

环氧树脂 648 和 TDE-85 的质子辐照损伤效应研究

姜利祥^{1,2}, 盛磊¹, 陈平¹, 何世禹²

(1. 北京卫星环境工程研究所, 北京 100094; 2. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘要: 通过地面模拟空间环境质子辐照条件 (质子能量 $E_p=150\text{ keV}$, 束流密度 $A=2.0\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 辐照剂量范围 $\Phi=(0\sim 5.0)\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$; 真空度 10^{-6} Pa , 环境温度 120 K), 研究了不同辐照剂量下环氧树脂浇注体 648 和 TDE-85 的质量损失、弯曲强度和表面粗糙度的变化。试验结果表明, 随着辐照剂量的增加, 质量损失呈现先加速递增后趋于平缓的趋势; 648 的弯曲强度呈单边下降趋势, TDE-85 的弯曲强度呈现先上升后下降的趋势, 树脂表面产生了碳化效应, 表面粗糙度发生了不同程度的变化。

关键词: 质子辐照; 环氧树脂; 质量损失; 弯曲强度; 碳化效应

中图分类号: 0434.2; V45

文献标识码: A

文章编号: 1673-1379 (2006) 03-0134-04

1 前言

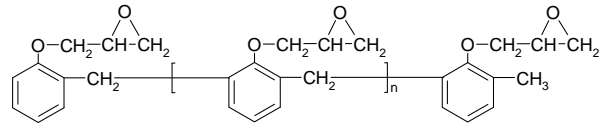
环氧树脂 648 和 TDE-85 由于其优异的性能在各国的航天领域已得到广泛应用^[1]。航天器在轨服役期间将受到各种空间环境因素的强烈作用, 其中: 高真空、低温条件下的太阳电磁辐照和带电粒子辐照会破坏航天器上高分子材料的化学键, 使材料产生质量损失、表面析气现象, 机械性能恶化^[2~4]。质子主要存在于地球内外辐射带和宇宙射线中, 尤其是宇宙射线, 其成分绝大部分是质子。质子在银河宇宙射线中占 85%, 在太阳宇宙射线中更是高达 99%, 故太阳宇宙射线又称为太阳质子。质子辐照作用于材料, 主要是通过直接电离来损失能量。它与原子的外层电子云起作用, 通过一连串的碰撞把吸收物质原子中的电子打出去, 发生与电子的散射作用。质子是空间带电粒子的主要成分, 其对材料造成的辐照损伤是在轨服役航天器材料的主要损伤形式之一。为了更好地评价环氧树脂的在轨服役行为并进行寿命预测, 除了必要的空间暴露试验外, 还应在地面进行空间环境模拟试验。文献 [5,6] 报道了环氧树脂的真空紫外辐照损伤效应。本文利用空间综合环境模拟设备模拟 150 keV 质子辐照环境, 研究环氧树脂浇注体 648 和 TDE-85 在空间环境质子辐照作用下质量损失、力学性能和表面的变化。此方面的

研究还未见文献报道。

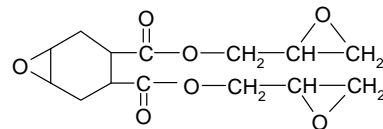
2 实验部分

2.1 试验材料

环氧树脂 EP648, 环氧值 0.46 eq/100g, 天津合成材料研究所生产, 分子结构式为:



环氧树脂 TDE-85, 即: 4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯, 环氧值: 0.84~0.87, 分子结构式为:



用专用工具将试样切割, 尺寸大小为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

2.2 试验方法和仪器

质子辐照试验在空间综合环境模拟设备上进行。质子能量 $E_p=150\text{ keV}$; 束流密度 $A=2.0\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; 辐照剂量范围 $\Phi=0\sim 5.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$; 真空度 10^{-6} Pa , 环境温度 120 K 。

质量损失的测试在 Sartorius 公司生产的

收稿日期: 2006-01-20

作者简介: 姜利祥 (1971-), 男, 工学博士, 主要从事空间环境效应地面模拟、评价与防护技术研究工作。联系电话: (010) 68746648。

MC210S 高精度微量天平上进行, 精度为十万分之一。分别称量辐照前后试样的质量, 每个试样测量 3 次, 取平均值, 并按下式计算单位面积质量损失: $SAML=(M_0-M)/S$, 式中: M_0 为辐照前的质量, g; M 为辐照后的质量, g; S 为辐照面积, m^2 。弯曲强度的测试按照 GB2570-81 标准, 采用三点加载简支梁法, 在电子万能材料试验机 MTS 上进行, 加载速度 $v=2\text{ mm/min}$ 。析气成分测试在 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 $1\sim 500\text{ m.e.}$, 测量精度为 0.5 m.e. , 利用国产 XJP-6A 型光学显微镜下观察试样的表面形貌。SEM 分析在 HITACHI-S520 扫描电镜上进行, 加速电压为 20 kV 。AFM 分析在 Nanoscope IIIa Dimensin 3100 上进行。

3 结果与讨论

3.1 质量损失的变化

图 1 为环氧树脂浇注体的 $SAML$ 与质子辐照剂量关系。可见, 随着质子辐照剂量的增加, 质量损失均呈加速递增随后趋于平缓的趋势。在 $(0.1\sim 1.0)\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量区间, 648 和 TDE-85 的质量损失均加速递增。由于此时的辐照剂量较小, $SAML$ 主要来自于真空效应的影响, TDE-85 的 $SAML$ 小于 648, 表明 TDE-85 的真空质损性能优于 648。随着辐照剂量的增大, 648 和 TDE-85 质量损失均呈趋于平缓的趋势。当辐照剂量为 $5.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 时, 648 的 $SAML$ 比 TDE-85 高 33%。这表明 TDE-85 的质子辐照质损性能优于 648。

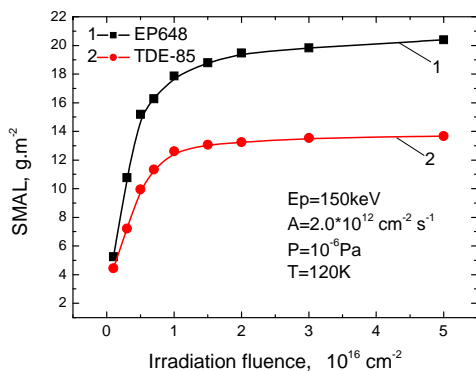


图 1 环氧树脂浇注体的质量损失与质子辐照剂量关系
Fig.1 Mass loss of epoxy resin vs. proton irradiation fluence

3.2 弯曲强度的变化

图 2 为环氧树脂浇注体 648 和 TDE-85 的弯曲强度与质子辐照剂量关系。由图中可见, 辐照前, TDE-85 的弯曲强度优于 648。随着辐照剂量的增加, TDE-85 的弯曲强度呈现先上升后下降趋势, 648 的弯曲强度呈单边下降趋势。带电粒子辐照将导致环氧树脂表面产生交联和降解效应。质子辐照弯曲强度发生变化的拐点在 $(0.1\sim 0.5)\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量区间 (图 2 中曲线 2), 与电子辐照相比明显提前^[7], 这可能是由于质子的质量远大于电子, 对环氧树脂的辐照损伤形式中降解效应占优。但是质子的射程低于电子, 在环氧树脂表面的作用深度较浅, 因此, 随着辐照剂量的增加, 弯曲强度的变化趋势趋于平缓。在 $(0\sim 5.0)\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量区间, 648 弯曲强度的最大变化幅度为 22.8%, 而 TDE-85 弯曲强度的最大变化幅度为 21%。

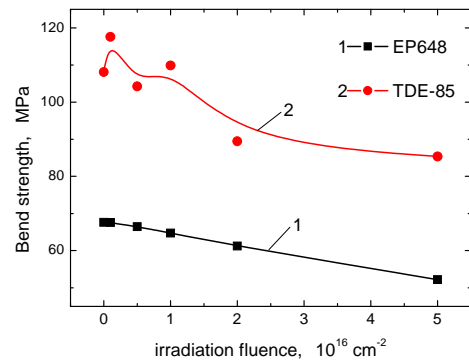


图 2 环氧树脂浇注体的弯曲强度与质子辐照剂量关系
Fig.2 Bending strength of epoxy resin vs. proton irradiation fluence

3.3 表面的变化

3.3.1 表面碳化

利用光学显微镜对质子辐照前后环氧树脂浇注体表面的宏观形貌变化进行了观察, 如图 3 所示。可见, 质子辐照导致树脂表面颜色发生改变, 且随着辐照剂量的增加, 颜色逐渐变深。分析是由于质子与基体表面发生反应, 虽然 C-H 键的键能比 C-C 键的键能高, 但由于活化能沿着分子链的传递而分散了能量, 保护了主链不断裂, 而氢原子在碳的周围较容易受到攻击, 分子链上的氢首先被夺取。MS 的分析结果也证实了这一点。

失去氢后,部分 C-C 键开始受到破坏,随着辐照剂量的增加,键断裂的数量也逐渐增加,导致碳富集效应加重,颜色逐渐变深。质子辐照对环氧树脂表面的损伤深度(图 3 中 b 和 d)低于电子辐照^[7]。

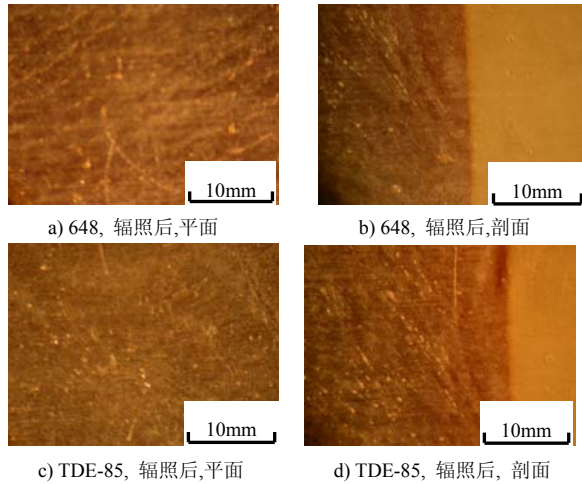


图 3 质子辐照 648 和 TDE-85 表面的碳化效应
 $E_p=150\text{ keV}$, $\phi=5.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, $A=2.0\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
 Fig.3 Carbonization effects of proton irradiation on epoxy resin 648 and TDE-85

3.3.2 表面粗糙度

图 4 为质子辐照前后环氧树脂 648 和 TDE-85

表面微观结构的 AFM 形貌。深色代表表面的低位区,浅色代表表面的高位区。辐照前,648 表面高低起伏不平整,表面呈块状突起,突起的大小和密度分布也不均匀(图 4-a)。表面突起的最高点高度 R_z 为 73.45 nm,表面平均粗糙度 R_a 为 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 。 $5.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量下,树脂表面的块状突起呈现细化且均匀分布的趋势,局部突起连接成条状(图 4-b)。648 表面的 R_z 为 43.32 nm,与辐照前相比降低了 30.13 nm, R_a 为 6.17 nm,与辐照前相比降低了 33.83 nm,而电子辐照导致表面平均粗糙度升高,这表明质子与电子辐照的作用形式存在着不同。

TDE-85 辐照前的表面呈现犁沟状形貌,表面有针状细小突起。TDE-85 表面的 R_z 为 111.28 nm, R_a 为 $0.011\text{ }\mu\text{m}$ (图 4-c)。 $5.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量下,针状突起消失,表面呈细化趋势(图 4-d)。与辐照前相比, TDE-85 表面的 R_z 和 R_a 均大幅度降低,与 648 体系的变化趋势相同。由 AFM 结果可见,质子辐照导致环氧树脂表面的粗糙度明显降低,即表面平整度增加,这与电子辐照的损伤形式恰好相反。

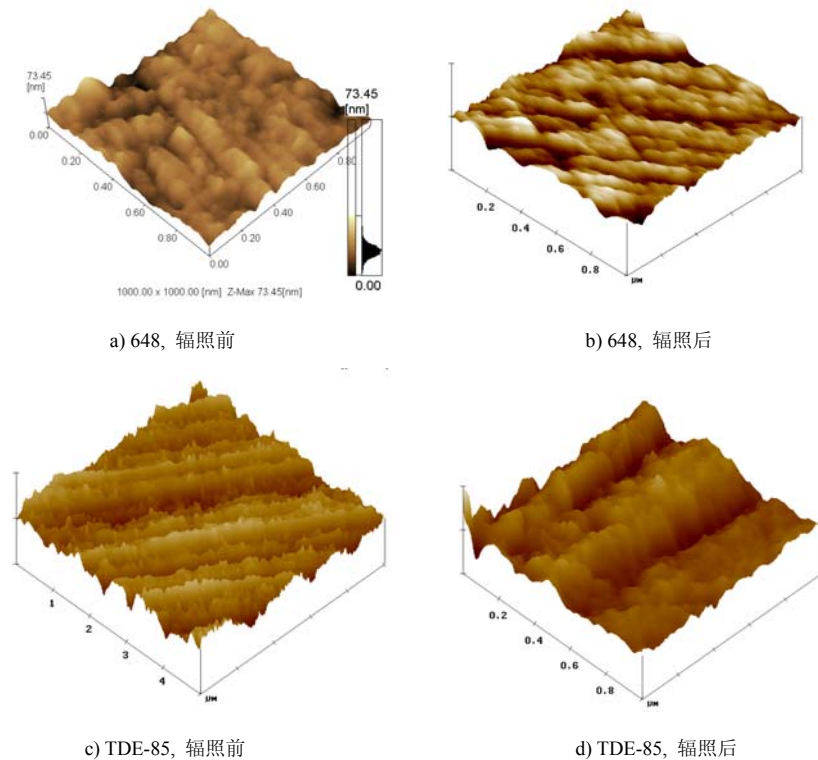


图 4 质子辐照前后 648 和 TDE-85 表面的 AFM 形貌
 $E_p=150\text{ keV}$, $\phi=5.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, $A=2.0\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
 Fig.4 AFM of epoxy resin 648 and TDE-85 before and after proton irradiation

4 结论

上述试验结果表明, 地面模拟空间环境质子辐照条件可以使环氧树脂 648 和 TDE-85 产生明显的损伤效应。通过对比 648 和 TDE-85 的试验结果可以得出以下结论:

(1) 质子辐照导致环氧树脂浇注体产生质量损失。随着辐照剂量的增加, 质量损失呈加速递增随后趋于平缓的趋势。TDE-85 的质子辐照质损性能优于 648, 当辐照剂量为 $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, 648 的质量损失比 TDE-85 高 33%。

(2) 随着质子辐照剂量的增加, 648 的弯曲强度呈单边下降趋势, 而 TDE-85 的弯曲强度呈现先上升后下降趋势。648 和 TDE-85 弯曲强度的变化幅度不同, 在 $(0 \sim 5.0) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量区间, 648 弯曲强度的最大变化幅度为 22.8%, 而 TDE-85 弯曲强度的最大变化幅度为 21%。

(3) 质子辐照导致环氧树脂表面颜色加深并出现碳化效应, 随着辐照剂量的增大, 碳富集效应加重, 颜色逐渐变深。质子辐照对环氧树脂表面的损伤深度低于电子辐照。

(4) 质子辐照导致环氧树脂表面的粗糙度明显降低, 即表面平整度增加, 这与电子辐照的损伤形式恰好相反。

参考文献 (References)

[1] 姜利祥, 何世禹, 杨德庄, 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 Lixiang, He Shiyu, Yang Dezhuang, Sheng Lei, *et al.* Application of carbon

(graphite) fiber/epoxy composites in the spacecraft and the research on their behaviors[J]. Journal of Materials Engineering. 2001, 9: 39~43]

[2] Shalin E Radiy, Minakov T Vyatgheslav, Deev S Ivan. 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[C]. Toulouse, France, 1997-6:16~20

[3] Barbashev E A, Dushic M I. Some experiment results on polymer materials in open space[J]. Space Technology and Materials (in Russian), Science Press, Moscow, 1982:78~84

[4] Grammer L H, Wightman P J, Young R P, Slemp S W. Surface characterization of LDEF carbon fiber/polymer matrix composites in LDEF-69 months in space[R]. A S Levine, ed. NASA Conference Publication 3275 Part 2, NASA, Hampton, VA, 1995: 601~612

[5] 姜利祥, 何世禹, 杨德庄. 纳米 TiO_2 改性 M40/EP648 抗真空紫外辐照性能研究[J]. 材料研究学报. 2003, 17(4): 427~431[Jiang Lixiang, He Shiyu, Yang Dezhuang. Resistance of nano- TiO_2 modified M40/EP648 composite to vacuum ultraviolet irradiation[J]. Chinese Journal of Materials Research. 2003, 17(4): 427~431]

[6] 姜利祥, 何世禹, 杨德庄, 盛磊等. 真空紫外辐照 CF/EP 损伤效应研究[J]. 应用激光. 2002, 22(4): 409~412[Jiang Lixiang, He Shiyu, Yang Dezhuang, Sheng Lei, *et al.* A study of damage effects of CF/EP under vacuum ultraviolet radiation[J]. Applied Laser. 2002, 22(4): 409~412]

[7] 姜利祥, 盛磊等. 空间级环氧树脂浇注体的电子辐照效应研究[J]. 航天器环境工程. 2004, 21(3): 49~54[Jiang Lixiang, Sheng Lei, *et al.* Research on effect of electronic irradiation of epoxy resin 648 and TDE-85[J]. Spacecraft Environment Engineering. 2004, 21(3): 49~54]

Study on Effect of Proton Irradiation on Epoxy Resin 648 and TDE-85

JIANG Lixiang^{1,2}, SHENG Lei¹, CHEN Ping¹, HE Shiyu²

(1. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China;
2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Mass lose, bending strength and surface coarseness of epoxy resin 648 and TDE-85 with different irradiation dosages are studied by simulating proton irradiation conditions of space environment on the ground, that is proton energy $E_p=150 \text{ keV}$, beam density $A=2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, irradiation dosage range $\Phi=(0 \sim 5.0) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, vacuum degree 10^{-6} Pa , and environment temperature 120 K . The test results show that with the increase of irradiation dosage, mass lose tends to increase sharply at first and then to grow gently, bending strength of epoxy resin 648 decreases monotonically, bending strength of TDE-85 increases firstly and then decreases, the resin surface shows carbonization effects and surface coarseness changes to some extents.

Key words: proton irradiation; epoxy; mass loss; bending strength; carbonization effects