

空间粒子辐射环境下石墨膜力学性能的演变规律

何端鹏, 高鸿, 邢焰, 李岩

(中国空间技术研究院 材料可靠性中心, 北京 100094)

摘要: 目的 将石墨膜置于 $9 \times 10^5 \sim 9 \times 10^7$ rad(Si)总剂量下获得辐射改性石墨膜材料, 探讨空间粒子辐射作用下石墨膜拉伸强度的演变规律。方法 采用 SEM、XRD、煅烧分析及 XPS 等手段分析石墨膜的结构及成分。结果 石墨膜为有序堆积的层状结构, 层间距为 0.3355 nm, 碳的质量分数高达 99.75%, 挥发分的质量分数为 0.04%, 灰分的质量分数为 0.21%, XPS 只检测到 C1s 及 O1s 峰。石墨膜的平均热膨胀系数为负值, 且其峰值仅为 $-1.33 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 具备出色的结构稳定性。空间粒子辐射环境模拟试验表明, 随着辐射剂量的升高, 石墨膜的拉伸强度逐渐衰减, 在更高剂量辐射下, 石墨膜的拉伸强度趋向稳定。通过 Raman 光谱仪对辐射石墨膜结构的分析, 揭示了力学性能的演变机理。结论 辐射石墨膜的拉伸强度与其缺陷含量有很大的相关性, 未经过辐射的原始石墨膜的缺陷含量最低, 其拉伸强度最大, 随着石墨膜的缺陷含量逐渐增多, 其拉伸强度逐渐降低。

关键词: 石墨膜; 拉伸强度; 缺陷; 粒子辐射

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.03.003

中图分类号: TJ04; V45 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)03-0015-06

Evolution Mechanism of Tensile Strength for Graphite Films under Space Particle Irradiation Environment

HE Duan-peng, GAO Hong, XING Yan, LI Yan

(Material Reliability Center, China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: The paper aims to obtain irradiated graphite films in the total dose of $9 \times 10^5 \sim 9 \times 10^7$ rad(Si) to discuss the evolution of tensile strength of graphite film in the space particle irradiation environment. Composition and structure of graphite films were characterized by means of SEM, XRD, calcination analysis and XPS. The results showed that they possessed orderly stacked layers with interlayer spacing of 0.3355nm. The mass fraction of carbon, volatile matter and ash content were 99.75%, 0.04%, 0.21%, respectively. Only C1s and O1s peaks were detected by XPS. The average linear expansion coefficient of graphite film was negative with a peak value of $-1.33 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, indicating excellent structural stability. The simulation test of space particle irradiation environment showed that the tensile strength of graphite films decreased gradually with the increase of total dose, and tended to be stable under high dose irradiation. The structure of graphite films was analyzed with a Raman spectra,

收稿日期: 2019-07-03; 修订日期: 2019-08-08

Received: 2019-07-03; Revised: 2019-08-08

基金项目: 中国空间技术研究院宇航物资保障事业部自主研发项目 (ZY-WZB-2018-05)

Fund: The Independent R & D Project of China Aerospace Components Engineering Center (ZY-WZB-2018-05)

作者简介: 何端鹏 (1990—), 男, 湖南人, 工程师, 主要研究方向为型号材料保证及航天先进材料。

Biography: HE Duan-peng (1990—), Male, from Hunan, Engineer, Research focus: model material guarantee and aerospace advanced materials.

revealing the evolution mechanism of the mechanical property. The tensile strength of irradiated graphite films is correlated with their defect content. Un-irradiated graphite films have the lowest defect content, thus owning the highest tensile strength. And with the increase of defect, the tensile strength decreases gradually.

KEY WORDS: graphite films; tensile strength; defect; irradiation

碳膜类材料具有质量轻、尺寸稳定性好、热和化学稳定性好以及热和电传导系数高等突出优势^[1], 在空间军事侦察、全球导航、地质勘查测绘等领域热管理系统中具有广阔的应用前景。将其应用于航天器的相机镜筒散热面、星敏的热管理部件, 可有效改善散热特性, 保证热稳定性。传统的高导热材料主要为金属材料(如银、铜、铝)^[2], 但这些材料的密度较大, 应用于对减重要求严格的航天航空领域时遇到瓶颈, 而且这些金属材料在低温交变的空间环境中, 其高膨胀系数在宽域温度范围内带来尺寸大变形, 或与接触部位的热失配, 易造成结构设计的难题。特别是应用于空间相机时, 尺寸的大变形易造成精度的严重损失^[3]。因此, 发展和研究新型先进的高导热碳膜材料是现代战略国防和科学技术发展的迫切需要。

目前, 高导热石墨膜虽然广泛应用于液晶电视(LCD TV)、个人电脑(PC)、供电设备(Power supply)、发光二极管(LED)等电子产品^[4-6], 但在航天领域, 离完全用好石墨膜, 发挥出优异的性能还有一定的距离。主要存在着以下诸多问题。

1) 将其拓展应用于航空航天领域, 其各项性能的符合性及服役反应有待研究。

2) 温度循环、空间辐射、空间原子氧等空间特殊环境下, 石墨膜性能演变机制不明确, 机理较为复杂, 空间环境下石墨膜性能与微观结构的函数关系亟待研究。

3) 对于规整度差、有结构缺陷的石墨膜, 其力学性能一般, 且石墨膜弯折后, 易产生边缘裂纹, 严重影响石墨膜后续使用时的工艺操作。同时其热传导及电传导等性能与其完整性及是否存在微裂纹紧密相关。因此, 石墨膜要得到更好的应用, 须对各类载荷具有一定承受能力, 其力学性能至关重要。

由此, 有必要开展空间环境模拟试验, 揭示空间辐射环境引发的损伤对石墨膜的性能影响。通过对石墨膜辐射改性, 使其具有与空间辐射环境的服役效应较好的吻合特性, 能真实模拟出空间电子质子作用环境下石墨膜缺陷含量的变化及力学性能的演变规律, 验证石墨膜对空间辐射环境的耐受性。为此, 文中将在研究空间粒子辐射环境下石墨膜结构的变化及热传导性能演变规律的基础上^[7], 进一步探讨粒子辐射下石墨膜力学性能的演变规律, 并且通过拉曼散射对辐射试样的缺陷结构进行分析, 探讨拉伸强度与缺陷含量的对应关系, 对其演变规律进行探讨。

1 试验

1.1 材料

原始石墨膜材料: 采用聚酰亚胺薄膜(PI)为前驱体原料, 经过裁切、叠层、碳化、高温石墨化、压延等工艺加工制得, 试验样品标识为IG0。

辐射石墨膜的制备: 将石墨膜折叠后真空封装, 并放进辐射装置中, 启动钴源; 总剂量控制为 9×10^5 、 9×10^6 、 9×10^7 rad(Si), 辐射剂量率为200 rad(Si)/s, 结束后获得辐射改性石墨膜, 试样标识为IG1、IG2、IG3。

1.2 结构及成分表征

用场发射扫描电镜(MEILIN 6169, Zeiss)对石墨膜及粒子辐射改性石墨膜材料进行微观形貌观察。采用X射线衍射仪(X-ray diffraction, Rigaku D)对材料进行相结构分析。

灰分测定: 使用热失重分析仪(TGA, NETZSCH, STA 449F3), 在空气中从室温到1350℃对石墨膜以10℃/min的升温速率进行灼烧, 直至主成分及挥发物完全逸出。

挥发分测定: 称取1.0g石墨膜, 在N₂气氛保护下, 以20℃/min从40℃升温至402℃, 并在402℃温度下恒温1h。

碳含量为总量减去挥发分含量及灰分含量。通过X射线光电子能谱仪对石墨膜材料表面元素组成和化学状态信息进行分析。材料的结构缺陷采用拉曼光谱进行分析, 使用的设备为法国Horiba公司的拉曼光谱仪, 型号为Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, 激光束的波长为632.8nm。

1.3 性能测试

使用热膨胀仪(NETZSCH, DIL 402SE)从-90~80℃在惰性He气氛中以3℃/min的升温速率测定石墨膜的热膨胀系数。采用MTS 6104型电子万能试验机测定试样的拉伸强度。

2 结果及分析

2.1 结构及成分

扫描电镜观察到的石墨膜表面及截面形貌如图1所示。在石墨膜表面可看到褶皱形貌的存在, 一般认

为这是石墨膜的微观本质形貌。由于不可控因素，褶皱可能会在各个环节中产生，比如生产制备过程、卷曲过程等^[8]。石墨膜截面呈现出层状形貌，层状结构规整、清晰。

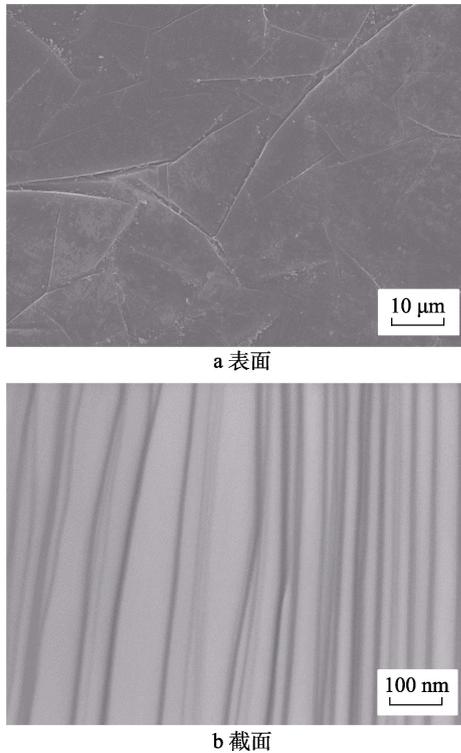


图 1 石墨膜的 SEM 形貌
Fig.1 SEM morphology of graphite film:
a) surface; b) cross sedon

石墨膜的 XRD 图谱如图 2 所示，石墨膜的衍射峰十分尖锐，其(002)晶面衍射峰出现在 $2\theta=26.55^\circ$ ，接近理论单晶石墨的衍射角峰位 26.58° 。根据布拉格公式 $d_{(002)}=\lambda/2\sin\theta$ 计算晶面层间距 $d_{(002)}$ ，其中 λ 为 CuK_α 的 X 射线波长，取值 $0.154\ 056\ \text{nm}$ 。计算得到石墨膜的层间距为 $0.3355\ \text{nm}$ ，也接近理论单晶石墨 ($0.3354\ \text{nm}$)^[9-10]。在 $2\theta=54.8^\circ$ 左右处出现代表(004)面的衍射峰，表明石墨结构较完整。

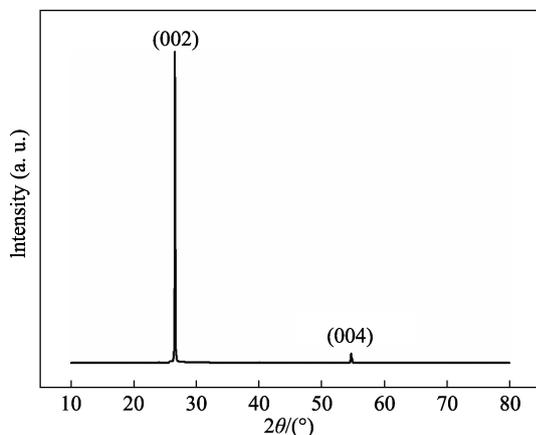


图 2 石墨膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectrum of graphite film

以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温灼烧石墨膜，直至其主成分及挥发物完全逸出，质量几乎不再发生变化，所得结果如图 3a 所示。由图 3a 可知，升温至 $1200\ ^\circ\text{C}$ 左右，试样残留质量为 0.21% ，残留质量即为石墨膜的灰分含量。值得注意的是，石墨膜在 $850\ ^\circ\text{C}$ 之前，质量几乎无任何变化，说明其出色的高温耐受性，同时也证明石墨膜材料表面不易吸附水分及气体等小分子。将石墨膜放置于 N_2 气氛保护下，以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 $402\ ^\circ\text{C}$ ，并在 $402\ ^\circ\text{C}$ 温度下恒温 $1\ \text{h}$ 所检测到的测试曲线如图 3b 所示。由图 3b 可知，最终检测到的质量变化仅 0.04% ，即为石墨膜的挥发分含量。通过计算可知，该石墨膜中碳的质量分数为 99.75% ，为高碳材料。

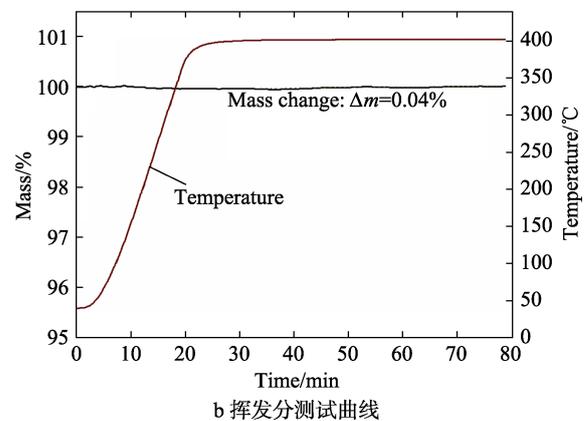
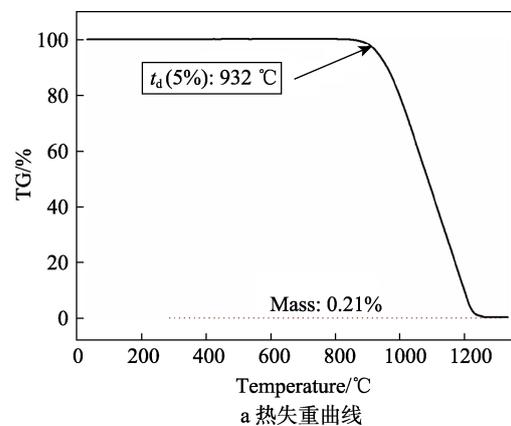


图 3 石墨膜的成分含量测试曲线
Fig.3 Component content test curve of graphite film:
a) thermo-gravimetric curve; b) volatile test curve

通过 XPS 测试表征了石墨膜材料表面的元素组成及成分的化学状态。图 4a 显示 XPS 全谱只出现 $\text{C}1s$ 及不太明显的 $\text{O}1s$ 峰，且检测得到氧原子含量为 0.52% (原子数分数)，再次证明了石墨膜为高纯度碳材料。对 C 、 O 的 $1s$ 电子扫描得到高分辨 XPS 谱线，如 4b、c 所示。通过分峰拟合分析了 C 、 O 的化学状态。 $\text{C}1s$ 谱峰表现出窄且不对称的形状，归属于 $284.6\ \text{eV}$ 的 $\text{C}=\text{C}$ ^[11]。而存在的 $\text{O}1s$ 峰是因为石墨膜表面的物理吸附氧 (结合能为 $532.4\ \text{eV}$)^[12]。

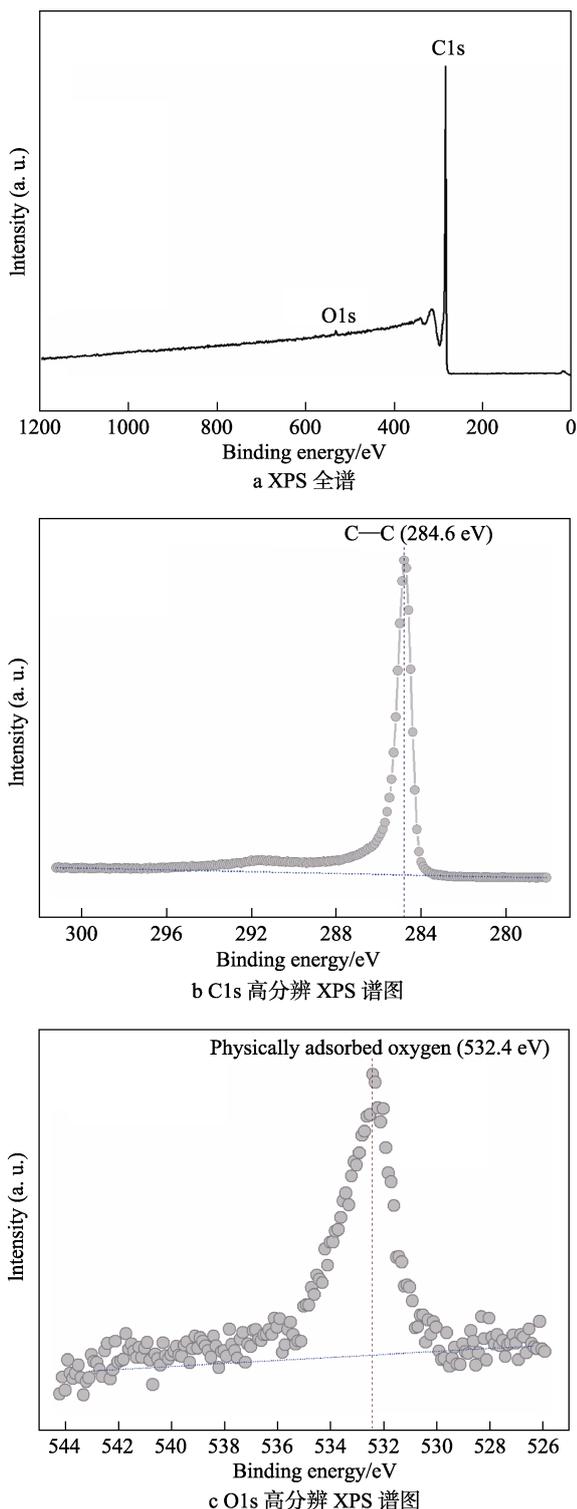


图4 石墨膜的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of graphite film: a) XPS full spectrum; b) C1s high resolution XPS spectra; c) O1s high resolution XPS spectra

2.2 尺寸稳定性

当石墨膜应用于空间相机、半导体器件或者聚合物复合材料,则有必要对高低温度范围下其微观尺寸的变化进行研究。同时,考虑到航天器单机结构设计

时,石墨膜的热膨胀系数(CTE)是一个基础的热物理特征参数。因此,对石墨膜的面内平均热膨胀系数进行了测试,其随温度的变化曲线如图5所示。可以看出,石墨膜的平均热膨胀系数为负值(相对于室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$),且在检测温度 $-90\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,随着温度的升高,其大小分别从 $0.85\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $0.89\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 升高到 $1.30\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $1.09\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,检测出的峰值为 $1.33\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,数值较小,结构非常稳定。

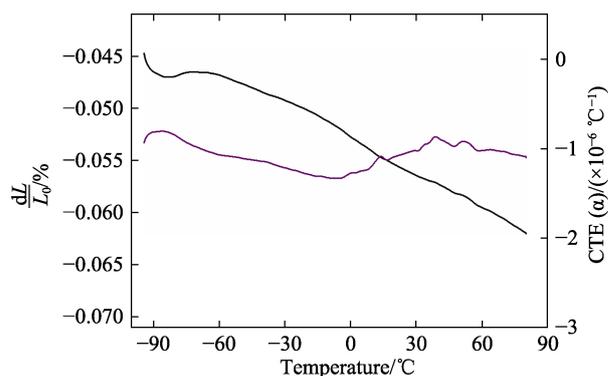
图5 石墨膜平均线膨胀系数(相对于室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

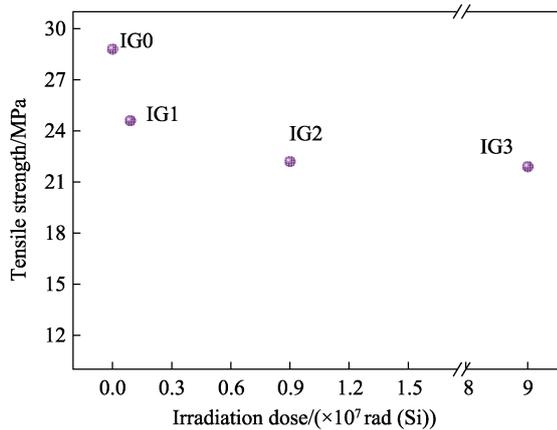
Fig.5 Average linear expansion coefficient of graphite film (relative to the room temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

2.3 力学性能

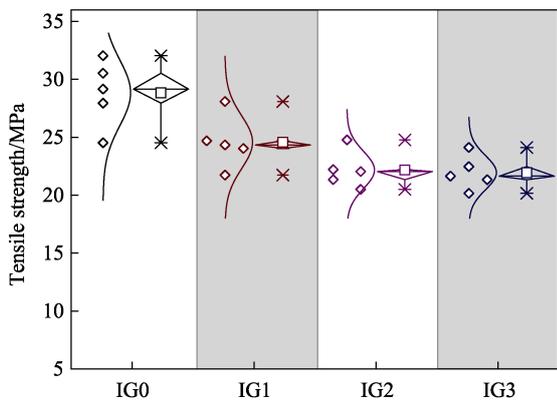
由于石墨膜较薄(厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$),其力学性能一般,尤其对于规整度差、有结构缺陷的石墨膜,且石墨膜弯折后易产生边缘裂纹,严重影响石墨膜后续使用时的机械操作。同时其热传导及电传导等性能与其完整性及是否存在微裂纹紧密相关。因此,石墨膜要得到更好的应用,须对各类载荷具有一定承受能力,其力学性能至关重要。本研究对石墨膜的力学性能开展拉伸试验,共检测4组试样(IG0、IG1、IG2、IG3组),每组试样的数量不少于5个,拉伸强度取5个试样的平均值,如图6a所示,每个试样拉伸强度具体测试值的分布如图6b所示。

由图6可知,随着辐射剂量的升高,石墨膜的拉伸强度出现衰减(IG0、IG1、IG2、IG3的拉伸强度分别为 28.8 、 24.6 、 22.2 、 21.9 MPa)。在高剂量辐射下,石墨膜的拉伸强度逐渐稳定。为进一步研究石墨膜拉伸强度出现上述变化现象的原因,通过Raman光谱对辐射石墨膜及原始石墨膜的结构缺陷进行分析,如图7所示。

拉曼散射对于石墨材料的缺陷十分敏感,具有不同缺陷含量的石墨膜会在 1580 cm^{-1} 以及 1350 cm^{-1} 吸收带出现强度不同的信号峰,分别对应G峰及D峰。通常认为,G峰是石墨有序结构的特征吸收峰,而D峰是石墨缺陷的特征吸收峰。D峰相对强度越大,意味着石墨材料的缺陷含量越高。对于IG0,材料表现出典型天然石墨的谱图,而且只出现了 1580 cm^{-1}



a 不同剂量辐射后试样的拉伸强度



b 测试值分布

图 6 石墨膜的拉伸强度

Fig.6 Tensile strength of graphite film: a) tensile strength of the specimens after different doses of radiation; b) distribution of test values

吸收带，无明显的 1350 cm^{-1} 吸收带，说明原始石墨膜为高度有序的石墨材料。而对于 IG1、IG2、IG3，可以检测到明显的 D 峰。由图 7 可以看出，低剂量辐射石墨膜（对应 IG1），其 D 峰虽然较弱，但开始凸显，说明粒子辐射作用产生了辐射损伤，增加了石墨膜的缺陷含量。高剂量辐射石墨膜（对应 IG2 及

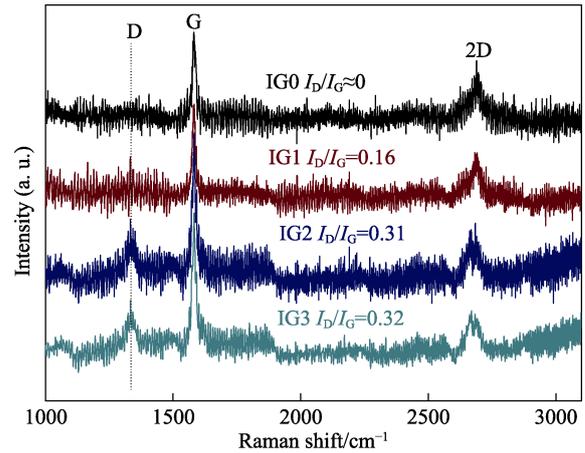


图 7 石墨膜的拉曼图谱

Fig.7 Raman spectrum of graphite film

IG3)，出现明显的 D 峰，缺陷含量进一步提升。D 峰与 G 峰的强度比值 (I_D/I_G) 可以用来衡量其无序度及缺陷相对含量，比值越大，缺陷含量越高^[13]。通过对四个样品的 D 峰、G 峰的比值可以发现， I_D/I_G 逐渐变大后趋于稳定 (IG0、IG1、IG2、IG3 的 I_D/I_G 分别为 0、0.16、0.31、0.32)，其中可能原因是：粒子辐射剂量增大，对石墨膜的辐射损伤更严重，产生的缺陷逐渐增多。剂量达到非常高时 ($10^7\sim 10^8\text{ rad(Si)}$)， I_D/I_G 比值接近，这可能是因为粒子辐射对石墨膜的辐射损伤到达了极限。通过上述分析发现，辐射石墨膜的拉伸强度与石墨膜的缺陷含量有很大的相关性。

未经过辐射的原始石墨膜的缺陷含量最低，其拉伸强度最大。随着石墨膜的缺陷含量逐渐增大，其拉伸强度逐渐降低。本质上，石墨膜由石墨烯片层结构堆叠而成，每层则由无数规则六元苯环构成，如图 8 所示。由图 8 可知，在辐射过程中，C=C 键发生断裂，并随着辐射剂量的增加，断裂几率增大，产生的缺陷也增多。缺陷在力载作用下会成为裂纹敏感点，缺陷增多导致了裂纹扩展，石墨膜的力学性能变差。

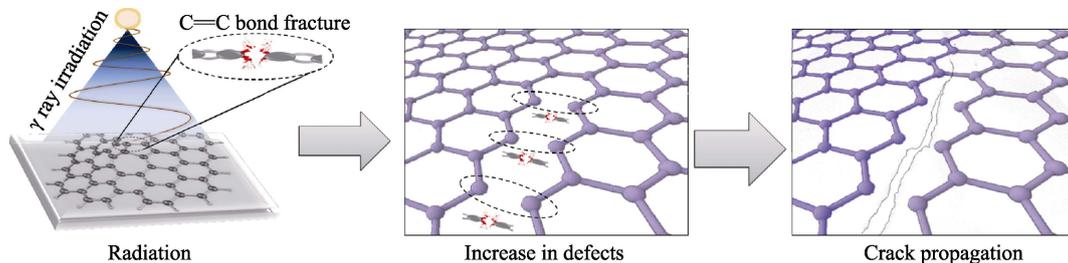


图 8 石墨膜微观结构演变

Fig.8 Microstructure evolution of graphite film

3 结论

文中对空间粒子辐射环境下石墨膜缺陷含量的变化及力学性能的演变规律进行了研究，可以得到以下结论。

石墨膜为有序堆积的层状结构，层间距为 0.3355 nm ，碳的质量分数高达 99.75% ，挥发分的质量分数为 0.04% ，灰分的质量分数为 0.21% 。XPS 只检测到 C1s 及微弱的 O1s 峰。石墨膜的平均热膨胀系数为负值，且其峰值仅为 $-1.33\times 10^{-6}/\text{C}$ ，具备出色的

结构稳定性。

空间辐射环境模拟试验表明,随着辐射剂量的升高,石墨膜的拉伸强度逐渐衰减。

辐射石墨膜的拉伸强度与材料缺陷含量有很大的相关性。未经过辐射的原始石墨膜的缺陷含量最低,其拉伸强度最大。随着石墨膜的缺陷含量逐渐增大,其拉伸强度逐渐降低。在高剂量辐射下,石墨膜的拉伸强度逐渐稳定。

通过石墨膜的微观结构变化,揭示了力学性能的演变机理,研究成果可更好地指导石墨膜在航天器中的应用。若要全面评价石墨膜在空间器件上的应用前景,建议进一步全面探究高低温环境等空间环境因素对石墨膜材料性能的影响。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [2] QU X, ZHANG L, WU M, et al. Review of Metal Matrix Composites with High Thermal Conductivity for Thermal Management Applications[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21: 189-197.
- [3] WANG Z, ZHANG L, LI Z, et al. Design of Focusing Mechanism of Space Tridimensional Mapping Camera[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2009, 17(5): 1051-1056.
- [4] 高弘毅. 电子产品散热技术最新发展(上)[J]. *电子技术*, 2006, 33(1): 27-30.
GAO Hong-yi. Latest Development of Electronic Product Cooling Technology (Upper) [J]. *Electronic technology*, 2006, 33(1): 27-30.
- [5] 张凯鹏. 电池成组液流热控及其强化增效实验分析[D]. 吉林: 吉林大学, 2017.
- ZHANG Kai-peng. Battery Group Flow Thermal Control and Strengthen the Efficiency Experiment Analysis[D]. Jilin: Jilin University, 2017.
- [6] 钱家骏. 新型材料——单原子石墨膜[J]. *中国科技术语*, 2012, 14(1): 36-40.
QIAN Jia-jun. Novel Material—Graphene[J]. *Chinese terminology*, 2012, 14(1): 36-40.
- [7] 何端鹏. 空间相机镜筒用高导热石墨膜认定报告[R]. 北京: CAST, 2019.
HE Duan-peng. Report of Space Camera Lens Barrel with High Thermal Conductivity Graphite Film[R]. Beijing: CAST, 2019.
- [8] PAN Z, LIU N, FU L, et al. Wrinkle Engineering: A New Approach to Massive Graphene Nanoribbon Arrays[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17578-17581.
- [9] GUPTA B K, SRIVASTAVA O N. High Yield Synthesis and Characterization of Graphitic Carbon Nanofibers by Spray Pyrolysis [J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(2): 116-120.
- [10] ASOKAN V, MADSEN D N, KOSINSKI P, et al. Transformation of Carbon Black into Carbon Nano-beads and Nanotubes: The Effect of Catalysts[J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(1): 19-29.
- [11] HE D, NIU J, DOU M, et al. Nitrogen and Oxygen Co-doped Carbon Networks with a Mesopore-dominant Hierarchical Porosity for High Energy and Power Density Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 238: 310-318.
- [12] DOU M, HE D, SHAO W, et al. Pyrolysis of Animal Bones with Vitamin B12: A Facile Route to Efficient Transition Metal-Nitrogen-Carbon (TM-N-C) Electrocatalysts for Oxygen Reduction[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(9): 2896-2901.
- [13] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G, SAITO R, et al. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes[J]. *Physics Reports*, 2005, 409(2): 47-99.