

酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA) 的制备、结构及性能

贾献峰 刘旭华 乔文明 凌立成 龙东辉

(华东理工大学, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

文 摘 采用热塑性酚醛树脂溶液浸渍碳毡, 经过溶胶-凝胶反应和常压干燥后, 制备出一系列不同密度的酚醛浸渍烧蚀体(PICA) ($0.27 \sim 0.47 \text{ g/cm}^3$) 材料, 并系统研究了不同密度的 PICA 碳化前后微观形貌、力学性能及隔热性能的变化规律。结果表明: PICA 具有典型的碳纤维增强酚醛气凝胶复合结构。不同密度的 PICA 均具有优异的力学性能和隔热性能, 且弯曲强度为 $2.2 \sim 16.5 \text{ MPa}$, 热导率为 $56 \sim 62 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$ 。在密度为 0.40 g/cm^3 时, PICA 弯曲强度最大, 热导率最低。进一步通过 $1\,000^\circ\text{C}$ 高温处理之后, 相应的 C-PICA 材料仍然表现出轻质、高强、低热导率的特征。

关键词 热防护材料 酚醛浸渍碳烧蚀体 低密度 溶胶-凝胶

中图分类号: TB332

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.01.013

Preparation and Properties of Phenolic Impregnated Carbon Ablator

JIA Xianfeng LIU Xuhua QIAO Wenming LING Licheng LONG Donghui

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract In this work, we reported an effective method to prepare phenolic impregnated carbon ablator (PICA) by a sol-gel impregnation of phenolic solution into carbon fiber mat, followed by ambient drying. The density of the PICA could be adjusted in a wide range (0.27 to 0.47 g/cm^3) by using different concentrations of phenolic solution. The microstructure, flexural property and thermal insulation property of PICA were systematically investigated. PICA, which are composed of phenolic aerogel reinforced by carbon fiber, exhibit excellent mechanical property (2.2 to 16.5 MPa) and insulation performance [56 to $62 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$]. The highest bending strength of 16.5 MPa and lowest thermal conductivity of $56 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$ can be achieved at a mediate density of 0.40 g/cm^3 . After carbonization at high temperature ($1\,000^\circ\text{C}$), the resulting carbonized C-PICA still exhibit low density, high flexural strength and low thermal conductivity.

Key words Thermal protection material, Phenolic impregnated carbon ablator, Low density, Sol-gel reaction

0 引言

酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA)是由酚醛树脂溶液浸渍碳纤维三维块体组成,是一种低密度($< 0.5 \text{ g/cm}^3$)、低热导率[$< 0.2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$]和低烧蚀量的新型高效热防护材料,能够应用于高热流、高温等极端环境下飞行器大面积热防护系统^[1-5]。该材料最早由 NASA 的 Ames 研究中心在 20 世纪 80 年代开发、FMI 公司制造,率先应用于 Stardust 返回舱迎风面的热防护体系^[6]。PICA 曾是 Orion CEV 的候选热防护材料,并作为“好奇”号 MSL 的迎风面防热材料成功登陆火星^[7],荣获 NASA 的 2007 年度材料奖。2011 年, NASA 与私人太空探索公司 Space-X 合作,将改

进型 PICA-X 确定为 Dragon 太空船的热防护材料。经过多次的飞行演示, PICA 优异的热防护性能得到充分的验证。

据报道,用于 Stardust 返回舱迎风面的 PICA 是由酚醛树脂溶液浸渍预先成型的刚性短切碳纤维块体(Fiberform)构成,具有纤维增强酚醛气凝胶结构^[5]。PICA 的密度大约为 0.27 g/cm^3 , 只有传统碳-酚醛烧蚀材料的五分之一,并能够耐受较高的热流极限($1\,500 \text{ W/cm}^2$, 压力为 $0.10 \sim 0.15 \text{ MPa}$)^[8]。近年来, NASA 及 Space-X 公司不断改进 PICA 的制备方法和工艺,其增强体从早期的刚性 Fiberform 转变为柔性的碳毡,进一步提升了材料的力学性能和隔

收稿日期: 2015-07-29

作者简介: 贾献峰, 1989 年出生, 博士研究生, 主要从事 PICA 材料的相关研究。E-mail: jiaxfecust@163.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 1 期

— 77 —

热性能^[9]。此外,采用碳毡作为增强体可以制备出更大尺寸的 PICA,有利于加工和组装更大面积的热防护材料,并且减少了组装过程中的间隙和接缝问题,进而适用于 MSL(4.5 m) 和 Dragon 飞船大面积的热防护系统。

目前有关 PICA 材料制备方法和工艺的报道甚少,其结构性能的研究也存在大量空白。本文在成功合成热塑性酚醛树脂浸渍液的基础上,通过溶胶-凝胶反应、常压干燥工艺制备出一系列不同密度的 PICA,并系统考察了 PICA 碳化前后的密度、微观形貌、力学性能和隔热性能。

1 实验

1.1 原料

热塑性酚醛树脂浸渍液(PF)由酸催化苯酚-甲醛得到,其浓度稀释至 15wt%~35wt%后,加入一定量的固化剂和催化剂备用;碳毡(PAN基,商品级,密度约为 0.15 g/cm³)。

1.2 试样制备

将 150 mm × 150 mm × 10 mm 的碳毡置于不锈钢模具中,浸渍不同浓度(15wt%、20wt%、30wt%、35wt%)的热塑性酚醛树脂溶液,密闭后置于 80℃,经溶胶-凝胶反应成型,再经过 2 d 老化、常压干燥工艺制备得到 PICA;在惰性气体保护下,经过 1 000℃ 高温处理得到碳化后的 C-PICA。所得材料分别记为 PICA-x 和 C-PICA-x,其中 x 为酚醛树脂浸渍液的浓度。

1.3 分析测试

(1) 密度:根据密度计算公式 $\rho = m/v$,其中 m 为样品的质量, v 为样品体积。

(2) 微观形貌:采用美国 FEI 公司 NOVA Nano SEM450 观察复合材料的微观形貌。

(3) 弯曲性能:按照 GB/T-1449-2005 在电子万能试验机 UTM4104HC 上进行测试。

(4) 隔热性能:采用德国耐驰公司 HFM436 热流导热仪测试样品(z 轴,厚度方向)在室温(25℃)、空气条件下的热导率。

2 结果与讨论

2.1 不同密度 PICA 的制备

图 1 为 PICA 制备示意图,采用不同浓度的热塑性酚醛树脂溶液浸渍碳毡,经过溶胶-凝胶反应、常压干燥工艺制备得到不同密度的 PICA。实验结果表明,经常压干燥得到的 PICA 无明显的体积收缩,高温碳化后,C-PICA 的宏观结构上没有产生明显的裂痕,能够较好的保持碳化前的宏观形貌,这对于热防护材料的力学性能及隔热性能极其重要。

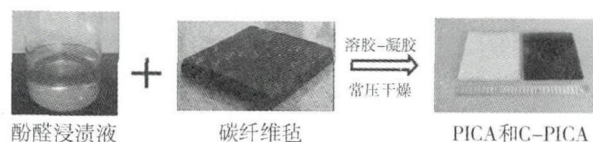


图 1 PICA 制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of PICA

在 PICA 制备过程中,其关键在于热塑性酚醛树脂浸渍液的合成及其溶胶-凝胶反应。合成的热塑性酚醛树脂前驱体在催化剂和固化剂的作用下,可以发生溶胶-凝胶反应,经过常压干燥得到外观为金黄色的酚醛气凝胶。实验发现,改变催化剂用量能够显著调节酚醛气凝胶的颗粒大小和孔隙结构。如图 2(a)所示,当热塑性酚醛树脂溶液浓度为 15wt% 时,不同酚醛树脂与催化剂配比下(P/C)气凝胶成型情况。当 $P/C = 3$ 时,气凝胶内陷,表面粗糙,无法形成规则块体;在 $4 \leq P/C \leq 7$,气凝胶成型规整,外观呈现现金黄色。当 $P/C = 10$ 时,气凝胶完全塌陷成黑色块体。从图 2(b)~(e)可以看出,随着催化剂用量的减少,气凝胶骨架颗粒随之减少,并且颗粒之间的孔隙减小。对于气凝胶结构而言,颗粒和孔隙的减小可能有利于降低气凝胶的热导率^[10]。通过对酚醛气凝胶的结构分析,固定热塑性酚醛树脂浸渍液中 P/C 为 7。

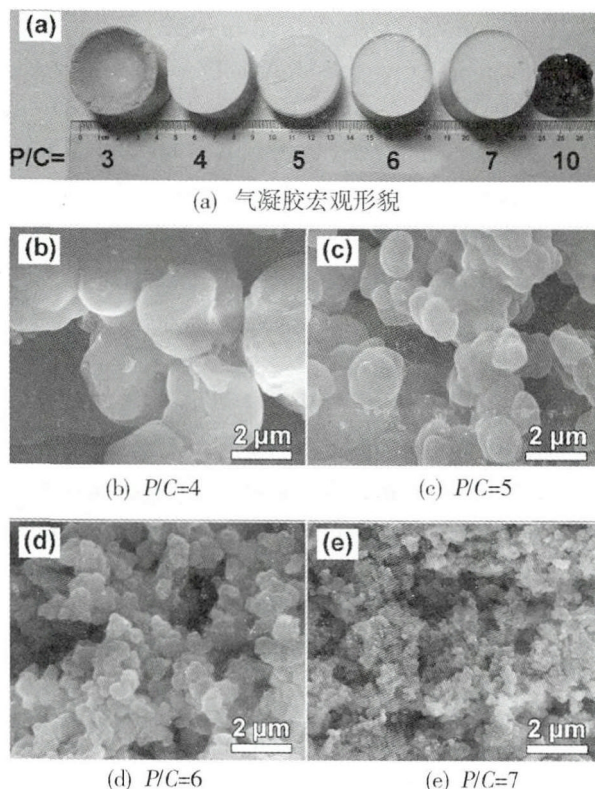


图 2 不同催化剂使用量下的酚醛气凝胶的宏观形貌及微观结构 SEM 图

Fig. 2 Photograph of phenolic aerogel with different ratios of catalyst and SEM images of phenolic aerogels

酚醛浸渍液的浓度对 PICA 的密度有着重要影响。当固定 $P/C = 7$ 后,不同浸渍液浓度制备的 PICA 基本物理特征参数详见表 1。

表 1 PICA 基本物理特征参数

Tab. 1 Characteristic parameters of PICA

树脂浓度 /wt%	酚醛气凝胶 含量 /%	PICA 密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	C-PICA 密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	成碳率 /%
15	44	0.27	0.24	80
20	51	0.30	0.26	75
30	59	0.40	0.32	72
35	67	0.47	0.39	69

从表 1 可以看出,随着浸渍液浓度的增加,PICA 中酚醛气凝胶含量从 44% 增加至 67%,密度从 0.27 g/cm^3 增加到 0.47 g/cm^3 。高温碳化后,PICA 体积基本未收缩,但由于碳化过程中酚醛气凝胶的分解,总

质量减少,导致 C-PICA 的密度略有降低,处于 $0.24 \sim 0.39 \text{ g/cm}^3$ 。

2.2 PICA 碳化前后的微观形貌

图 3 为不同密度 PICA 的 SEM 图,可以看出,碳毡的内部孔隙被酚醛气凝胶有效填充,得到的 PICA 具有碳纤维增强酚醛气凝胶的复合结构,与 NASA 报道的 PICA 微观形貌一致^[5]。从图 3 还可以发现,低浓度热塑性酚醛树脂溶液浸渍,纤维与酚醛气凝胶之间界面结合较为稀疏;随着浸渍液浓度的增加,酚醛气凝胶网络逐渐致密,与碳纤维的界面结合随之紧凑,纤维与酚醛气凝胶之间的界面作用得到增强。图 4 为碳化后 C-PICA 的 SEM 图。可以看出,PICA 经过 1000°C 高温处理之后,酚醛气凝胶碳化得到的碳气凝胶仍能有效的填充在碳纤维的孔隙中,并基本保持了碳化前的微观形貌特征。

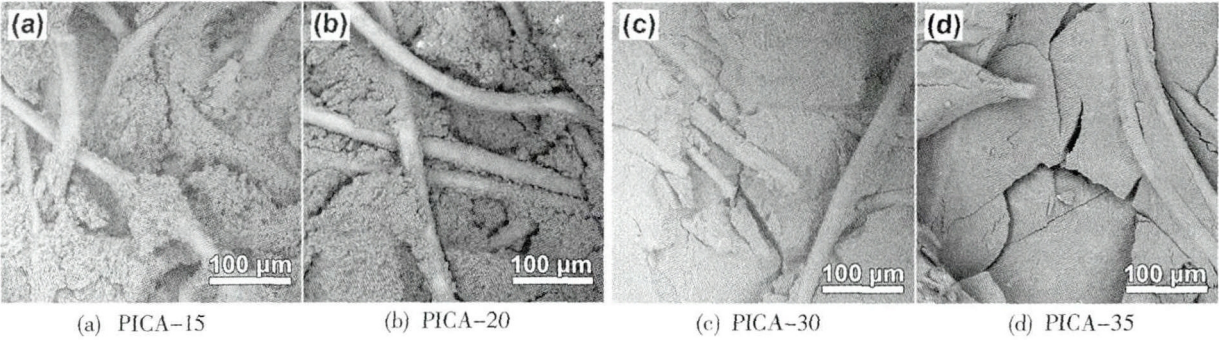


图 3 PICA 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PICA

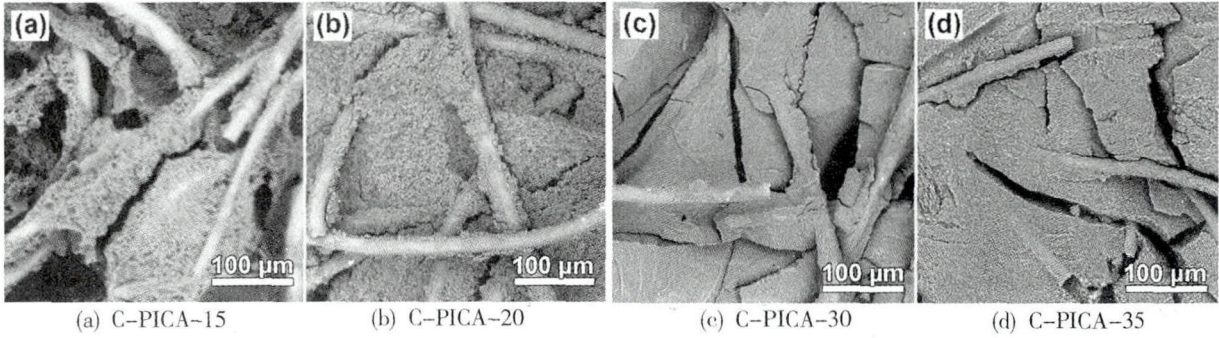


图 4 C-PICA 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of C-PICA

2.3 PICA 碳化前后的力学性能

在保护高速飞行器的过程中,热防护材料需要具备一定的机械强度来承受飞行器强烈振动、急剧热冲击等复杂的热力环境。不同密度的 PICA 和 C-PICA 的弯曲强度如图 5 所示。从图 5(a) 可知,经过弹性形变阶段之后,PICA 开始发生屈服。随着应变的继续增大,低密度的 PICA(PICA-15, PICA-20) 应力没有突然降低,此时材料虽然已经破坏,但由于纤维之间的桥连接,材料还可以承受一定的载荷,表明低密度 PICA 具有一定的韧性;然而,中密度 PICA 宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2016 年 第 1 期

(PICA-30, PICA-35) 在达到最大屈服后,应力迅速降低,发生了脆性断裂。从图 5(b) 可以看出,不同密度的 C-PICA 均表现出一定的断裂韧性。

PICA 和 C-PICA 弯曲性能的具体结果列入表 2。由表 2 可以看出,随着浸渍液浓度由 15wt% 增加到 30wt%,PICA 的弯曲强度从 2.2 MPa 提高到 16.5 MPa;当浸渍液浓度增加到 35wt% 后,弯曲强度略有降低,为 15.0 MPa。这可能是由于 PICA 中酚醛气凝胶含量过高,碳纤维的增强作用受到了抑制。C-PICA 的弯曲强度随浸渍液浓度的变化规律与 PICA 相

同。但由于碳化后 C-PICA 的密度较 PICA 有所降低,相应的弯曲强度略有降低。但是 C-PICA 仍具备优异的力学性能,其弯曲强度最高可达 13.8 MPa。因此,通过改变浸渍液的浓度制备不同密度的 PICA,

可以有效地调节 PICA 中纤维与酚醛气凝胶之间的界面结合强度,提高 PICA 的力学性能,以满足不同环境下的热防护系统要求。

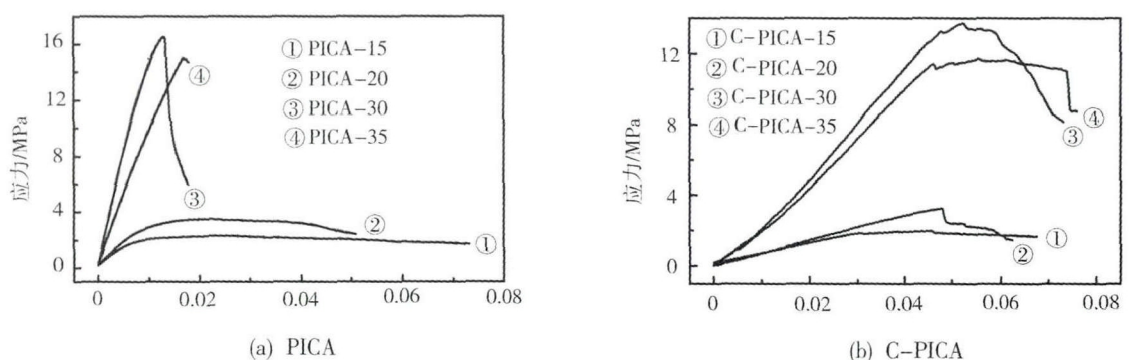


图 5 PICA 和 C-PICA 弯曲应力—应变变曲线图
Fig. 5 Flexural stress-strain curves of PICA and C-PICA

表 2 PICA 和 C-PICA 的弯曲性能
Tab. 2 Flexural properties of PICA and C-PICA

样品	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
PICA-15	2.2	278
PICA-20	3.5	336
PICA-30	16.5	1522
PICA-35	15.0	1011
C-PICA-15	2.0	523
C-PICA-20	3.1	720
C-PICA-30	13.8	3046
C-PICA-35	11.3	2660

导率,在 71~80 mW/(m·K)。综上分析,不同密度的 PICA 在碳化前后都具有较低的热导率,使其作为热防护材料在烧蚀过程中具有优异的隔热性能。

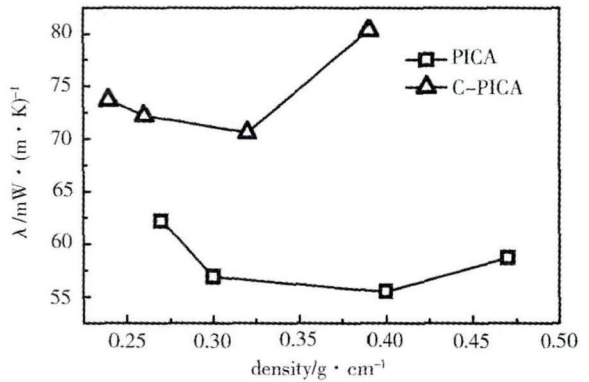


图 6 PICA 和 C-PICA 的热导率
Fig. 6 Thermal conductivity of PICA and C-PICA

2.4 PICA 碳化前后的隔热性能

碳毡具有微米网络孔隙结构,其中纤维之间的接触传热和空气的气体传热都不利于隔热,因而碳毡的热导率较高,其值为 84 mW/(m·K)。随着酚醛气凝胶的引入,纤维中大部分孔隙被低热导率的酚醛气凝胶填充,减少了纤维与纤维之间的接触传热,有效地抑制了自由气体分子的传热和空气对流传热,使得大部分固态传热通过气凝胶传递^[11]。这种独特的碳纤维增强的酚醛气凝胶结构能够大幅度降低材料的热导率。图 6 给出了不同密度的 PICA 和 C-PICA(z 轴方向)在室温下的热导率。

尽管 PICA 的密度在 0.27~0.47 g/cm³ 有较大的变化,但 PICA 热导率基本维持在较低的 56~62 mW/(m·K),并随密度的增加呈现先降低后升高的趋势。当密度为 0.40 g/cm³ 时,PICA-30 热导率最低,为 56 mW/(m·K)。这可能是由于酚醛气凝胶与纤维复合结构在此条件下具有较小的网络尺寸,更能有效地降低气态热导。高温碳化后,由于碳气凝胶具有较好的导热性能,导致 C-PICA 的热导率比 PICA 略有升高。但从图 6 可知,C-PICA 仍具有较低的热

3 结论

以热塑性酚醛树脂溶液为浸渍液,碳毡为增强体,经过溶胶-凝胶反应和常压干燥工艺制备出密度在 0.27~0.47 g/cm³ 的酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA)。

(1) 通过控制热塑性酚醛树脂浸渍液的浓度,可以有效调节 PICA 的界面结合作用,最终调控 PICA 的微观结构与性能。

(2) PICA 的弯曲强度为 2.2~16.5 MPa,热导率为 56~62 mW/(m·K),当密度为 0.40 g/cm³ 时,PICA 弯曲强度最大,热导率最低。

(3) PICA 及其碳化后的 C-PICA 具有纤维增强气凝胶的网络结构。与传统的热防护材料不同,PICA 具有较强的烧蚀性能同时,兼具优异的隔热性能,是一种新型的微烧蚀/隔热一体化的热防护材料,在大面积烧蚀-隔热一体化的热防护系统领域具有广泛的应用前景。

(下转第 90 页)

riveting for sheet materials: state of the art[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1): 27-36.

[3] PICKIN C G, YOUNG K, TUERSLEY I. Joining of lightweight sandwich sheets to aluminum using self-pierce riveting[J]. Materials and Design, 2007, 28(8): 2361-2365.

[4] 邓成江,何晓聪,周森,等. 铝-铜合金异质材料单搭自冲铆接头疲劳特性研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(17): 20-23.

[5] MUCHA J. A study of quality parameters and behaviour of self-piercing riveted aluminium sheets with different joining conditions[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 57(4): 323-333.

[6] 何晓聪,何家宁,柯建宏,等. 自冲铆接头的质量评价及强度可靠性预测[J]. 湖南大学学报自然科学版, 2010, 37(12): 1-4.

[7] ABE Y, KATO T, MORI K. Join ability of aluminum

alloy and mild steel sheets by self-piercing rivet[J]. Journal of Material Processing Technology, 2006, 177(1-3): 417-421.

[8] ABE Y, KATO T, MORI K. Self-piercing riveting of high tensile strength steel and aluminum alloy sheets using conventional rivet and die[J]. Journal of Material Processing Technology, 2009, 209(8): 3914-3922.

[9] SUN X, STEPHENS E V, KHALEEL M. Fatigue behaviors of self-piercing rivets joining similar and dissimilar sheet metals[J]. Int. J Fatigue, 2007, 29(2): 370-386.

[10] 万淑敏,胡仕新,张连洪,等. 模具工艺参数对自冲铆接工艺过程及铆接质量的影响[J]. 机械设计, 2008, 25(4): 62-65.

[11] 许竞楠,何晓聪,曾凯,等. 自冲铆接头组织及性能分析[J]. 焊接学报, 2014, 35(7): 91-95.

[12] 严柯科,何晓聪,张玉涛,等. 轻型车身自冲铆接头拉伸剪切实验研究[J]. 机械设计, 2012, 29(2): 79-82.

(上接第80页)

参考文献

[1] TRAN H, JOHNSON C, RASKY D, et al. 31stThermophysics Conference, June 17-20, 1996[C]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1996.

[2] WILLCOCKSON W H. Stardust sample return capsule design experience[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1999, 36(3): 470-474.

[3] MILOS F S, CHEN Y K. Ablation and thermal response property model validation for phenolic impregnated carbon ablator[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2010, 47(5): 786-805.

[4] RAWAL S P, WILLCOCKSON W H, HUND R A. Carbon phenolic ablative gap filler[P]. U. S. Patent 8 367 178, 2013-2-5.

[5] AGRAWAL P, CHAVEZ-GARCIA J F, PHAM J. Fracture in phenolic impregnated carbon ablator[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2013, 50(4): 735-741.

[6] TRAN H K, JOHNSON C, HSU M T, et al. 32nd Ther-

mophysics Conference, June 23-25, 1997[C]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1997.

[7] 王筠,杨云华,冯志海. 深空探测用热防护材料的现状及发展方向[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(5): 1-11.

[8] MILOS F S, CHEN Y K. Ablation and thermal response property model validation for phenolic impregnated carbon ablator[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2010, 47(5): 786-805.

[9] BECK R A, ARNOLD J O, WHITE S, et al. 21st AIAA aerodynamic decelerator systems technology conference and seminar[C]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, May 23-26, 2011.

[10] 冯坚,冯军宗,姜勇刚,等. 碳气凝胶的传热规律及其在防隔热中的应用[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(2): 1-6.

[11] 高庆福,张长瑞,冯坚,等. 氧化铝气凝胶复合材料的制备与隔热性能[J]. 国防科技大学学报, 2008, 30(4): 39-42.