专题——树脂基复合材料结构件损伤模式及健康监测技术

空间环境下碳纤维/双马树脂基复合材料的性能 演化及损伤机理

于祺¹,陈平²,陆春¹,王琦¹

(1.沈阳航空航天大学 航空航天工程学院 先进聚合物基复合材料辽宁省重点实验室,沈阳 110136;2.大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室,辽宁 大连 116024)

摘要:目的 基于碳纤维/双马树脂基 (CF/BMI)复合材料在航天结构材料中广泛的应用前景,研究其性能 演化及损伤机理,为评估与预测其在空间环境下的服役性能及寿命提供理论依据。方法 利用地面试验装置 模拟不同的空间环境因素包括真空热循环、质子辐照和电子辐照,利用动态力学分析 (DMA)、热重分析 (TGA)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热膨胀分析、原子力显微镜 (AFM)和力学性能测试等手段系统地 研究 CF/BMI 复合材料在空间环境下的性能变化及损伤行为。结果 真空热循环能够引发复合材料产生脱气 行为与界面脱粘效应,使其横向拉伸强度退化,弯曲强度和层间剪切强度受到热循环初期固化交联作用的 影响,呈现先升高后降低的变化趋势。质子辐照导致材料表面层化学键断裂及碳化,使力学性能及热性能 受到一定程度的损伤。电子辐照能够引发辐照交联和辐照降解作用,在较高束流量辐照下降解作用占据主 导地位成为复合材料力、热性能退化的决定性因素。结论 预期研究成果为 CF/BMI 复合材料在空间环境下 的服役性能及寿命的评估与预测提供了必要的理论依据。

关键词:碳纤维/双马复合材料;真空热循环;质子辐照;电子辐照;损伤行为 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.02.001 中图分类号:TJ04; V45 文献标识码:A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0001-07

Property Evolution and Damage Mechanism of CF/BMI Composite in Space Environment

YU Qi¹, CHEN Ping², LU Chun¹, WANG Qi¹

(1.Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites & School of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2.State Key Laboratory of Fine Chemicals & School of Chemical Engineering, Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Objective To study the evolution performance and damage mechanism of carbon fibers/bismaleimide (CF/BMI) composites used as structure materials in spacecrafts and provide basis for forecasting and assessing its service performance and life in space environment used on its broad application. **Methods** Ground facilities were used to simulate different space environment factors involving vacuum thermal cycling, proton and electron irradiation. Properties and corresponding damage mechanisms of CF/BMI composite in space environment were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA), thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermal expansion analysis, atomic force microscopy (AFM) and mechanical tests, respectively. **Results** Vacuum thermal cycling could induce matrix outgassing and interfacial debonding, which resulted in the reduction in the transverse tensile strength. While the flexural strength and ILSS increased firstly and then fell back to a plateau value, which were affected by a crosslinking effect in the early stage. Proton radiation

收稿日期: 2017-08-21;修订日期: 2017-09-21

基金项目:国家自然科学基金(51303106);"十二五"国防基础科研重点项目(A3520110001);辽宁省高校优秀人才支持计划(LJQ2015085)

作者简介:于祺(1980-),女,辽宁大连人,博士,副教授,主要研究方向为纳米吸波功能复合材料。

通讯作者:陈平(1964-),男,吉林长春人,博士,教授,主要研究方向为先进聚合物基复合材料。

could cause molecular bond breakage in surface layer of the composites, thereby leading degradation of thermal and mechanical performance. Electron radiation could introduce both degradation and cross-linking effect in the irradiation process, while the degradation effect played a dominant role at higher fluences and thus became a decisive factor for degradation of thermal and mechanical performance. **Conclusion** The expected results would provide a useful theoretical foundation for assessing and forecasting the service performance and service life of CF/BMI composites applied in space environment.

KEY WORDS: CF/BMI composite; vacuum thermal cycling; proton irradiation; electron irradiation; damage behaviors

碳纤维/双马树脂基(CF/BMI)复合材料以其高 比强、耐高温、耐辐射、工艺性好等一系列优良特性, 在航空航天领域获得快速发展和广泛应用,因而成为 新一代航天器的结构用材^[1-3]。空间环境特别是大多 数航天器运行的低地球轨道环境极为严酷,所涉及的 环境因素包括高真空、冷热交替温度场、电子、质子、 紫外、原子氧及空间碎片等[4-5]。这些环境因素对树 脂基复合材料性能的影响不可忽视,严重地威胁着航 天器在轨安全问题与寿命。例如,高真空能够引发树 脂基体的放气行为,造成复合材料的质量损失和尺寸 的不稳定性,且放气产物有可能对航天器的光学或电 学部件造成污染^[6]; 交变温度场会在纤维与树脂基体 的界面处引发循环热应力,造成界面脱粘破坏^[7-12]; 电子和质子辐照能够引发材料表层分子键断裂,使复合 材料的力、热性能发生退化^[13-15]。另外,紫外辐照^[16]、 原子氧 [17-18] 及空间碎片 [19]等也是造成航天器表面损 伤退化的危险因素。因此, 深入系统地研究 CF/BMI 复 合材料在空间环境下的性能变化及损伤行为,以期更好 地评估与预测其在空间环境下的服役性能与寿命,才能 科学准确地对航天器材料进行选择与设计。

文中利用地面试验装置模拟空间环境因素真空 热循环、170 keV 质子辐照及电子辐照对碳纤维 (T300)/双马来酰亚胺树脂基(QY8911-I)复合材 料进行处理,采用 DMA、TGA、IR、XPS、AFM 和 力学性能测试等分析方法分别研究了 CF/BMI 复合材 料在不同空间环境因素作用下化学结构、成分、表面 形貌、热性能及力学性能的变化规律及机理^[20-25]。

1 真空热循环的影响

真空热循环(10^{-5} Pa, $-140 \sim 140$ °C)对 CF/BMI 复合材料损耗因子($\tan \delta$)温度谱的影响如图 1 所示^[20]。 可以看出, $\tan \delta$ 峰随着热循环次数的增加逐渐向高温 方向移动,相应的玻璃化转变温度(t_g)由未处理的 233.54 ℃增加到 250.55 °C。同时 $\tan \delta$ 峰变得低且宽, 峰值由未处理的 0.14 降低至 0.09。玻璃化转变温度的 增加说明复合材料树脂基体的交联度提高,增加了分子 链段"解冻"的难度,但过度交联往往以牺牲材料的韧性 为代价,对复合材料反而是不利的。

图 2a 为 BMI 树脂的线膨胀变形曲线和 CF/BMI 复合材料的横向线膨胀变形曲线^[20],可以看出,复合 材料的横向线膨胀曲线表现出与树脂类似的热胀冷 缩行为模式。纵向线膨胀变形如图 2b 所示,与横向 热膨胀行为存在明显差异。热循环初期,纵向热膨胀 行为与纤维沿轴向的热膨胀行为相似,即热缩冷胀的 行为模式。纤维与树脂基体间不同的热膨胀行为在循 环交变温度场的作用下通过界面使彼此受到某种程 度的约束,这种约束作用会在局部区域产生热应力, 循环热应力会导致纤维与树脂基体间产生界面局部 脱粘^[21]。随着界面脱粘区域的逐步增多,纵向热膨胀 行为逐步趋向于与树脂基体相似的热胀冷缩模式。



图 1 真空热循环对 CF/BMI 复合材料的损耗因子温度谱 的影响



图 2 纯树脂与 CF/BMI 复合材料的线膨胀变形曲线

真空热循环次数对 CF/BMI 复合材料质损率的影响如图 3 所示^[20]。质损率在 95 次热循环时增长至

0.35%并趋于稳定。质量的损失主要源自小分子链段、 所含的少量水分及有机溶剂在高真空环境下的排出,直 接影响到材料性能及尺寸的稳定性,还会对航天器内部 元器件造成污染。CF/BMI复合材料的低质损率(小于 1.00%)完全满足航天器结构材料的使用要求。



图 3 真空热循环次数对 CF/BMI 复合材料质损率的影响

采用原子力显微镜(AFM)观察复合材料自由端 面形貌如图4所示,其中纤维、树脂以及二者间界面 分别被标注为A、B和C。表面粗糙度包括均方根粗 糙度R_q和算数平均粗糙度R_a列于表1。由图4a可见, 未处理试样的端面比较平坦,纤维在树脂基体的包裹 下紧密地排列在一起。经48次热循环处理如图4b所 示,端面呈现锯齿形貌,R_q和R_a也明显增加,材料 在高真空环境下的放气行为是造成这一现象的主要 原因。经283次热循环处理后,由图4c可见,相对 平坦的端面上遍布了较多的深坑,以及没有被树脂包 裹的孤立的纤维,R_q和R_a也相应降低。持续的热循 环效应使高真空环境下小分子的移除主要来自于表 面的凸起部分,从而使材料的端面变得逐渐平坦。当 放气行为趋于结束,纤维与树脂基体间的脱粘行为开 始凸显,因此出现了许多孤立的纤维^[20]。



图 4 经不同次数真空热循环处理的 CF/BMI 复合材料端面的原子力图像

表 1 经不同次数真空热循环处理的 CF/BMI 复合材料的 自由端面粗糙度^[20]

Sample	R_q /nm	<i>R_a</i> /nm
Unexposed	39.0	29.9
48 cycles of exposure	102.6	80.5
283 cycles of exposure	56.5	43.1

图 5 为真空热循环对 CF/BMI 复合材料横向拉伸 强度的影响^[20]。横向拉伸强度由原始的 70.7 MPa 下 降至 95 次热循环时的 64.5 MPa 并趋于稳定。一方面, 树脂基体在高真空环境下的放气行为使基体内部形 成缺陷从而导致横向拉伸强度的降低;另一方面,热 应力的长期作用有可能引发树脂基体内部微裂纹的 产生,还有可能引发复合材料界面发生局部脱粘^[21], 也会造成其性能的损伤和退化。持续的热循环作用使 热应力重新分布,从而缓解了对复合材料性能的损伤 作用。此外,热循环初期的固化交联作用也对横向拉 伸强度的损伤起到了一定的缓解作用。

图 6 为真空热循环对 CF/BMI 复合材料弯曲强度的影响。可以看出,弯曲强度从未处理时的 1649 MPa 升高至 48 次热循环作用下的 1788 MPa,随后逐渐降





低至 1658 MPa,并于 198 次热循环后趋于稳定。热 循环初期固化交联作用占据主导地位,对于弯曲强度 有一定的改善作用,随后当界面脱粘效应逐步占据主 导地位时,弯曲强度也随之降低。层间剪切强度 (ILSS)与弯曲强度的变化趋势相似^[20],利用光学显 微镜观察复合材料自由端面(如图 7 所示)发现,经 过 283 次热循环处理后,界面脱粘区及微裂纹区相对 较小,不能够形成贯穿某一层面的大裂纹,因而复合 材料的力学性能退化到一定程度后趋于稳定。



图 6 真空热循环次数对 CF/BMI 复合材料弯曲强度的影响



图 7 经 283 次真空热循环后 CF/BMI 复合材料端面的光学显微图像

2 质子辐照的影响

图 8 为 CF/BMI 复合材料经不同束流量质子辐照 后其表面结构的红外光谱图^[22]。可以看出,特征吸收 峰的强度随着质子束流量的增加均出现下降的趋势。 1706 cm⁻¹ 处 C=O 吸收峰强度大幅降低,与其相邻的 1593 cm⁻¹ 处 C=C 吸收峰强度明显提高,且最终合并 为 6 号谱线中 1577 cm⁻¹ 处宽阔的吸收峰,包括酰胺 结构中 C=O 键的伸缩振动、N—H 键的弯曲振动和 C=C 键的伸缩振动。质子束轰击化学键使其断裂而 形成自由基与不饱和键,作为物质的 H⁺的注入会通 过激烈的原子碰撞而与含 N 自由基或不饱和键反应 形成大量 N—H 单键,原有的部分 C=O 键通过与 —NH₂或—NHR 基相连形成酰胺结构,使 C=O 双键 性下降,因此其吸收峰由 1706 cm⁻¹向 1577 cm⁻¹移动。 另外,760 cm⁻¹处的吸收峰归属为 C=C 键的变形振动, 其强度随束流量的增加而不断加强,与 1593 cm⁻¹处 C =C 键伸缩振动吸收峰强度明显提高的结果相一致,说 明质子辐照使材料表面碳化形成富含碳的网络结构。



图 8 不同束流量质子辐照后 CF/BMI 复合材料 表面的红外光谱

采用 AFM 观察经不同束流量质子辐照后材料表 面微观形貌的变化如图 9 所示^[22]。可以看出,未经质 子辐照的试样表面相对较为平坦(见图 9a),当束 流量达到 5×10¹⁵ cm⁻²时,材料表面凸起明显增大(见 图 9b);当束流量增加到 3×10¹⁶ cm⁻²时,材料表面 较大的凸起均消失,平整度增加(见图 9c)。质子 束造成材料表面化学键断裂的同时参与形成新的化 学结构,是导致材料表面凸起增多增大的主要原因。 随着束流量的增加,材料表面凸起部分被剥蚀而逐渐 变平整,这与质子束较浅的入射深度有关。



图 9 CF/BMI 复合材料经不同束流量质子辐照后的 AFM 形貌

图 10 为经不同束流量的质子辐照后 BMI 树脂的 TG 曲线^[23]。由图 10 可见,质子辐照造成试样的热 稳定性出现先降低后增加的变化趋势。这可能是因为 质子束造成材料表面化学键断裂,形成了较多的侧 链、侧基和小分子碎片等结构,在热引发下这些结构 单元容易发生裂解,从而使材料的热稳定性降低。随 后热稳定性的提高可能源自于表面碳化层不断加厚, 碳化效应逐渐增强。

图 11 为 CF/BMI 复合材料在不同束流量质子辐照后弯曲强度的变化曲线^[23]。试样的弯曲强度由未经



图 10 经不同束流量质子辐照后 BMI 树脂的 TG 曲线



图 11 不同束流量质子辐照后 CF/BMI 复合材料弯曲强度 的变化曲线

辐照时的 1649.32 MPa 降低至 10¹⁶ cm⁻² 束流量时的 1582.99 MPa,随后下降幅度趋缓,当辐照束流量达 到 3×10¹⁶ cm⁻²时,弯曲强度缓慢降至 1577.61 MPa。 质子辐照导致聚合物分子链断裂、交联度下降、碳化



3 电子辐照的影响

图 12 为 CF/BMI 复合材料在不同束流量电子辐照后其表面的 XPS C1s 分峰谱图,表面官能团含量的变化见表 2^[24]。电子辐照主要引发材料的交联和降解两种效应。当束流量较小时,降解作用是主要的,使含氮、氧基团含量减小、碳碳基团的相对含量增加。当束流量增加至 5×10¹⁵ cm⁻²时,交联作用开始占据主要地位,使含氮、氧基团的含量增加、碳碳基团的含量减小。随着辐照束流量进一步增加至 3×10¹⁶ cm⁻²时,降解作用引发大量的化学键断裂,含氮、氧官能团含量再次降低、碳碳基团含量有所增加。

图 13 为电子辐照前后 CF/BMI 复合材料表面微 观形貌的 AFM 图。如图 13a 所示,辐照前试样表面 相对较为平坦;当束流量增加到 3×10¹⁶ cm⁻²时,试样 表面遍布大量山峰形状的凸起及较大的凹陷区域(如 图 13b 所示)。持续的电子辐照对材料的损伤程度不断加剧,表面凸起及凹陷的区域明显扩大,表面粗糙 度也持续增加^[24],与质子辐照形貌图明显不同,这可能与电子束在材料中的入射深度大于质子束有关。 图 14 为经过不同束流量电子辐照后 BMI 树脂的 TG 曲线^[25]。可以看出,经 3×10¹⁵ cm⁻²束流量的电子辐



图 12 CF/BMI 复合材料经不同束流量电子辐照后 XPS 的 C1s 分峰谱图

照后,树脂的热稳定性降低,主要是由电子辐照的降 解作用造成的。经 5×10¹⁵ cm⁻² 束流量的电子辐照后, 电子辐照的交联作用使树脂基体的交联度增加、热稳 定性提高。当束流量增加至 3×10¹⁶ cm⁻²时,降解作用 再一次成为主导因素使热稳定性下降。

表 2	不同束流童电子辐照后 CF/BMI 复合材料
	表面官能团含量的变化 ^[24]

	Fluence/	The concentration of correlative functional groups/%					
cm ⁻²	—С—С	—C—N	—C—O	C = 0	—C—N		
	-				-0-0	—C—	
	0	62.1	16.5	11.8	3.5	6.0	
	3×10^{15}	86.3	8.5	2.4	1.6	1.2	
	5×10^{15}	76.6	11.6	4.8	2.9	4.2	
	3×10^{16}	81.7	9.8	3.6	2.3	2.5	



图 13 CF/BMI 复合材料经不同束流量电子辐照后的 AFM 形貌



图 14 经不同束流量电子辐照后 BMI 树脂的 TG 曲线

图 15 为 CF/BMI 复合材料经不同束流量电子辐

照后弯曲强度的变化^[25]。当辐照束流量为 3×10¹⁵ cm⁻² 时,降解作用使试样的弯曲强度由原始的 1649.32 MPa 降低到 1631.76 MPa。当辐照束流量继续增加至 5×10¹⁵ cm⁻²时,由于交联作用占据主导地位,弯曲强 度增加至 1691.25 MPa。随后,当辐照束流量达到 10¹⁶ cm⁻²时,降解作用再一次占据主要地位,使弯曲强度 降至 1602.79 MPa。由于电子辐照在 CF/BMI 复合材 料中的作用仅局限于表面层内,因此材料的弯曲强度 在降低到一定程度后趋于平稳。



图 15 经不同束流量电子辐照后 CF/BMI 复合材料弯曲强度的变化

4 结论

文中系统地研究了不同空间环境因素包括真空 热循环、质子和电子辐照作用下 CF/BMI 复合材料的 性能演化及损伤机理。研究表明,高真空及冷热交替 循环能够引发复合材料的放气行为及界面脱粘破坏, 使复合材料的横向拉伸强度降低。热循环初期的固化 交联效应对力学性能的退化起到了一定的缓解作用, 弯曲强度和层间剪切强度呈现先升高后降低的变化 趋势。质子辐照能够引发材料表面层化学键的断裂和 碳化,导致材料表面分子结构和化学成分的改变。与 质子辐照的损伤形式不同,电子辐照能同时引发交联 和降解效应,但降解作用成为最终导致材料性能退化 的决定因素。通过地面模拟试验准确把握 CF/BMI 复 合材料在空间环境因素作用下的性能演化及损伤机 理,以期更为有效地评估与预测其在空间环境下的服 役性能和服役寿命。

参考文献:

- [1] 吴良义. 航空航天先进复合材料现状[C]// 第十三次全国环氧树脂应用技术学术交流会论文集. 南京: 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 2009: 117-132.
- [2] 陈平, 廖明义. 高分子合成材料学[M]. 北京: 化学工 业出版社, 2010.
- [3] 赵渠森. QY8911 树脂系列及其工程应用[J]. 工程塑料 应用, 1995, 23(1): 1-8.

- [4] PAILLOUS A, PAILLER C. Degradation of Multiply Polymer-matrix Composites Induced by Space Environment[J]. Composites, 1994, 25: 287-295.
- [5] GUBBY R, EVANS J. Space Environment Effects and Satellite Design[J]. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 2002, 64: 1723-1733.
- [6] TENNYSON R C, MATTHEWS R. Thermal-vacuum Response of Polymer Matrix Composites in Space[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1995, 32: 703-709.
- [7] SHIN K B, KIM C G, HONG C S, et al. Prediction of Failure Thermal Cycles in Graphite/Epoxy Composite Materials under Simulated Low Earth Orbit Environments [J]. Composites Part B-Engineering, 2000, 31: 223-235.
- [8] SHIMOKAWA T, KATOH H, HAMAGUCHI Y, et al. Effect of Thermal Cycling on Microcracking and Strength Degradation of High Temperature Poly Composite Materials for Use in Next-generation SST Structures[J]. Journal of composite materials, 2002, 36: 885-895.
- [9] LAFARIE-FRENOT M C, ROUQUIE S, HO N Q, et al. Comparison of Damage Development in C/Epoxy Laminates during Isothermal Ageing or Thermal Cycling[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2006, 37: 662-671.
- [10] MEI Z, CHUNG D D L. Thermal Stress-induced Thermoplastic Composite Debonding, Studied by Contact Electrical Resistance Measurement[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20: 135-139.
- [11] NICKERSON S, MAYES J S, WELSH J S. Multi-continuum Analysis of Thermally Induced Matrix Cracking[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2005, 72: 1993-2008.
- [12] LAFARIE-FRENOT M C. Damage Mechanisms Induced by Cyclic Ply-stresses in Carbon-epoxy Laminates: Environmental Effects[J]. International Journal of Fatigue, 2006, 28: 1202-1216.
- [13] PIRLOT C, MEKHALIF Z, FONSECA A, et al. Surface Modifications of Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Composite Films by Proton Beams[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 372: 595-602.
- [14] 秦伟,王洋,叶铸玉,等.碳纤维复合材料电子质子综合辐照损伤研究[J].材料热处理学报,2009,30(2):25-27.
- [15] BHADRA S, KHASTGIR D. Degradation and Stability of

Polyaniline on Exposure to Electron Beam Irradiation (Structure-Property Relationship) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1824-1832.

- [16] PILLAY S, VAIDYA U K, JANOWSKI G M. Effects of Moisture and UV Exposure on Liquid Molded Carbon Fabric Reinforced Nylon 6 Composite Laminates[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69: 839-846.
- [17] 多树旺,李美栓,张亚明.空间材料的原子氧侵蚀理论 和预测模型[J].材料研究学报,2003,17(2):113-121.
- [18] KIEFER R L, ANDERSON R A, THIBEAULT M H. Modified Polymeric Materials for Durability in the Atomic Oxygen Space Environment[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 208: 300-302.
- [19] JOHNSON N L. Environmentally-induced Debris Sources[J]. Advances in Space Research, 2004, 34: 993-999.
- [20] YU Qi, CHEN Ping, GAO Yu, et al. Effects of Vacuum Thermal Cycling on Mechanical and physical Properties of High Performance Carbon/Bismaleimide Composite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130: 1046-1053.
- [21] 于祺,陈平,陆春.碳纤维/双马树脂基复合材料在热 循环过程中热应力分布的数值模拟[J].材料研究学报, 2012,26 (6): 583-589.
- [22] YU Qi, CHEN Ping, MU Ju-jie, et al. Surface Molecular Degradation of High Performance Carbon/Bismaleimide Composites Induced by Proton Irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2011, 269: 318-323.
- [23] YU Qi, CHEN Ping, WANG Li. Degradation in Mechanical and Physical Properties of Carbon Fiber/Bismaleimide Composite Subjected to Proton Irradiation in a Space Environment[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 298: 42-46.
- [24] YU Qi, CHEN Ping, GAO Yu, et al. Surface Analysis of High Performance Carbon/Bismaleimide Composites Exposed to Electron Irradiation[J]. Surface and Interface Analysis, 2011, 43: 1610-1615.
- [25] YU Qi, CHEN Ping, GAO Yu, et al. Effects of Electron Irradiation in Space Environment on Thermal and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Bismaleimide Composite[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2014, 336: 158-162.