

国外热塑性树脂基复合材料低轨原子氧 环境效应研究进展

翟睿琼, 姜利祥, 田东波, 刘宇明, 姜海富

(北京卫星环境工程研究所, 北京 100094)

摘要: 针对具有良好应用前景的热塑性树脂基复合材料, 调研并分析了国外飞行试验获得的数据, 从原子氧反应率、力学性能退化、微裂纹等多个方面分析研究了原子氧环境对热塑性树脂基复合材料作用效应, 为空间站等低轨道航天器结构材料的设计和选择提供依据。

关键词: 原子氧; 热塑性树脂; 复合材料; 飞行试验; 性能退化

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.03.012

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)03-0064-06

Review on Research Progress of AO Effects on Thermoplastic Composites at Abroad

ZHAI Rui-qiong, JIANG Li-xiang, TIAN Dong-bo, LIU Yu-ming, JIANG Hai-fu

(Beijing Institute of Satellite Environment Engineering, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: As the thermoplastic composites (TPCM) are promising for future application, the AO effects on TPCM were discussed in this paper based on the data from flight experiments in foreign countries in aspects of AO erosion rate, mechanical performance degradation, microcracks, etc, so as to provide a reference for material selection and design of low-orbit spacecrafts such as space stations in the future.

KEY WORDS: atomic oxygen; thermoplastic resin; composite materials; flight experiment; property degradation

随着空间站、高分辨率对地观测系统等低轨道长寿命航天器的研制, 低轨道空间环境对航天器外露材料的影响正逐步受到航天器设计人员的关注。美国宇航局(NASA)及世界各国的航天机构先后投入了大量的资金和精力, 开展飞行搭载及地面试验研究, 获得了大量空间环境下材料性能退化的数据。

空间结构材料中碳纤维增强的热塑性树脂基复合材料(FR/TPCM)不仅具有密度小、比强度高、比模高、热膨胀系数小等一系列优异特性^[1], 而且在抗冲击能力、耐湿热性等方面优于目前广泛使用的碳/环氧热固性树脂基复合材料, 符合航天器复合材料未来发展的需求^[2-4], 因而在航天领域具有广阔的应用前景。空间环境适应性是影响航天器结构材料选用的重要因

收稿日期: 2015-01-19; 修订日期: 2015-01-31

Received: 2015-01-19; Revised: 2015-01-31

作者简介: 翟睿琼(1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为空间综合环境效应。

Biography: ZHAI Rui-qiong(1986—), Female, Master, Research focus: space environment effects.

素。原子氧作为低地球轨道(Low Earth Orbit, LEO)环境中残余大气的主要成分,具有极强的活性,其高速撞击在航天器表面会改变表面材料的光学和力学特性,因此它被认为是造成航天器材料失效的主要环境因素之一^[5-7]。国外对FR/TPCM的原子氧环境效应研究以飞行试验为主要手段,获得了大量数据,关于地面模拟试验方面的研究较少。

文中针对国外飞行试验中获得的部分FR/TPCM性能数据进行了整理、分析和研究,为我国低轨道空间材料暴露试验的开展提供了依据。

1 FR/TPCM 空间暴露试验简介

空间暴露试验能够让材料经历最真实的空间环境考验,因而具有很高的可信度与应用价值。从20世纪80年代至今,国外航天机构通过多次空间飞行任务开展了材料的原子氧环境效应研究^[8],主要包括长期暴露试验装置(LDEF)、材料与原子氧作用效应试验(EOIM)、哈勃太空望远镜(HST)以及其他一些飞行任务(如AOE)。其中,搭载有热塑性树脂基复合材料的飞行试验主要是LDEF,EOIM-Ⅲ,LDCE。

1.1 长期暴露试验装置

长期暴露试验装置(Long Duration Experiment Facility, LDEF)是截止目前在轨时间最长的空间材料暴露试验装置,其上搭载了上千种材料样品,返回后获取的大量数据是研究和掌握原子氧环境效应最宝贵的数据体系^[9]。对未来长寿命高可靠航天器的研制具有十分重要的参考和研究价值。

LDEF由STS 41-C航天飞机于1984年发射入轨,轨道高度约470 km,在轨时间为69个月,其所经历的低地球轨道空间环境如下: $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 高真空, 100~400 nm 紫外辐照强度为4 500~14 500 esh,电子与质子辐射强度约为 2.5×10^5 rads,原子氧束流密度约 $10^3 \sim 9.02 \times 10^{21}$ atoms/cm², 0.1~2.5 mm 的微流星与空间碎片数>36 000个,宇宙射线约为6 rads,大约经历了34 000个温度区间在-29~71℃的热循环。LDEF在服役期内保持一端对地定向,其上各个样品的定位以排(1—12)和列(A—F)的形式给出,如图1所示^[10]。研究人员对LDEF不同位置处的原子氧(AO)积分通量和紫外辐射剂量进行了分析计算,如图2和图3所示^[11-12]。在NASA对LDEF原子氧积分通量计算时考虑了分子热运动的影响,因而比早期的MSIS-86模型所预估出来的值要高一些。

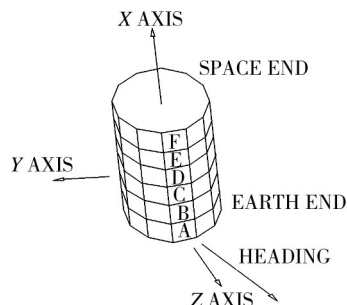


图1 LDEF定向

Fig.1 LDEF orientation

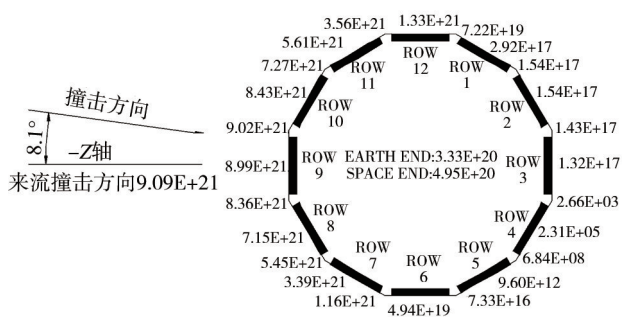


图2 LDEF上各个位置所遭受的原子氧剂量

Fig.2 Atomic oxygen fluence at each LDEF tray location

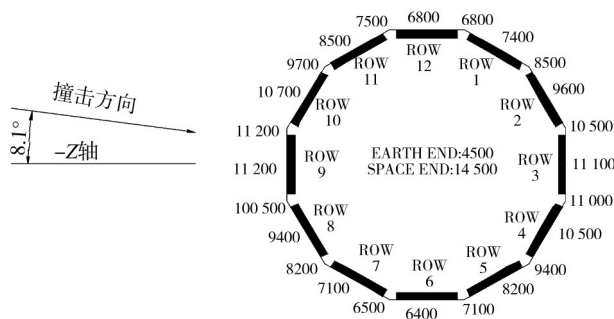


图3 LDEF上各个位置经受的等效太阳照射时间

Fig.3 Equivalent sun hours at the end of the mission at each LDEF tray location

1.2 材料与原子氧作用效应试验-Ⅲ与长期暴露候选试验

材料与原子氧作用效应试验-Ⅲ (Effects of Oxygen Interactions with Materials-Ⅲ, EOIM-Ⅲ) 飞行任务由STS-46航天飞机于1992年搭载升空,轨道高度为229 km,在轨时间为42.5 h。试验装置不同位置所经受的原子氧剂量为 $1.0 \times 10^{20} \sim 3.5 \times 10^{20}$ atom/cm²。除EOIM-Ⅲ外,STS-46上还搭载了多个试验有

效载荷,其中包括长期暴露候选试验(Long Duration Candidate Exposure,简称LDCE)等。

1.3 飞行试验中选取的FR/TPCM材料种类

上述LDEF暴露试验和STS-46航天飞机飞行试验中搭载的FR/TPCM种类和所经受空间环境的相关信息见表1^[11]。其中给出了原子氧环境、紫外环境、真空环境等3种环境因素,试验样品涉及11种热塑性复合材料。

2 FR/TPCM飞行试验结果分析

2.1 原子氧反应率

来自LDEF和STS-46上暴露于原子氧环境中FR/TPCM试件的厚度损失见表2,并计算了相应的原子氧反应率。数据表明,LDEF长期暴露飞行试验中,聚砜树脂体系复合材料的原子氧反应率大致在

表 1 飞行试验中低轨暴露的碳/热塑性树脂基复合材料种类
Table 1 Composite carbon/thermoplastic resin materials exposed to the LEO environment

飞行试验	原子氧束流密度/(atoms·cm ⁻²)	紫外辐照等效太阳时/esh	真空环境/Pa	热塑性复合材料
LDEF-A0134-M0003-8(9排)	8.99 × 10 ²¹	11 200	10 ⁻⁶	C3000/P1700
				C6000/P1700
				T300(纤维)/P1700
LDEF-A0171-M0003-10(8排)	7.15 × 10 ²¹	9 400		HMF-322/P1700/ ± 45°
LDEF-M0003-10(4排)	2.31 × 10 ⁵	10 500	10 ⁻⁶	T300(纤维)/P1700
				T300/PES
LDEF-M0003-8(3排)	1.32 × 10 ¹⁷	11 100		T300(纤维)/P1700
STS-46 EOIM-3	0.193 × 10 ²¹	8.3		AS4/PEEK
STS-46 LDCE	0.193 × 10 ²¹	8.3		IM7/PEEK

表 2 碳/热塑性树脂基复合材料的原子氧反应率
Table 2 Atomic oxygen erosion rates for carbon/thermoplastic resin composite materials

复合材料	飞行试验	入射偏角/(°)	原子氧剂量/(×10 ²¹ atoms·cm ⁻²)	厚度损失/μm	原子氧反应率/(×10 ⁻²⁴ cm ³ ·atom ⁻¹)
HMF 322/P1700 聚砜树脂(±45°)	LDEF A0171	38	7.15	64~157	0.92~2.3
T300/P1700 聚砜树脂[0,90]纤维	LDEF 0003-10	38	7.15	-	1.1
T300/P1700 聚砜树脂[0,90]纤维	LDEF 0003-8	8	8.99	135	1.7
IM7/PEEK	STS-46 LDCF	0	0.193	5~7	2.7~3.8
IM7/PEEK	STS-46 LDCE	0	0.193	5.36	2.69
AS6/PEEK	STS-46 EOIM-3	0	0.193	6	3.2

1 × 10⁻²⁴ cm³/atom 左右;航天飞机短期暴露获得的聚醚醚酮树脂体系复合材料的反应率大致在 3 × 10⁻²⁴ cm³/atom 左右。事实上,短期暴露主要是原子氧与表面树脂基体的反应,而经过长期暴露的复合材料,其表面树脂基体受到严重剥蚀,大面积的纤维区暴露出来,因此长期暴露的原子氧反应率主要决定于碳纤维与原子氧的反应率^[10]。复合材料碳纤维的原子氧反应率比树脂基体低得多,因而,同种复合材料短期暴露试验获得的原子氧反应率通常比长期暴露获得的数值大。

飞行试验中搭载的热固性树脂基复合材料的原子氧反应率见表3,数据显示,热固性树脂基复合材料的原子氧反应率大致在 1 × 10⁻²⁴ cm³/atom 左右。可以认为,热塑性树脂基复合材料与热固性树脂基复合材料的原子氧反应率基本相当。

2.2 力学性能退化

2.2.1 拉伸性能

碳纤维增强聚砜树脂(P1700)基复合材料位于LDEF的迎风面,经受的原子氧积分通量为 8.99 × 10²¹

表3 碳纤维增强热固性树脂基复合材料的原子氧反应率
Table 3 Atomic oxygen erosion rates for composite materials of carbon-reinforced thermoset resin

材料	飞行试验	反应率/($\times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$)
T300/934环氧树脂	LDEF	0.99
T300/934环氧树脂	LDEF	1.35
T300/934环氧树脂	LDEF	1.25
AS-4/3501-6环氧树脂	LDEF	0.8
C6000/PMR-15聚酰亚胺	LDEF	0.9
HMS/934环氧树脂	LDEF	1.0
P75S/934环氧树脂	LDEF	1.0
T300/1034C环氧树脂	STS-5	2.1
T300/5208环氧树脂	STS-5	2.6

atoms/cm²。这些样品采用±45°铺层,避免了纤维方向对拉伸性能测试结果的影响。样品宽为1.27 cm或0.953 cm,长为20.32 cm,厚度为0.4064~0.6096 mm。试验结果分析表明,拉伸强度的损失与材料厚度损失并不成线性关系。

几种碳纤维增强聚砜树脂(P1700)基复合材料在LDEF长期暴露试验后的极限拉伸强度和拉伸模量变化如图4所示^[13]。C3000/P1700和C6000/P1700复合材料试样在空间环境中暴露后拉伸强度和拉伸模量都有一定程度的退化,下降幅度均在15%~30%之间。同样条件下的T300/934和T300/5208碳纤维/热固性树脂基复合材料在飞行试验后,拉伸强度下降了45%~65%,拉伸模量下降了20%~33%。

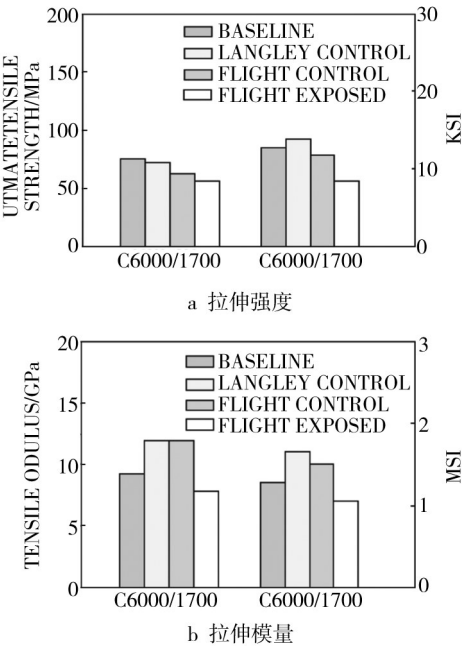


图4 LDEF飞行试验对碳/聚砜树脂复合材料力学性能的影响
Fig.4 Effects of LDEF flight exposure on the mechanical property of carbon/polysulfone composite materials

织物 T300/P1700 聚砜树脂复合材料拉伸样品位于 LDEF 背风面的 D3 位置,所经受的原子氧剂量为 1.32×10^{17} atoms/cm²。飞行试验前后该样品的拉伸强度和拉伸模量测试数据见表4。由于该样品经受的原子氧剂量较小,因此在飞行试验后拉伸性能没有明显的下降。

表4 [0,90]方向 T300 /P1700 复合材料的拉伸性能
Table 4 Tensile property of T300 carbon/P1700 polysulfone fabric [0,90]

测试对象	强度/MPa	模量/GPa	测试次数
飞行前样品初始值	469.5	48~62	3
飞行后背风面拉伸试样	456.4	54.5	2

飞行试验结果表明,迎风面试样经受原子氧飞行试验后,其拉伸性能有一定的下降。拉伸强度的退化程度小于同环境下的热固性树脂基复合材料,拉伸模量的退化程度与热固性树脂基复合材料基本相当。背风面试样经受的原子氧剂量小,飞行试验后拉伸性能无明显退化,可见原子氧是空间环境中影响材料拉伸性能的重要因素。

2.2.2 弯曲性能

织物 T300/P1700 聚砜树脂复合材料弯曲试样位于 LDEF 迎风面的 D9 位置,所经受的原子氧剂量为 8.99×10^{21} atoms/cm²。飞行试验后,其强度和模量均有所下降,见表5。其中弯曲强度下降了约7%~10%,弯曲模量下降了约30%~40%。同样条件下的GY70/X-30, GY70/CE-339, P75S/CE-339, P75S/934 和 GY70/934 等5种碳纤维增强热固性树脂基复合材料弯曲强度下降了约30%,弯曲模量降幅最大的是P75S/934,降幅达到了70%。

表5 [0,90]方向 T300 /P1700 复合材料弯曲性能
Table 5 Flexural property of T300 carbon/P1700 polysulfone fabric [0,90]

测试样品	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	测试次数
初始值	734.3	87.6	3
飞行后迎风面试样	670.9	53.8	4
飞行后背风面试样	799.8	71.7	4

表5中同时列出了背风面试样的弯曲性能数据,数据显示,背风面材料的弯曲性能没有明显下降。根据样品的弯曲性能测试结果,T300/P1700聚砜树脂复合材料的弯曲模量按如下顺序递减:飞行前试样、背风面试样、迎风面试样。强度值各有不同,其中以迎风面样品为最低。

试验结果表明,迎风面试样经受原子氧飞行试验后其弯曲性能有一定的下降,但弯曲强度和弯曲模量的退化程度均小于同环境下的热固性树脂基复合材料。背风面试样经受的原子氧剂量小,飞行试验后弯曲性能无明显退化,可见原子氧是空间环境中影响材料弯曲性能的重要因素。

2.3 微裂纹

LDEF上搭载的织物T300/P1700聚砜树脂复合材料在迎风面(8排D列)和背风面(4排D列)均有分布,它们既有直接暴露的,也有位于遮挡区域的。另外,在Aerospace公司还有一套完整的地面对比样,这些样品被控制在一定温度和湿度环境下,并规避了环境中的灯光。LDEF所经受的热循环环境和T300/P1700复合材料样品每英寸的微裂纹数见表6。

表6 碳/聚砜树脂复合材料出现的微裂纹数/英寸

Table 6 Microcracks/inch of carbon/polysulfone composite materials

试样位置	LDEF热循环	T300碳/P1700聚砜树脂[0,90]
迎风缘暴露	-47 ~ 84 °C温度区间, 循环32 422次	35
尾缘暴露	-33 ~ 77 °C温度区间, 循环32 422次	35
迎风缘有遮挡	低于暴露情况	6
尾缘有遮挡	低于暴露情况	2
地面对比样	没有	0

如表6所示,试验中直接暴露的T300/P1700聚砜树脂试样出现了大量的微裂纹。被遮挡的试样基本不受原子氧的侵蚀,并且经历的热循环极限温度范围较小,样品中微裂纹密度显著低于未遮挡的试样。

3 结论

通过飞行试验的结果分析,可以得出以下几个方面的结论。

1) 原子氧对FR/TPCM产生氧化剥蚀作用,造成FR/TPCM性能退化。

2) 与热固性树脂基复合材料相比,热塑性树脂基复合材料的原子氧反应率与其基本相当,在 10^{-24} cm³/atom量级。

3) 复合材料机械性能退化程度与材料厚度损失不成线性关系。

国内对FR/TPCM的空间环境效应研究起步较晚,尚未见到相关报道。虽然热塑性树脂基复合材料因其在抗冲击性能等方面优于传统的碳/环氧复合材料,但其能否经受得住空间环境的考验,满足航天器研制的的需求,进而替代碳/环氧复合材料在航天器结构上广泛应用,需进一步开展深入的研究工作。

参考文献:

- [1] 李元珍,袁立,纪双英. 碳纤维织物/PEEK热塑性树脂基复合材料光学反射镜研究[J]. 材料工程, 2006(6): 17—19.
LI Yuan-zhen, YUAN Li, JI Shuang-ying. Study on Optical Reflector CF Fabric/PEEK Thermoplastic Composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(6): 17—19.
- [2] 董彦芝,刘芃,王国栋,等. 航天器结构用材料应用现状与未来需求[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(1): 41—44.
DONG Yan-zhi, LIU Fan, WANG Guo-dong, et al. Application and Future Demand of Materials for Spacecraft Structures [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27(1): 41—44.
- [3] 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995
HE Fu, WANG Mao-zhang. Carbon Fiber and Its Composite Materials[M]. Beijing: Science Press, 1995
- [4] 王建昌,安庆升,叶周军,等. 碳纤维复合材料卫星天线的研制[J]. 纤维复合材料, 2007, 24(1): 18—20.
WANG Jian-chang, AN Qing-sheng, YE Zhou-jun, et al. Research and Production of Carbon Fiber Satellite Antenna[J]. Fiber Composite, 2007, 24(1): 18—20
- [5] 都亨,叶宗海. 低轨道航天器空间环境手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1996.
DU Heng, YE Zong-hai. Manual of LEO Space Environment [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1996.
- [6] 黄本诚. 空间环境工程学[M]. 北京: 宇航出版社, 1993.
HUANG Ben-cheng. Space Environment Engineering[M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 1993.
- [7] 郭兴,王鹤,田海,等. 国外低地球轨道空间材料在轨环境试验研究进展[J]. 航天器环境工程, 2009, 26(5): 424—430.
GUO Xing, WANG Yi, TIAN Hai, et al. The Flight Experiments for Effects of LEO Space Environment on Spacecraft Materials[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2009, 26(5): 424—430.
- [8] 童靖宇,向树红,蔡震波. 电阻型传感器原子氧密度及环境效应探测技术[J]. 装备环境工程, 2006, 3(3): 19—24
TONG Jing-yu, XIANG Shu-hong, CAI Zhen-bo. Atomic Oxygen Flux and Environment Effect Detection Technique with Resistance Sensors[J]. Equipment Environmental Engineer-

- ing, 2006, 3(3): 19—24.
- [9] DOOLING D, FINCKENOR M M. Material Selection Guidelines to Limit Atomic Oxygen Effects on Spacecraft Surfaces [R]. NASA/TP-1999-209260, Marshall Space Flight Center, 1999.
- [10] EDWARD M Silverman. Space Environmental Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide[R]. NASA CR-4661, Langley Research Center, 1995.
- [11] BOURASSA R J, GILLIS J R. Atomic Oxygen Exposure of LDEF Experiment Trays, Long Duration Exposure Facility Materials Special Investigation Group-LDEF Supporting Data [R]. NASA CR-19247, Boeing Defense and Space Group, 1992.
- [12] Bourassa R J, Gillis J R, Roussiang K W. Atomic Oxygen and Ultraviolet Radiation Mission Total Exposure for LDEF Experiments[C]// LDEF 1st Post-Retrieval Symposium. NASA CP-3134, 1991: 643—661.
- [13] SLEMP W S, YOUNG P R, WITTE W G, et al. Effects of LDEF Flight Exposure on Selected Polymer Matrix Resin Composite Materials[C]// LDEF 1st Post-Retrieval Symposium. NASA CP-3134, 1991: 1149—1162.

(上接第44页)

由图2和表2分析可知,随着电子辐照注量的增加,C=O先转变为C—O,而后C—O含量逐渐减小;样品表面C—N和C—CO先由无到有,而后随电子辐照注量的增加而减小;C—H含量则随电子辐照注量的增加而逐渐增加。由以上分析可知,在电子辐照下,Kapton/Al薄膜材料发生了分子键断裂和交联,电子辐照使C—CO和C—N键断裂发生脱氧和脱氮。同时,电子辐照引起C—H基团的含量增大。

4 结论

1) 在未辐照作用下,Kapton/Al薄膜的抗拉强度和断裂伸长率随着拉伸速度增加而减小。

2) Kapton/Al薄膜的断裂伸长率和抗拉强度随着电子辐照注量的增加而呈指数减小。

3) Kapton/Al薄膜在电子辐照作用下产生分子键断裂和交联。

4) 电子辐照环境下,C—CO和C—N键的断裂及脱氧和脱氮、C—H基团含量增大是Kapton/Al薄膜力学性能降低的主要原因。

参考文献:

- [1] JOYCE A D, KIM K G, JACQUELINE A T, et al. Mechanical Properties Degradation of Teflon FEP Returned from the Hubble Space Telescope[R]. AIAA-98-0895, 1998: 1—5.
- [2] MICHAEL L A, HARRY L C, DAVID M K, et al. Design and Flight Testing of an Inflatable Sunshield for the NGST[R]. AIAA-2000-1797, 2000: 1—6.
- [3] GRAHNE M S, CADOGAN D P, SANDY C R. Development of the Inflatable Shield in Space (ISIS) Structure for the NGST Program[R]. IAF-00-I.1.04, 2000: 1—12.
- [4] CHARLES G AND HUMPHREY P. Developments and Activities in Solar Sail Propulsion[R]. AIAA-2001-3234, 2001: 1—7.
- [5] NATHAN W G AND JAMES I C. Deployment Modeling of an Inflatable Solar Sail Spacecraft[R]. AIAA-2006-6336, 2006: 1—4.
- [6] LICHODZIEJEWSKI D AND CASSAPAKIS C. Inflatable Power Antenna Technology[R]. AIAA-1999-0895, 1999: 1—5.
- [7] LARRY L, HAMID H, MICHAEL L T. Dynamic Characterization of an Inflatable Concentrator for Solar Thermal Propulsion[R]. AIAA-2001-1406, 2001: 1—4.
- [8] DENNIS A R, JOHN W C, LAWRENCE B F, et al. Electron, Proton, and Ultraviolet Radiation Effects on Thermophysical Properties of Polymeric Films[R]. AIAA-2001-1414, 2001: 1—6.
- [9] DAVID E, MARY H, WHITNEY H, et al. Characterization of Candidate Solar Sail Material Exposed to Space Environmental Effects[R]. AIAA-2004-1085, 2004: 1—5.
- [10] DAVID E, WHITNEY H, TESIA S, et al. Characterization of Space Environmental Effects on Candidate Solar Sail Material [J]. SPIE, 2002(4823): 67—74.
- [11] 沈自才, 郑慧奇, 赵雪, 等. 远紫外辐射下Kapton/Al薄膜材料的力学性能研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(5): 600—604.
- SHEN Zi-cai, ZHENG Hui-qi, ZHAO Xue, et al. Effects of Far Ultraviolet Irradiation on Mechanical Properties of Kapton/Al Film[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27(5): 600—604.