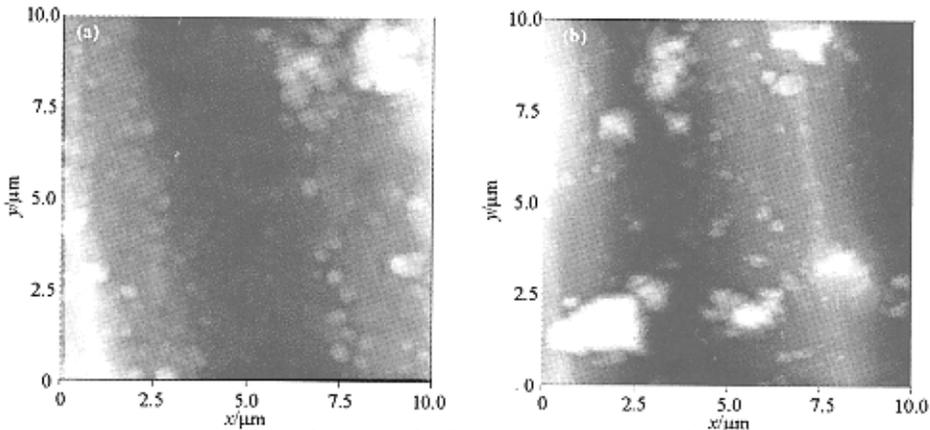


Fig. 4 AFM micrographs showing the change in surface state of carbon fibers

before (a) and after (b) VUV irradiation for the dose of 17 280 esh

图4 真空紫外辐照前(a)后(b)碳纤维表面的 AFM 形貌

3 结论

真空紫外辐照作用下, EP648 和 C/E648 会产生出气效应。辐照初期以相对分子质量 M_r 低于 40 的小分子挥发物和离子碎片为主, 氢气的出气量相对较多。随着辐照剂量的增加, 出气成分中出现了相对分子质量较大的挥发物和离子碎片。

f_{SAML} 随着 VUV 辐照剂量的增加呈递增趋势。当辐照剂量大于 8 640 esh 后, f_{SAML} 的增幅开始趋于平缓。辐照剂量为 17 280 esh 时, EP648 的 f_{SAML} 约为 C/E648 的 3.4 倍。

δ_{ILSS} 随着 VUV 辐照剂量的增加呈现先略微上升而后下降的趋势。辐照剂量为 17 280 esh 时, C/E648 的 δ_{ILSS} 值与辐照前相比下降了 13.3%。

17 280 esh 辐照剂量下, 环氧树脂的破损较重, 碳纤维表面包裹的树脂含量减少, 但是碳纤维表面状态完好。碳纤维的抗真空紫外辐照性能优于环氧树脂, 并对环氧树脂起到一定的保护作用。

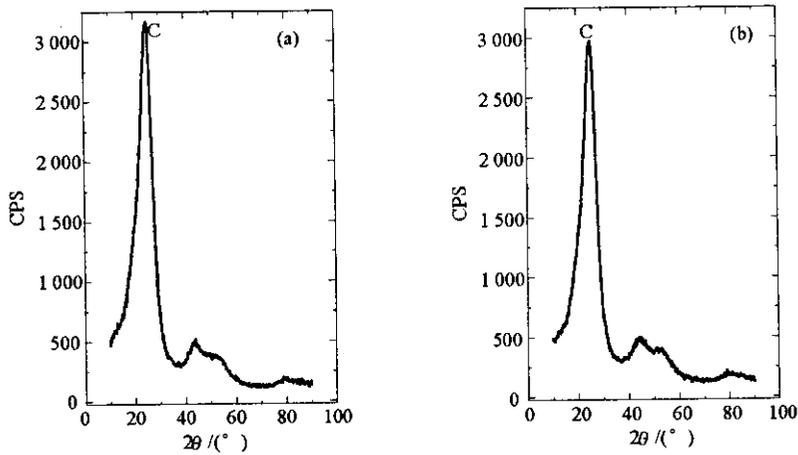


Fig. 5 XRD spectrum showing the change in surface state of carbon fibers before (a) and after (b) VUV irradiation

图 5 真空紫外辐照前 (a) 后 (b) 碳纤维表面的 XRD 图谱

参考文献：

- [1] Detwiler C R , Garrett D L , Purcell J D , et al. The intensity in the ultraviolet solar spectrum [J]. *Ann Geophys AEEPA* , 1961 , 7(N3) 9—18.
- [2] Hinteregger H E , Hall L A , Schmidtke G. Solar XUV radiation and neutral particle distribution in July 1963 thermosphere [J]. *Space Res* , 1965 , V : 1175—1190.
- [3] Shalin R E , Minakov V T , Deev I S. Study of polymer composite specimens surface changes after the long-term exposure in space [A]. *Materials in Space Environment : Proc of the 7th Intern. Symp. -Toulouse , France* [C]. edited by Guyenne T D , ESA Publications Division , Noordwijk , The Netherlands , 1997. 16—20.
- [4] Барбашев Е А , Душин М И. Космическая технология и материаловедение [М]. Москва : Издательство Наука , 1982. 78—84.
- [5] Felbeck D K. High-toughness graphite/epoxy composite material experiment [R]. NASA N92-24841.
- [6] Grammer H I , Wightman J P. Surface characterization of LDEF carbon fiber/polymer matrix composites [R]. NASA N95-23900.
- [7] Slomp W S , Young P R , Witte Jr W J. Effects of LDEF flight exposure on selected polymer matrix resin composite materials [R]. NASA N92-24842.
- [8] 姜利祥 , 何世禹 , 盛磊 , 等. 碳(石墨)/环氧复合材料及其在航天器上应用研究进展 [J]. *材料工程* , 2001 , (9) : 39—43. (Jiang L X , He S Y , Sheng L , et al. Application of carbon(graphite) fiber/epoxy composites in the spacecraft and the research on their behaviors. *Materials Engineering* , 2001 , (9) : 39—43)
- [9] 姜利祥 , 何世禹 , 盛磊 , 等. 射流式真空紫外辐照模拟设备及其应用 [J]. *光学技术* , 2002 , 28(4) : 322—325. (Jiang L X , He S Y , Sheng L , et al. A gas-jet type of vacuum ultraviolet simulator and its application. *Optics Technology* , 2002 , 28(4) : 322—325)

Effect of vacuum ultraviolet radiation on properties of carbon/epoxy composite

JIANG Li-xiang^{1,2} , HE Shi-yu¹ , SHENG Lei²

(1. Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China ;

2. Chinese Academy of Space Technology , P. O. Box 9832 , Beijing 100029 , China)

Abstract : The simulation of vacuum ultraviolet (VUV) and the working mechanism , technical parameters as well as characters of the gas-jet device for simulating vacuum ultraviolet were introduced. The outgas , mass loss ratio (f_{SAML}) , interlayer shear strength (δ_{ILSS}) , and variation in surface state of epoxy cast ingot (EP648) and carbon/epoxy composites (C/E648) under VUV were studied using the above device as well as other analysis means. Results show that VUV exposure resulted in obvious outgas effect , while mass loss ratio shows a trend of ascending followed by leveling off ; the mass loss of EP648 is 3.4 times of that of C/E648 under dose of 17 280 esh ; δ_{ILSS} of C/E648 after exposure is decreased to 13.3% of that before the exposure ; the epoxy is damaged greatly , while the surface of carbon fiber keeps in good condition serving as a protection for the insider epoxy.

Key words : Vacuum ultraviolet ; Carbon/epoxy composite ; Outgassing ; Mass loss ; Interlayer shear strength