

γ 射线辐照对高模量碳纤维及碳纤维/氰酸酯复合材料性能的影响

陶积柏¹, 陈维强^{*1}, 张玉生¹, 黎昱¹, 吴晓宏²

(1. 北京卫星制造厂有限公司, 北京 100094; 2. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过模拟空间 γ 射线辐照环境, 采用 ⁶⁰Co-γ 射线对高模量碳纤维及其增强的改性氰酸酯复合材料进行辐照, 采用 SEM 和 XRD 对辐照前后的碳纤维及碳纤维/氰酸酯复合材料进行了分析和表征, 研究了复合材料的质量损失率、拉伸性能及层间剪切强度随 γ 射线辐照剂量的变化规律。结果表明, γ 射线辐照能增加碳纤维表面粗糙度; 质量损失率随 γ 射线辐照剂量增加先增加后趋于平缓, 但均小于 1%; 碳纤维/氰酸酯复合材料拉伸性能与层间剪切强度均随 γ 射线辐照剂量增大先提高后降低, 在吸收剂量为 5×10^5 rad 时出现最大值, 拉伸强度为 1 803 MPa, 拉伸模量为 243 GPa, 层间剪切强度为 72 MPa。

关键词: γ 射线; 高模量碳纤维; 氰酸酯; 复合材料; 质量损失率; 拉伸性能; 层间剪切强度

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)07-1810-06

Effect of γ-ray irradiation on the properties of high modulus carbon fiber and carbon fiber/cyanate ester composites

TAO Jibai¹, CHEN Weiqiang^{*1}, ZHANG Yusheng¹, LI Yu¹, WU Xiaohong²

(1. Beijing Spacecrafts, Beijing 100094, China; 2. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: By simulating geosynchronous orbit space γ ray irradiation environment, the high modulus carbon fiber and carbon fiber/cyanate ester composites were irradiated by ⁶⁰Co-γ ray. The carbon fiber and carbon fiber/cyanate ester composites were analyzed and characterized by SEM and XRD before and after irradiation. The effects of irradiation on the mass loss rate, tensile strength and interlaminar shear strength were studied. The results show that the mass loss rates increase with the increase of γ ray dose and then tend to be gentle, but less than 1%; the tensile strength and interlaminar shear strength of carbon fiber/cyanate ester composites both increase firstly and then decrease with increasing dose, the maximum values occur at 5×10^5 rad with tensile strength of 1 803 MPa, tensile modulus of 243 GPa and interlaminar shear strength of 72 MPa.

Keywords: γ-ray; high modulus carbon fiber; cyanate ester; composite; mass loss rate; tensile property; interlaminar shear strength

高模量碳纤维是一种具有独特性能的军民两用的工业材料, 已广泛用于航空航天等先进复合材料的增强体^[1-2], 氰酸酯树脂固化物具有优异的力学性能、良好的介电特性、高的玻璃化转变温度 T_g (240~290℃)、小的吸湿率 (<1.5%) 等特点, 被视为最理想的航天结构材料树脂基体之一, 国外已

有氰酸酯树脂成功应用于卫星结构材料中的报道^[3-5]。高模量碳纤维/氰酸酯复合材料凭借其优异的高比强度、高比模量、耐空间环境性能好、尺寸稳定性高等特点在卫星主承力结构和次承力结构上得到了广泛的应用^[6-7]。这些结构件大多直接暴露于复杂苛刻的空间环境下, 主要包括高真空、原子

收稿日期: 2017-07-30; 录用日期: 2017-11-08; 网络出版时间: 2017-12-01 16:05

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171130.002>

通讯作者: 陈维强, 硕士, 研究员, 研究方向为碳纤维及复合材料结构工艺 E-mail: babylon75@163.com

引用格式: 陶积柏, 陈维强, 张玉生, 等. γ 射线辐照对高模量碳纤维及碳纤维/氰酸酯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1810-1815.

TAO Jibai, CHEN Weiqiang, ZHANG Yusheng, et al. Effect of γ-ray irradiation on the properties of high modulus carbon fiber and carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1810-1815 (in Chinese).

氧、冷热循环、 γ 射线、紫外辐照及空间垃圾碎片等, 对航天器的正常运行及其在轨可靠性与寿命的影响十分显著, 是诱发航天器材料性能衰减和损伤的主要原因之一^[8-9]。美国 NASA 和俄罗斯的空间搭载环氧树脂基复合材料直接暴露试验结果表明, 其断裂韧性会下降, 拉伸、弯曲和层间剪切强度都有不同程度的降低, 出现明显的质量损失和放气现象^[10-12]。中国高模量碳纤维研制起步较晚, 卫星结构用的高模量碳纤维几乎完全依赖进口, 为了保障国家利益, 开展国产高模量碳纤维体系研制迫在眉睫^[13]。因此, 研究空间环境对国产高模量碳纤维增强树脂基复合材料性能的影响规律至关重要^[14]。质量损失率和层间剪切强度是表征碳纤维增强树脂基复合材料空间环境适应性的重要指标^[15-18], 本文通过模拟地球同步轨道高度的空间 γ 射线辐照环境, 研究 γ 射线辐照对国产高模量碳纤维及其增强的改性氰酸酯复合材料的质量损失率、拉伸性能和层间剪切强度的影响规律, 获得较全面的性能参数, 为提高国产高模量碳纤维在轨服役可靠性提供依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

试样为自制, 增强体为北京化工大学生产的国产 M40 级高模量碳纤维, 拉伸强度为 3 100 MPa, 拉伸模量为 410 GPa。树脂基体为北京卫星制造厂有限公司生产的经过笼型聚倍半硅氧烷改性的氰酸酯。

1.2 γ 射线辐照试验

采用⁶⁰Co 射线源模拟空间辐射环境, 进行总剂量辐照实验, 总吸收剂量为 2×10^9 rad; 辐照试验开始后, 当吸收剂量分别达到 5.0×10^5 、 1.0×10^6 、 5.0×10^6 、 1.0×10^7 、 1.0×10^8 、 2.0×10^9 rad 时对材料进行性能测试。

1.3 测试分析方法

质量损失率分析在德国 Sartorius MC21S 高精度电子天平上称重, 精度为 10^{-6} g。每个试样测量 6 次, 取平均值。试样的质量损失率根据下式计算:

$$M_{\text{loss}} = (M_0 - M_t) / M_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{loss} —试样的质量损失率; M_t —作用后试样的质量(g); M_0 —原始试样的质量(g)。

SEM 分析采用飞纳台式扫描电镜 (Phenom G2 Pro) 进行碳纤维微观形貌及复合材料层间剪切断口形貌分析, 加速电压为 15 kV; 抽真空时间为 10 s。

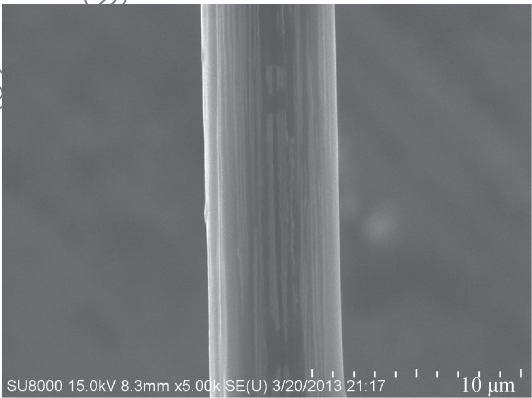
XRD 分析采用日本理学公司 Dmax—3B 型 X-射线衍射仪, 铜靶, $K\alpha$ 射线。加速电压为 50 kV, 电流为 50 mA, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

力学性能分析采用 Istron-5569 电子万能材料试验机按照国标 GB/T 3354—2014^[19] 测试复合材料的拉伸性能, 按照国标 GB 3357—1982^[20] 测试复合材料的层间剪切性能。

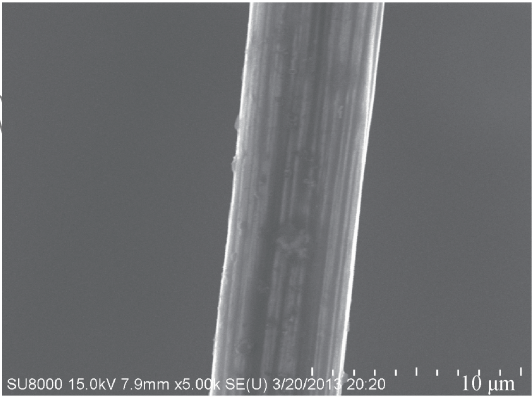
2 结果与讨论

2.1 碳纤维微观形貌

图 1 为 γ 射线辐照前后碳纤维试样 SEM 图像。可以看出, 辐照后碳纤维表面的轴向沟槽数量有所增加且相对较深, 说明 γ 射线对碳纤维表面具有一定的刻蚀作用, 使碳纤维表面的粗糙度增加, 进而增大了其比表面积, 有利于提高碳纤维与树脂之间的机械啮合作用, 从而提高复合材料的界面粘结性能^[21-22]。



(a) Before γ -ray irradiation



(b) After γ -ray 2×10^9 rad irradiation

图 1 γ 射线辐照前后国产高模量碳纤维表面 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of domestic high modulus carbon fiber before and after γ -ray irradiation

2.2 碳纤维微观组成

图 2 为 γ 射线辐照前后碳纤维 XRD 图谱。可

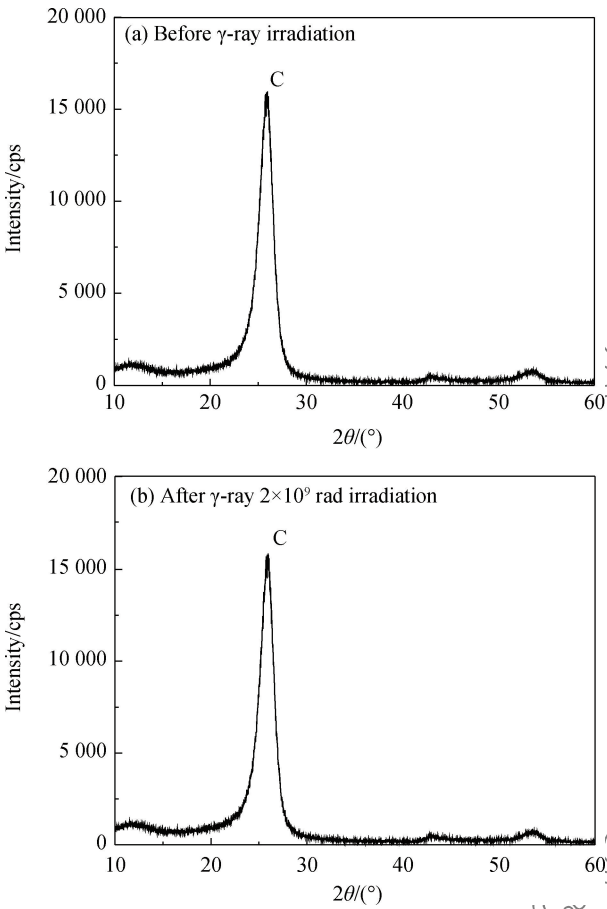


图 2 γ 射线辐照前后国产高模量碳纤维表面的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of domestic high modulus carbon fiber before and after γ -ray irradiation

以看出,辐照前后碳纤维的 XRD 图形基本一致,当辐照吸收剂量为 2×10^9 rad 时,结晶峰的形状和位置没有显著变化,无新的衍射峰出现和新的晶相生成,说明碳纤维中碳原子已经没有空间重排,或碳键达到断裂和结合的动态平衡,可见 γ 射线辐照并没有改变晶体的晶型。

2.3 高模量碳纤维/氰酸酯质量损失率

材料在真空环境下的总质量损失率是判断其能否作为航天材料使用的重要判据,美国 ASTM 标准以 1% 作为淘汰标准^[23-24]。图 3 为碳纤维、改性氰酸酯浇铸体及高模量碳纤维/氰酸酯复合材料的质量损失率与 γ 射线辐照吸收剂量的关系。可以看出,质量损失率随辐照吸收剂量增加而增加,在经过 1.0×10^9 rad 剂量后无明显变化。这是由于辐照时基体树脂发生析气和降解作用,生成的可挥发小分子产物溢出,因而随着吸收剂量的增加,质量损失率增加;而经过 1.0×10^9 rad 的吸收剂量辐照

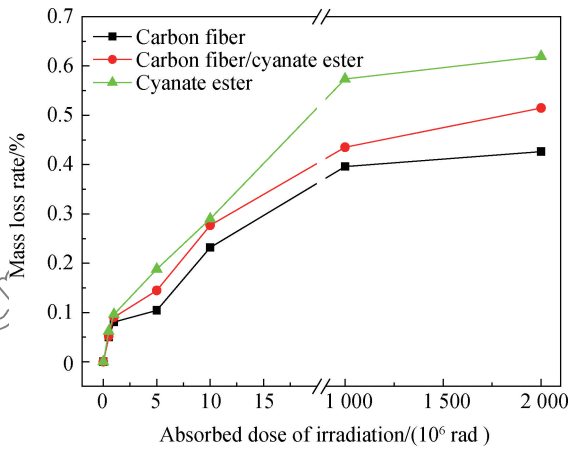


图 3 高模量碳纤维、氰酸酯树脂及碳纤维/氰酸酯复合材料的质量损失率随 γ 射线辐照吸收剂量的变化
Fig. 3 Mass loss rates of high modulus carbon fiber, cyanate ester, carbon fiber/cyanate ester composites with different γ -ray irradiation dose

后,材料表面层内的吸附的气体、溶剂和小分子助剂已挥发殆尽;表面层内碳化阻碍了 γ 射线对深层树脂的进一步影响。氰酸酯浇铸体的质量损失率远大于复合材料,这表明碳纤维本身具有良好的抗辐照性能,并且对氰酸酯树脂起到了很好的屏蔽作用,降低了辐照条件下氰酸酯树脂的质量损失。吸收剂量为 2×10^9 rad 时,氰酸酯浇铸体的质量损失率最大,但仍小于 1% (符合美国 ASTM 标准^[23-24]),符合航天器选材要求。因此, γ 射线辐照对国产高模量碳纤维/改性氰酸酯复合材料的质量损失影响不大。

2.4 高模量碳纤维/氰酸酯拉伸性能

图 4 为高模量碳纤维/氰酸酯复合材料拉伸强

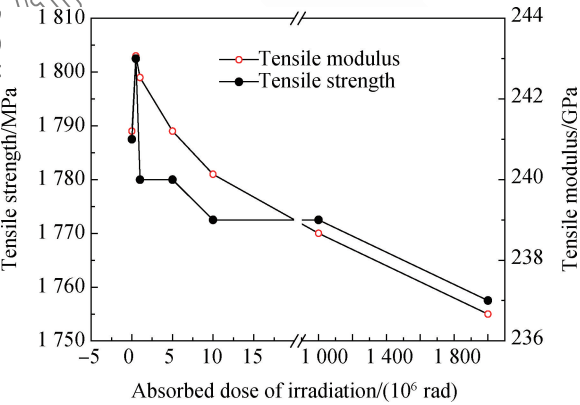


图 4 高模量碳纤维/氰酸酯复合材料拉伸性能随 γ 射线辐照吸收剂量的变化
Fig. 4 Tensile strength and tensile modulus of high modulus carbon fiber/cyanate ester composites with different γ -ray irradiation dose

度及模量与 γ 射线辐照吸收剂量的关系。可以看出, 随着吸收剂量的增加, 拉伸强度及模量先上升后下降, 说明小剂量 γ 射线辐照对复合材料起到后固化的作用, 使其拉伸性能增加。当吸收剂量为 5×10^5 rad 时, 复合材料的拉伸强度出现最大值, 为 1 803 MPa, 拉伸模量出现最大值, 为 243 GPa。

2.5 高模量碳纤维/氰酸酯层间剪切强度

图 5 为高模量碳纤维/氰酸酯复合材料层间剪切强度与 γ 射线辐照吸收剂量的关系曲线。可以看出, 层间剪切强度呈现与拉伸性能相似的变化规律。当辐照吸收剂量小于 5×10^5 rad 时, 层间剪切强度随辐照剂量增加而提高, 当吸收剂量为 5×10^5 rad 时, 复合材料的层间剪切强度出现最大值, 为 72 MPa。而当辐照吸收剂量大于 5×10^5 rad 时, 层间剪切强度随辐照剂量增加而降低, 当吸收剂量为 2×10^9 rad 时, 层剪强度为 53 MPa。

2.6 高模量碳纤维/氰酸酯断口形貌

图 6 为高模量碳纤维/氰酸酯复合材料在 γ 射线辐照前及不同吸收剂量后的剪切断口形貌 SEM

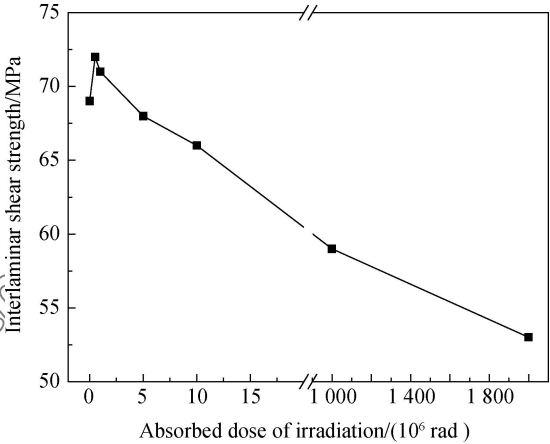


图 5 高模量碳纤维/氰酸酯复合材料层间剪切强度随 γ 射线辐照吸收剂量的变化

Fig. 5 Interlaminar shear strength of high modulus carbon fiber/cyanate ester composites with different γ -ray irradiation dose

图像。从图 6(a) 可以看到, 辐照前复合材料的断裂形式呈现脆性断裂特征; 从图 6(b) 可以看出, 当吸收剂量为 5×10^5 rad 时断口界面空洞较少, 树脂基体和纤维界面结合紧密, 裸露的碳纤维上带有少许

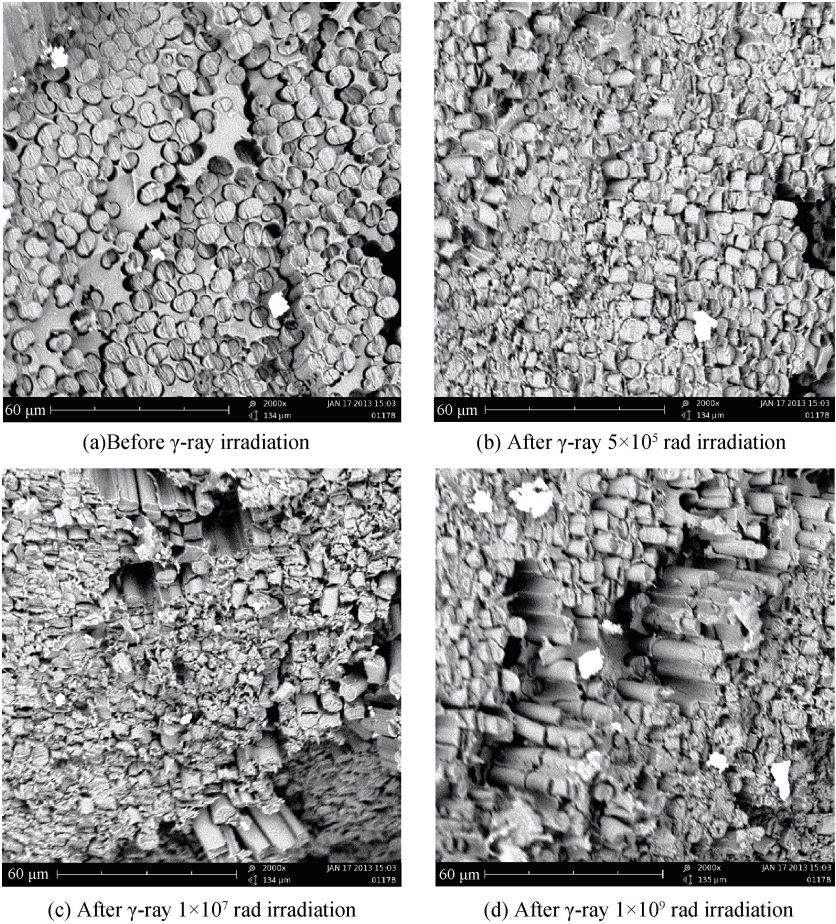


图 6 不同 γ 射线辐照吸收剂量下高模量碳纤维/氰酸酯复合材料剪切断口形貌

Fig. 6 SEM images of interlaminar shear fractures for high modulus carbon fiber/cyanate ester composites with different γ -ray irradiation dose

树脂。说明此时复合材料具有良好的界面粘接性能。从图 6(c)可以清楚地看出,当吸收剂量为 1×10^7 rad 时断口处有明显的碳纤维拔出现象,碳纤维表面比较光滑,树脂与纤维分离比较明显;从图 6(d)断口能明显看出,当吸收剂量为 1×10^9 rad 时大量的纤维拔出,断裂纤维末端有断裂痕迹,并且纤维“拔出”长度增加且表面光滑,与基体界面处的开裂空隙加大。说明大剂量 γ 射线辐照一定程度上破坏了树脂和纤维间的界面性能,增加了纤维拔出长度和界面不平整度,使复合材料层间剪切性能下降^[25-26]。

3 结 论

(1) γ 射线辐照对国产高模量碳纤维表面有刻蚀作用,能增加纤维表面粗糙度,但不改变内部晶体的晶型。

(2) 碳纤维、树脂浇铸体和高模量碳纤维/氰酸酯复合材料质量损失率随 γ 射线辐照吸收剂量增加先快速增大,经过 1.0×10^9 rad 剂量辐照后无明显变化,但仍符合航天器选材小于 1% 的要求。

(3) 合适剂量的 γ 射线辐照能提高碳纤维/氰酸酯复合材料力学性能,当吸收剂量为 5×10^5 rad 时出现最大值,拉伸强度为 1 803 MPa,拉伸模量为 243 GPa,层间剪切强度为 72 MPa。

(4) 当吸收剂量大于 5×10^5 rad 时, γ 射线辐照会损伤碳纤维本体及表面上浆剂及界面,使碳纤维/氰酸酯复合材料力学性能降低。

参考文献:

- [1] 沈曾民,迟伟东,张学军,等. 高模量碳纤维的现状与发展(1)[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(3): 5-13.
SHEN Z M, CHI W D, ZHANG X J, et al. The current status and development trend of high modulus carbon fibers (1)[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(3): 5-13 (in Chinese).
- [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.
DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
- [3] 任鹏刚,梁国正. 高模量碳纤维增强改性氰酸酯树脂基复合材料研究[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(1): 35-39.
REN P G, LIANG G Z. High modulus carbon fiber modified cyanate ester composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2008, 38(1): 35-39 (in Chinese).
- [4] FANG T, SHIMP D A. Polycyanate ester: Science and applications[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(1): 61-118.
- [5] HAMERTON I, HAY J N. Recent developments in the chemistry of cyanate ester[J]. Polymer International, 1998, 47(4): 465-473.
- [6] TANG J, STEPHEN K. Recent progress of applications of advanced composite materials in aerospace industry [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27(5): 552-557.
- [7] KELLER P, LAKE M, CODELL D, et al. Development of elastic memory composite stiffeners for a flexible precision reflector [C]//47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. Newport: American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2006: 1-11.
- [8] 刘小冲,成来飞,张立同,等. C/SiC 复合材料在空间环境中的性能研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 127-130.
LIU X C, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Research progresses on properties of the C/SiC composites under the space environment[J]. Materials Review, 2013, 27(9): 127-130 (in Chinese).
- [9] 章令晖,周宏志,李明珠,等. 航天复合材料技术述评[J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(3): 22-28.
ZHANG L H, ZHOU H Z, LI M Z, et al. Review of aerospace composite technology[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2015, 40(3): 22-28 (in Chinese).
- [10] 柴朋军,王嵘,徐晋伟,等. 空间环境复合材料的性能研究与表征[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1468-1474.
CHAI P J, WANG R, XU J W, et al. Property research and evaluation on composites for space environment [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1468-1474 (in Chinese).
- [11] GROSSMAN E, GOUZMAN I. Space environment effects on polymers in low earth orbit[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2003, 208(9): 48-57.
- [12] KIM J H. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites [J]. Composite Structures, 2006, 72(2): 218-226.
- [13] 陶积柏,黎昱,张玉生,等. 高模量碳纤维在中国宇航结构产品上的应用现状及实现自我保障的建议[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(6): 98-103.
TAO J B, LI Y, ZHANG Y S, et al. Application-status of high modulus carbon fiber in domestic aerospace structural products and suggestion for self-supply[J]. Materials Science & Technology, 2015, 23(6): 98-103 (in Chinese).
- [14] 高禹,董尚利,包建文,等. 空间环境与碳/环氧复合材料交互作用的研究现状[J]. 航空制造技术, 2012, 411(15): 66-69.
GAO Y, DONG S L, BAO J W, et al. Research status on interaction between space environment and carbon/epoxy composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012,

- 411(15): 66-69 (in Chinese).
- [15] 陈维强, 张玉生, 黎昱, 等. 国产高模量碳纤维抗真空紫外辐照性能试验研究[J]. 航天器环境工程, 2013, 30(4): 397-400.
- CHEN W Q, ZHANG Y S, LI Y, et al. The anti-VUV irradiation performance of domestic-made high-modulus carbon fiber[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2013, 30(4): 397-400 (in Chinese).
- [16] 刘娇文, 高战蛟, 周欣欣, 等. 冷热循环对 M40 碳纤维/氰酸酯复合材料影响的试验研究[J]. 航天器环境工程, 2014, 31(6): 631-634.
- LIU J W, GAO Z J, ZHOU X X, et al. Test of thermal cycling on properties of M40 carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2014, 31(6): 631-634 (in Chinese).
- [17] 赵臻璐, 陈维强, 张玉生, 等. BHM3 碳纤维及其氰酸酯基复合材料耐原子氧侵蚀性能[J]. 宇航学报, 2016, 37(5): 625-630.
- ZHAO Z L, CHEN W Q, ZHANG Y S, et al. Atomic oxygen erosion of BHM3 carbon fiber and carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Journal of Astronautics, 2016, 37(5): 625-630 (in Chinese).
- [18] 张明. 真空电子辐照对碳纤维/氰酸酯复合材料的影响[J]. 宇航材料工艺, 2010(6): 62-64.
- ZHANG M. Effect of vacuum electron irradiation on properties of carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2010(6): 62-64 (in Chinese).
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 定向纤维增强聚合物基复合材料拉伸性能试验方法: GB/T 3354—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for tensile properties of orientation fiber reinforced polymer matrix composite materials: GB/T 3354—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2015 (in Chinese).
- [20] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法: GB 3357—1982[S]. 北京: 中国标准出版社, 1982.
- National Technical Committee of Standardization for Fiber Reinforced Plastics. Test method for interlaminar shear strength of unidirectional fiber reinforced plastics: GB 3357—1982[S]. Beijing: China Standards Press, 1982 (in Chinese).
- [21] 石继梅, 王源升, 葛宝, 等. γ 射线辐照对碳纤维表面接枝改性的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 43-48.
- SHI J M, WANG Y S, GE B, et al. Effects of γ -ray irradiation on carbon fiber surface graft modification[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 43-48 (in Chinese).
- [22] 易楠, 顾跃卓, 李敏, 等. 碳纤维复合材料界面结构的形貌与尺寸的表征[J]. 复合材料学报, 2010, 27(5): 36-40.
- YI N, GU Y Z, LI M, et al. Characterization on topography and dimension of the interphase structure in carbon fiber composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2010, 27(5): 36-40 (in Chinese).
- [23] 高禹, 徐晋伟, 王伯臣, 等. 空间环境与碳/环氧复合材料交互作用的研究现状[J]. 航空制造技术, 2012(15): 66-69+82.
- GAO Y, XU J W, WANG B C, et al. Research status on interaction between space environment and carbon/epoxy composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012(15): 66-69+82 (in Chinese).
- [24] 王强, 毛云忠, 许江菱, 等. 空间级加成型双组份导热硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2015, 29(5): 377-380.
- WANG Q, MAO Y Z, XU J L, et al. Preparation of two-component space-grade addition cure thermal conductive silicone rubber[J]. Silicone Material, 2015, 29(5): 377-380 (in Chinese).
- [25] LUO S, VAN O W J. Surface modification of textile fibers for improvement of adhesion to polymeric matrices: A review[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2002, 16(13): 1715-1733.
- [26] 田军, 王齐超, 杨生荣, 等. ^{60}Co 射线辐照对碳纤维表面及其复合材料层间剪切强度的影响[J]. 复合材料学报, 1998, 15(4): 1-5.
- TIAN J, WANG Q Z, YANG S Y, et al. Effect of carbon fiber surface and interlaminar shear strength of carbon fiber/epoxy composite by ^{60}Co - γ ray irradiation treatment[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 1998, 15(4): 1-5 (in Chinese).