

原子氧对碳纤维增强氰酸酯复合材料的侵蚀及机理研究

杨 阳¹ 徐 辉¹ 石佩洛¹ 武博涵² 王黑龙³ 车 丽³

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 北京卫星环境工程研究所,北京 100094)

(3 大连海事大学 环境科学与工程学院,大连 116026)

文 摘 针对碳纤维增强氰酸酯复合材料(CFCE)开展原子氧暴露试验及反应产物原位测量的散射试验,并进行暴露前后的质量损失、SEM及XPS试验。结果表明,该材料的受原子氧腐蚀率为 $(2.20 \pm 0.36) \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atoms}$ 。受原子氧腐蚀后,样品表面C元素相对原子浓度增加,O元素基本不变;表面的树脂脱落,碳纤维暴露在原子氧环境中,表面出现蚀坑,且数量及形状逐渐变大,蚀坑相连,最终沿纤维方向形成一条沟壑。高能氧原子与复合材料发生反应,生成产物CO、CO₂、H₂O、OH和CH₃。

关键词 碳纤维增强氰酸酯复合材料,原子氧暴露试验,散射试验,SEM试验,XPS试验

中图分类号:V45

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.05.012

Investigation Into Effect of Carbon Fiber/Cyanate Ester to Hyperthermal Atomic Oxygen

YANG Yang¹ XU Hui¹ SHI Peiluo¹ WU Bohan² WANG Heilong³ CHE Li³

(1 Aerospace Research Institute of materials and processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094)

(3 Dalian Maritime University, College of Environment Sciences and Engineering, Dalian 116026)

Abstract Surface properties of carbon fiber/cyanate ester (CFCE) were investigated after exposure to hyperthermal atomic oxygen. SEM and XPS were used to characterize the chemical and physical changes of the surface of the material. The results indicated that the erosion yield of CFCE is $(2.20 \pm 0.36) \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atoms}$. The relative atomic concentration of C and O, increase and decrease respectively. The surface got rougher with increasing AO fluencies, and as carbon fiber exposed to hyperthermal atomic oxygen, the surface tended to shape cavities, and link ravines finally. The scattering tests show that the productions of CFCE to hyperthermal atomic oxygen are CO、CO₂、H₂O、OH and CH₃.

Key words Carbon fiber/cyanate ester, Hyperthermal atomic oxygen, Scattering test, SEM, XPS

0 引言

碳纤维增强氰酸酯复合材料由于具有优异的热学、力学和电绝缘性能,广泛应用于航天器结构。在低地轨道环境中原子氧通过不同的反应机理与多种材料相互作用,导致大部分聚合物化学键断裂、分解等。AO所引起的这些问题可以总结为腐蚀、氧化、非弹性散射、发光以及AO的重新结合。所以AO对

航天器表面材料的物理和化学侵蚀是影响最严重的空间环境因素^[1-6]。本文开展原子氧暴露等相关试验,研究原子氧对碳纤维增强氰酸酯复合材料的侵蚀及反应机理。

1 实验

1.1 材料

采用热熔法制备MT300/702预浸料,将制备完

收稿日期:2017-03-14

第一作者简介:杨阳,1983年出生,硕士,主要从事固体材料热物理性能检测的研究。E-mail:yangyang_722@163.com

成的预浸料按照 0° 纤维方向铺层制备厚度为 2 mm 的单向板,热压罐工艺固化制备单向板碳纤维/氰酸酯复合材料。

1.2 原子氧暴露及散射试验

原子氧暴露及散射试验在激光解离式 AO 地面模拟设备上进行,该设备由大连海事大学和中科院大连化物所联合研制。试验设计的原子氧剂量为 2.0×10^{20} , 5.0×10^{20} , 10.0×10^{20} atoms/cm²,通过质谱探测器原位探测反应产物。

1.3 质量损失

标定样品 Kapton-H 及氰酸酯复合材料样品的质量通过结合使用两种类型天平 METTLER AE 100 和 METTLER 11441 进行测量,设备精度分别为 10 和 1 μg。测试过程中,首先用低精度天平测试出样品质量,根据测试数值然后再用高精度天平进一步精确测量。

1.4 XPS 试验

X 射线光电子能谱在大连化学物理研究所公共测试平台进行表征,设备型号为 Thermo ESCALAB 250Xi。

1.5 SEM 试验

微观表面形貌在大连化学物理研究所公共测试平台进行表征,设备型号为 Quanta 200FEG SEM。

2 结果及分析

2.1 暴露总量

利用“Kapton 膜质量损失法”可以计算等效 AO 通量,计算公式为:

$$F = \frac{\Delta M}{\rho A t R_e} \quad (1)$$

式中, F 为等效 AO 通量; ΔM 为标准 Kapton 的质量损失; ρ 为密度; A 为暴露在 AO 环境中的试样面积; t 为暴露时间; R_e 为 Kapton 的 AO 剥蚀率 ($R_e = 3.0 \times 10^{-24}$ cm³/atom)。根据测量的标定样品 Kapton-H 质量变化,可计算出 3 次暴露实验的原子氧累积通量,如表 1 所示。

表 1 原子氧腐蚀通量及对应的在轨飞行时间

Tab. 1 Total fluence and equal time at LEO

Kapton-H samples	mass loss /mg	total fluence /10 ²⁰ atoms·cm ⁻²	equal time at LEO /h
1 [#]	540.3	2.0	55.5
2 [#]	1485.1	5.5	152.7
3 [#]	2701.3	10.0	277.7

2.2 质量损失和腐蚀率

质量损失率随原子氧累积通量变化趋势如图 1

所示,随原子氧累积通量的增加,质量损失率增加,由式(1)计算碳纤维增强氰酸酯复合材料的受原子氧腐蚀率为 $(2.20 \pm 0.36) \times 10^{-24}$ cm³/atoms。

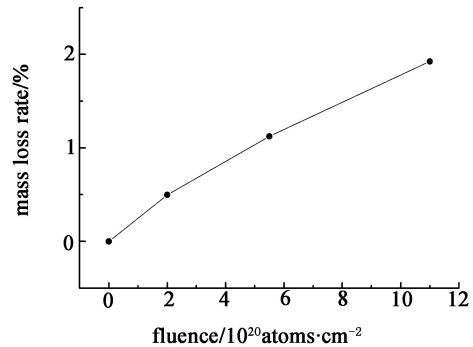


图 1 质量损失率随原子氧累积通量变化趋势

Fig. 1 Mass loss rate of CFCE versus different AO fluence

2.3 表面化学

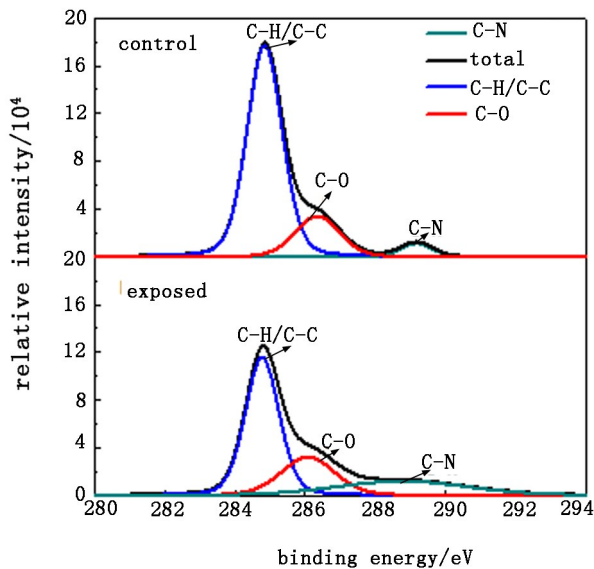
表 2 为原子氧累积通量 1.0×10^{21} atoms/cm² 前后复合材料表面相对原子浓度,从表 2 中可以得到原子氧暴露试验后,C 元素相对原子浓度从 63.1% 增加到 69.5%,而 O 元素浓度则变化不大,从 21.6% 降到 20.5%。上述原子相对浓度变化,可以推测出,由于高能原子氧的轰击作用,材料表面物质被剥蚀掉,碳纤维裸露于材料表面,因此 C 元素相对原子浓度增加。

表 2 暴露实验前后材料表面相对原子浓度

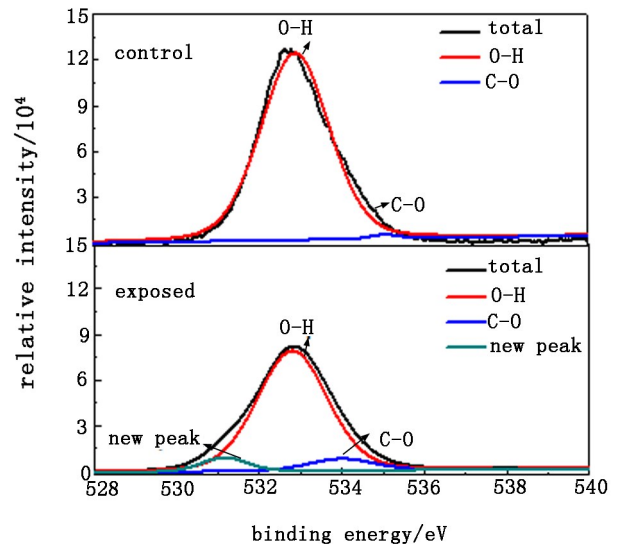
Tab. 2 Relative atomic concentrations before and after AO exposure experiments

原子氧暴露试验	C 1s	O 1s	Si 2p	N 1s
试验前	63.1	21.6	3.7	11.6
试验后	69.5	20.5	3.1	6.8

图 2 为原子氧累积通量 1.0×10^{21} atoms/cm² 前后复合材料 C 1s 和 O 1s 峰变化状况。从图 2(a) 可以看出,C 1s 峰变化非常明显,其中 C—H/C—C 峰相对强度降低,C—N 峰变化较大,半高宽明显增大,C—O 峰则基本没有变化。而在图 2(b) 中发现,O—H 峰相对强度降低,峰的半高宽增大,C—O 峰相对强度升高很小,同时生成一个新的峰。受高能原子氧的轰击作用,氰酸酯复合材料表面的 C—H/C—C、O—H 化学键被打断,生成一些挥发性物质如: H₂O、CO 或 CO₂,导致 C—H/C—C、O—H 化学键所对应峰的强度明显降低,材料表面还生成一些新物质,即生成了一个峰。



(a) C 1s



(b) O 1s

图2 原子氧暴露试验前后材料 C 1s和 O 1s峰变化状况

Fig.2 XPS spectra of C 1s and O 1s of CFCE before and after AO exposure experiments

表3 为原子氧累积通量 1.0×10^{21} atoms/cm² 后氰酸酯复合材料 C 1s不同峰及所占相对面积比例。

表3 原子氧试验前后氰酸酯复合材料 C 1s不同峰及所占相对面积比例

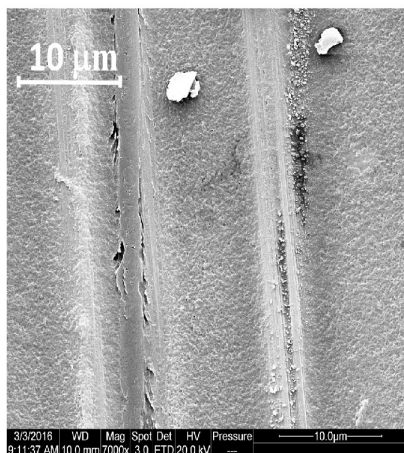
Tab.3 Relative area proportions of carbon species of CFCE before and after AO exposure experiments

试验	binding energy /eV	chemical bond	relative area /%
Control CFCE C 1s	284.85	C—H/C—C	77.3
	286.34	C—O	18.3
	289.17	C—N	4.4
Exposed CFCE C 1s	284.78	C—H/C—C	54.3
	286.08	C—O	24
	288.72	C—N	21.7

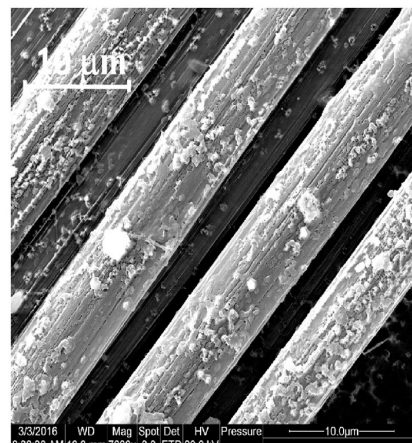
表3 可见 C—H/C—C 一方面遭到破坏形成 C—O,致使 C—O 增多,另一方面形成可挥发性的气体 CO₂、CO 等逸出材料表面,因此 C—O 的相对面积比例变化程度很小。而 N 原子连接在三嗪环结构中,破坏 C—N 所需能量较大,因此 C—N 的相对面积比例有所增加。

2.4 SEM

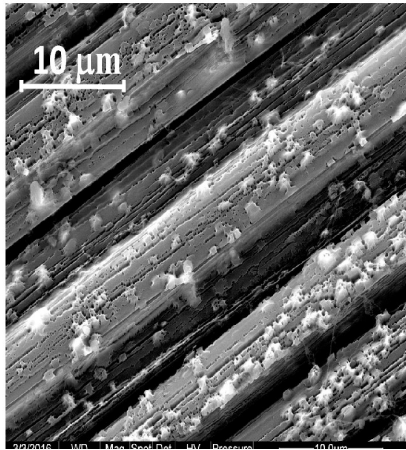
图3 是材料随原子氧累积通量增加而发生的表面变化过程。随着原子氧累积通量的增加,复合材料表面的树脂脱落,纤维表面粘连的树脂逐渐减少,碳纤维暴露在原子氧环境中,表面出现蚀坑,且数量及形状逐渐变大,蚀坑相连,最终沿纤维方向形成一条沟壑。



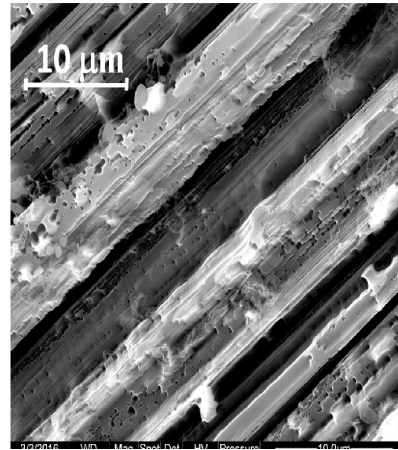
(a) 暴露试验前



(b) 2×10^{20} atoms/cm²



(c) 5.5×10^{20} atoms/cm²



(d) 1×10^{21} atoms/cm²

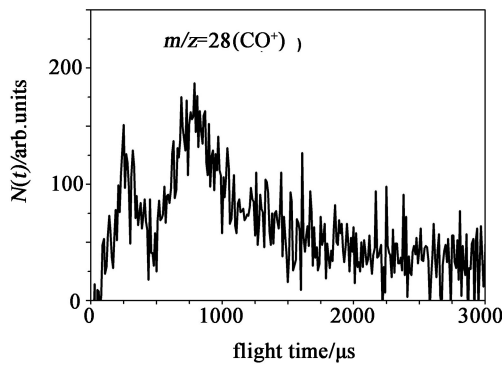
图3 材料随原子氧累积通量增加而发生的表面变化过程

Fig.3 High magnification SEM images of CFCE versus different AO fluence

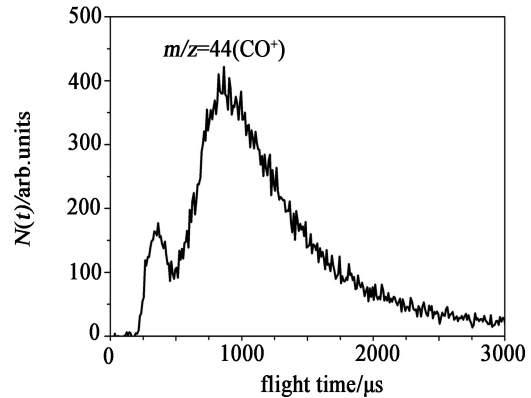
2.5 散射试验结果分析

质谱仪探测到的挥发产物的谱图见图4。从质谱仪探测到的反应信号看出,高能原子氧与碳纤维增强氰酸酯材料相互作用后主要生成物是可挥发性的CO、CO₂、H₂O、OH和CH₃,这主要是该材料是以C、H元素为主的聚合物,高能氧束源能够打断其中的C—C、C—H键等,反应之后生成以上挥发性物质。

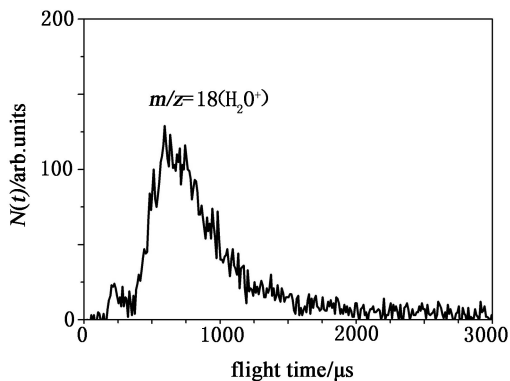
从图4中可以看出,反应信号主要有两个峰,这是因为高能氧束源包含了高能氧原子与高能氧分子,高能氧原子速度略大于高能氧分子,两者与材料分别发生反应并产生挥发性物质,因此产物飞行时间谱中速度较快的是高能氧原子与材料之间反应信号,较慢的是高能氧分子与材料之间的反应信号。



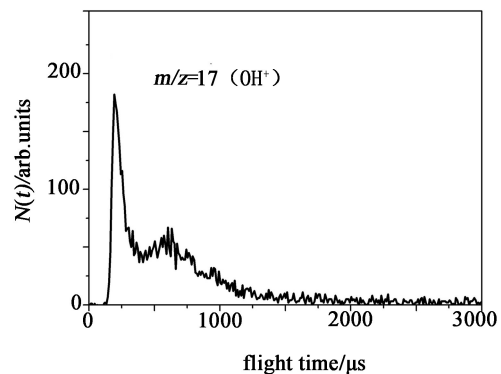
(a) CO 谱图



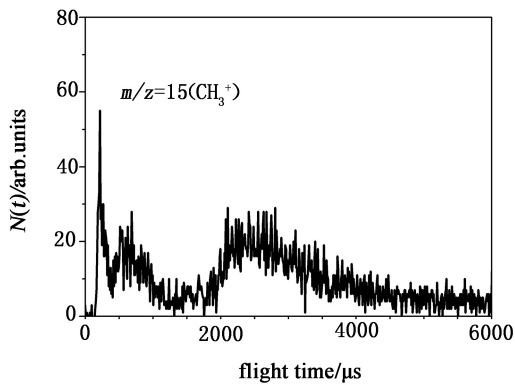
(b) CO₂ 谱图



(c) H₂O 谱图



(d) OH 谱图



(e) CH₃ 谱图

图 4 质谱仪探测到的挥发产物的谱图

Fig. 4 Scattering experiments signals detected by mass spectrometer

根据谱图,计算高能氧原子产生的挥发物的相对强度,如图 5 所示。可以推断,高能原子氧束源与材料之间的微观反应过程及难易程度。反应散射信号中 $m/z=17, 28, 44$, 相对强度较高,说明反应相对容易。高能氧原子与复合材料发生反应时,产物 CO_2/CO 之比为 1.28。

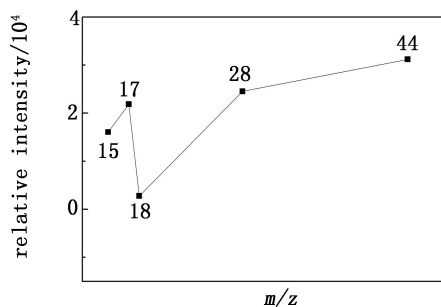


图 5 高能氧原子产生的挥发物的相对强度

Fig. 5 The relative intensity of hyperthermal scattering signals with different mass for CFCE

3 结论

(1) 碳纤维增强氰酸酯复合材料的受原子氧腐蚀率为 $(2.20 \pm 0.36) \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atoms}$ 。

(2) 表面化学结果表明,样品表面受原子氧腐蚀后,碳纤维暴露于材料表面,C 元素原子相对浓度增加,O 元素基本不变。

(3) 随着原子氧累积通量的增加,复合材料表面的树脂脱落,碳纤维暴露在原子氧环境中,表面出现蚀坑,且数量及形状逐渐变大,蚀坑相连,最终沿纤维方向形成一条沟壑。

(4) 高能氧原子与复合材料发生反应,较容易生成产物 OH、CO、CO₂,产物 CO₂/CO 之比为 1.28。

参考文献

- [1] 于振海. POSS 改性氰酸酯基复合材料及其抗原子氧损伤效应研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
- [2] 孙九立,张秋禹,刘金华,等. 低地轨道低地球轨道环境中原子氧对空间材料的侵蚀及防护方法[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(8): 631-635.
- [3] 李胜刚,李春东,田修波,等. 激光源原子氧对 Kapton 薄膜和 Kapton/Al 薄膜二次表面镜性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(6): 590-595.
- [4] 张蕾,严川伟,屈庆,等. 原子氧对聚酰亚胺表面侵蚀及有机硅涂层保护[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 78-81.
- [5] BANKS B A, BACKUS J A, MANNO M V, et al. Atomic oxygen erosion yield prediction for spacecraft polymers in low earth orbit[R]. Toronto, Canada: 1996;26.
- [6] EDWARD M. Silverman, space environmental effects on spacecraft: leo materials selection guide [R], NASA Contractor Report 4661.