

PICA-X 的制备及其炭化前后性能研究

贾献峰 王际童 龙东辉 乔文明 凌立成

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

文 摘 采用不同浓度热塑性酚醛树脂溶液浸渍莫来石纤维毡, 经过溶胶-凝胶反应和常压干燥后, 制备出酚醛浸渍陶瓷烧蚀体(PICA-X, $0.45 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$), 后研究了其炭化前后微观形貌、力学、隔热及抗氧化性能。结果表明: PICA-X 具有莫来石纤维增强酚醛气凝胶复合结构, 其弯曲强度为 $26.7 \sim 34.0 \text{ MPa}$, 热导率为 $36 \sim 40 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$ 。经过 $1\ 000^\circ\text{C}$ 炭化后, C-PICA-X 的弯曲强度为 $13.9 \sim 14.5 \text{ MPa}$, 热导率为 $41 \sim 45 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$; PICA-X 炭化前后均表现出较好的抗氧化性能。

关键词 PICA-X, 炭化, 力学性能, 隔热性能

中图分类号: TB332

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.06.009

Preparation and Properties of PICA-X Before and After Carbonization

JIA Xianfeng WANG Jitong LONG Donghui QIAO Wenming LING Licheng

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

Abstract Phenolic impregnated ceramic ablator (PICA-X) were prepared by impregnation of novolac phenolic resin solutions into mullite fiber mat, followed by so-gel reaction and ambient drying. The density of the PICA-X could be adjusted in a range of 0.45 to 0.50 g/cm^3 by using different concentrations of novolac phenolic resin solutions. The microstructure, mechanical property, thermal insulation property and thermal stability of PICA-X before and after carbonization were systematically investigated. PICA-X, which are composed of phenolic aerogel reinforced by mullite fiber, exhibit excellent mechanical strength of 26.7 to 34.0 MPa and low thermal conductivity of 36 to $40 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$. After carbonization at $1\ 000^\circ\text{C}$, the flexural strength and thermal conductivity of the resulting C-PICA-X are 13.9 to 14.5 MPa and 41 to $45 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$, respectively. In addition, PICA-X exhibits good oxidation resistance before and after carbonization.

Key words PICA-X, Carbonization, Mechanical property, Thermal insulation property

0 引言

热防护系统(TPS), 是用来保护空间飞行器在气动加热环境中免遭烧毁和过热的结构^[1]。通常应用于热防护系统有两种类型的热防护材料: 可重复使用的隔热材料及烧蚀隔热材料。其中, 烧蚀隔热材料通过相变和物质消耗起到隔热作用, 利用隔热材料在高温下热解后的气化产物和碳层来散热, 其最大优点是安全可靠, 适应外部加热变化的能力强, 并可承受高热流。

酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA)是一种新型烧蚀热防

护材料, 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系统^[2-5]。随着对 PICA 材料不断的研究和发展, NASA 的 Ames 研究中心在 Hyper-sonics 计划中开发了致密化的 PICA^[6]。NASA 通过对原始 PICA 的酚醛浸渍工艺进行改进而得到密度约为 0.48 g/cm^3 的隔热材料。2011 年, NASA 与私人太空探索公司 Space-X 合作, 将改进型的金黄色 PICA-X 确定为 Dragon 太空飞船的热防护材料^[7]。其纤维增强体由碳纤维毡转变为陶瓷纤维毡, 同时提高了酚醛的

收稿日期: 2016-03-14; 修回日期: 2016-07-22

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

浸渍量。因此, PICA-X 具有更高的强度、更低的热导率以及优异的高温抗氧化性能。

目前,有关 PICA-X 的制备及性能研究未见报道。本文在制备 PICA 的工作基础之上^[8],通过选取莫来石纤维毡作为增强体,热塑性酚醛树脂溶液作为浸渍液,制备出酚醛浸渍陶瓷烧蚀体(PICA-X),并系统考察了 PICA-X 炭化前后的密度、微观形貌、力学性能、隔热性能和抗氧化性能。

1 实验

1.1 原料

热塑性酚醛树脂溶液(PF,自制);莫来石纤维毡(市售,密度约为 0.14 g/cm^3)。

1.2 仪器设备

电子天平,上海梅特勒—托利多国际股份有限公司;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;不锈钢模具,定制;箱式炭化炉,中科院上海光学精密机械研究所;NOVA Nano SEM450,美国 FEI 公司;CMT4204 电子万能试验机,美特斯工业系统有限公司;HFM436 热流导热仪,德国耐驰公司;SDT Q600 热重分析仪,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将大小为 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的莫来石纤维毡置于不锈钢模具中,浸渍不同浓度的热塑性酚醛树脂溶液(质量分数分别为 30wt%、35wt%),密闭后置于 80°C 下,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-X;将样品置于箱式炭化炉中,在惰性气体保护下,经过 1000°C 处理得到炭化后的 C-PICA-X。所得试样分别记为 PICA-X- x 和 C-PICA-X- x ,其中 x 为酚醛树脂浸渍液的浓度。图 1 为 PICA-X 制备工艺流程图。

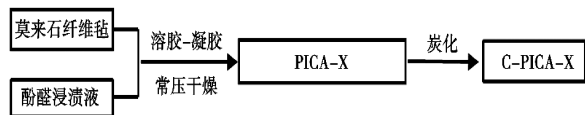


图 1 PICA-X 制备工艺流程图

Fig.1 Preparation process flow of PICA-X

1.4 测试表征

测量试样的大小和质量,根据计算公式 $\rho = m/V$ 得到复合材料密度,其中 m 为材料的质量, V 为材料的体积;采用 NOVA Nano SEM450 观察复合材料的微观形貌;按照 GB/T-1449—2005 进行复合材料弯曲性能测试;热流法测试复合材料(z 轴方向)在室温(25°C)、空气条件下的热导率;抗氧化性能测试是在空气氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 800°C ,得到复合材料的 TGA 曲线。

2 结果与讨论

2.1 PICA-X 制备及炭化

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 6 期

莫来石纤维毡具有高强度、低热导率、高温稳定性和优异的抗震性能,在高温热防护领域有着广泛的应用前景。图 2 为莫来石纤维毡的宏观照片及 SEM 图。从图中可以发现,莫来石纤维毡表现出较好的柔性,更容易制备出大尺寸的耐热材料;纤维之间存在着微米级孔隙,有利于热塑性酚醛树脂溶液的浸渍。

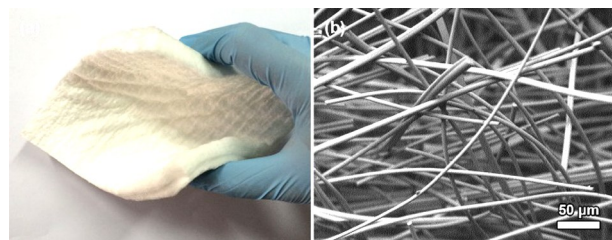


图 2 莫来石纤维毡的宏观照片及 SEM 图

Fig.2 Photograph and SEM image of mullite fiber mat

图 3 为 PICA-X 和 C-PICA-X 的宏观实物图。可以看出,经常压干燥得到的 PICA-X 无明显的体积收缩;炭化后,C-PICA-X 的宏观结构上没有产生明显的裂痕,能够较好的保持炭化前的宏观形貌,酚醛气凝胶与莫来石纤维之间具有较好的匹配性。

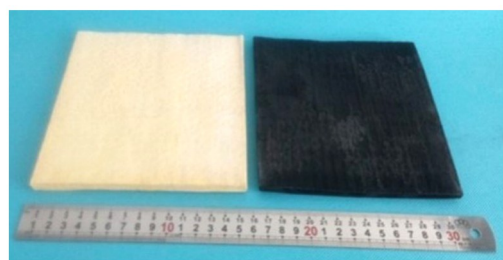


图 3 PICA-X 和 C-PICA-X 的宏观实物图

Fig.3 Photograph of PICA-X and C-PICA-X

PICA-X 的基本物理特征参数详见表 1。

表 1 PICA-X 基本物理特征参数

Tab.1 Characteristic parameters of PICA-X

树脂浓度/ wt%	酚醛气凝 胶含量/%	PICA-X 密 度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	C-PICA-X 密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	成碳率/ %
30	61	0.45	0.43	73
35	66	0.50	0.51	70

从表 1 可以看出,随着树脂浓度由 30wt% 增加到 35wt%,PICA-X 中酚醛气凝胶含量从 61% 增加至 66%,密度从 0.45 增加到 0.50 g/cm^3 。在炭化过程中,PICA-X 中莫来石纤维基本保持不变,酚醛气凝胶发生物理化学分解,形成炭气凝胶。PICA-X 具有较高的成碳率,为 70%~73%;由于酚醛气凝胶在炭化过程中会产生一定量的收缩,使其与莫来石纤维的复合结构 PICA-X 在 z 轴方向上出现了线性收缩;C-PICA-X 的密度为 $0.43 \sim 0.51 \text{ g/cm}^3$ 。

2.2 PICA-X 炭化前后的微观形貌

以 PICA-X-30 为例观察 PICA-X 的微观形貌,如

图4所示SEM图。由图可知,PICA-X-30中莫来石纤维毡的内部孔隙被大量的酚醛气凝胶进行有效的填充,莫来石纤维与酚醛气凝胶之间结构紧凑,复合界面作用得到提高;同时,酚醛气凝胶颗粒堆积而成的三维网络结构,骨架结构致密。因此,PICA-X具有莫来石纤维增强酚醛气凝胶复合结构。图5为C-PICA-X-30的SEM图。可以看出,C-PICA-X-30中碳气凝胶仍能紧密的填充在莫来石纤维的孔隙中,并没有发生高温剥离现象,很好的保持了两者的界面结合作用;从图5(b)中发现,形成的碳气凝胶微观结构不同于酚醛气凝胶,是一种类似纤维状的三维网络结构。这可能是由于酚醛气凝胶粒子在高温中进一步反应、裂解,气凝胶粒子质量减少、粒径变小,同时相邻气凝胶粒子之间发生了一定程度的高温熔并现象。

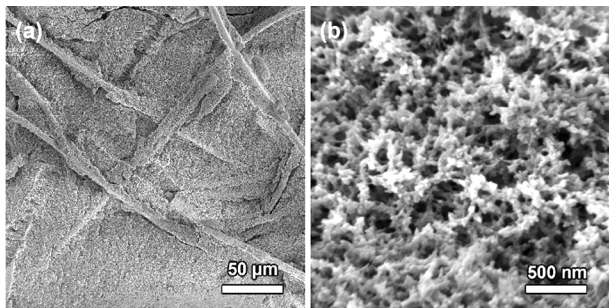


图4 PICA-X-30的SEM图

Fig.4 SEM images of PICA-X-30

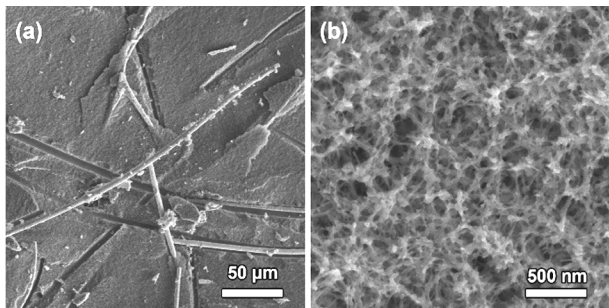


图5 C-PICA-X-30的SEM图

Fig.5 SEM images of C-PICA-X-30

2.3 PICA-X 炭化前后的力学性能

图6为PICA-X炭化前后的弯曲应力-应变曲线。由图6可知,在应力-应变的初始阶段,PICA-X经历了一段弹性形变;在达到最大屈服后,应力迅速降低,PICA-X发生脆性断裂。然而,C-PICA-X在达到最大屈服后,随着应变继续增加,应力并没有突然降低,表现出一定的断裂韧性;此时,虽然复合结构已经遭到破坏,但是由于C-PICA-X中莫来石纤维之间的桥连接作用使其还能继续承受一定的应力。PICA-X炭化前后表现出不同的断裂行为,其原因在于炭化前后微观结构的差异性:颗粒状的酚醛气凝胶炭化后形成类似纤维状的炭气凝胶网络结构,提高了

气凝胶与莫来石纤维之间的韧性。

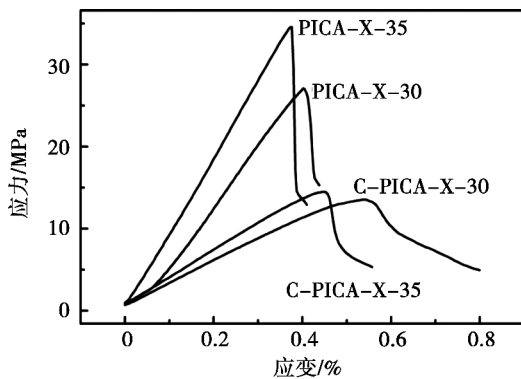


图6 PICA-X和C-PICA-X的弯曲应力-应变曲线

Fig.6 Flexural stress-strain curves of PICA-X and C-PICA-X

PICA-X和C-PICA-X弯曲性能的具体结果列入表2。随着酚醛浸渍液浓度由30wt%增加到35wt%,PICA-X的弯曲强度从26.7 MPa提高到34.0 MPa,弯曲模量由7.08升高至8.43 GPa。由于在炭化过程中PICA-X产生一定量的微观孔隙缺陷,因而C-PICA-X的弯曲强度有所降低,C-PICA-X弯曲强度最高可达14.5 MPa;C-PICA-X的弯曲模量降低至2.77 GPa,说明PICA-X形成的碳层具有较好的韧性。

表2 PICA-X和C-PICA-X的弯曲性能

Tab.2 Flexural properties of PICA-X and C-PICA-X

样品	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
PICA-X-30	26.7	7.08
PICA-X-35	34.0	8.43
C-PICA-X-30	13.9	2.77
C-PICA-X-35	14.5	3.27

2.4 PICA-X 炭化前后的隔热性能

莫来石的主要化学成分是 $Al_2O_3-SiO_2$ 二元化合物,相比于碳纤维毡,莫来石纤维毡具有更优异的隔热性能;同时,酚醛气凝胶引入到莫来石纤维毡的孔隙中,将赋予PICA-X优异的隔热性能。图7给出了PICA-X和C-PICA-X(z轴方向)的热导率。

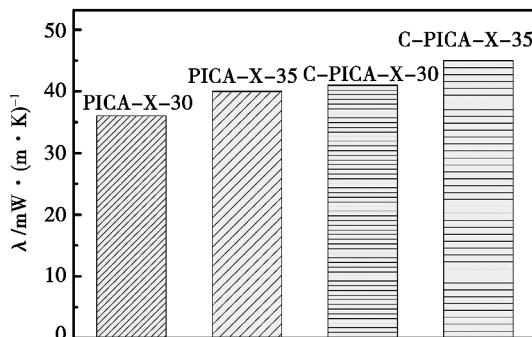


图7 PICA-X和C-PICA-X的热导率

Fig.7 Thermal conductivities of PICA-X and C-PICA-X
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第6期

PICA-X 具有低的热导率,随着密度的增加,热导率略有增加,其值为 $36\sim 40\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。经过炭化后,由于炭气凝胶具有相对较高的热导率,导致 C-PICA-X 的热导率比 PICA-X 略有提高,C-PICA-X 热导率值为 $41\sim 45\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2.5 PICA-X 炭化前后的抗氧化性能

PICA-X 和 C-PICA-X 在空气条件下的热重曲线如图 8 所示,可以看出,PICA-X 在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 有少量的失重,主要是由于材料表面吸附的水分以及气体挥发造成的;PICA-X 失重 5% 的热分解温度为 350°C ;随着温度进一步升高,PICA-X 中的酚醛气凝胶在空气条件下的氧化分解反应加剧,质量分数下降,而此过程中莫来石纤维毡基本保持不变,说明 PICA-X 具有较好的抗氧化性能。同时发现,C-PICA-X 失重 5% 的热分解温度为 550°C ,最终产物的剩余量约为 50%,表明 PICA-X 形成的碳层仍然表现出较高的抗氧化性能。

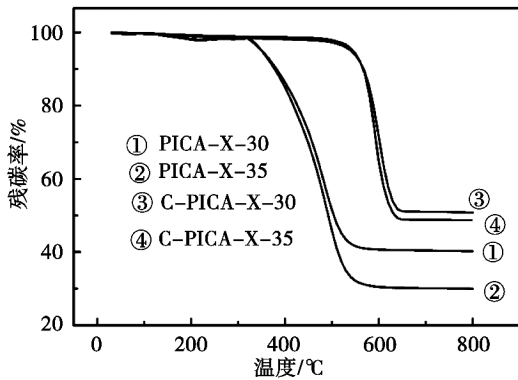


图 8 PICA-X 和 C-PICA-X 在空气条件下的热重曲线
Fig.8 TG curves of PICA-X and C-PICA-X in air

3 结论

以热塑性酚醛树脂溶液为浸渍液,莫来石纤维毡为增强体,经溶胶-凝胶反应和常压干燥工艺成功制备出密度为 $0.45\sim 0.50\text{ g}/\text{cm}^3$ 的酚醛浸渍陶瓷烧蚀体

(PICA-X)。PICA-X 具有莫来石纤维增强酚醛气凝胶复合结构,这种独特的结构赋予 PICA-X 在炭化前后兼具较高的力学性能和优异的隔热性能,同时表现出较好的高温抗氧化性能;PICA-X 弯曲强度为 $26.7\sim 34.0\text{ MPa}$,热导率为 $36\sim 40\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$;C-PICA-X 弯曲强度为 $13.9\sim 14.5\text{ MPa}$,热导率为 $41\sim 45\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。PICA-X 在烧蚀隔热一体化热防护系统领域有着极大的应用前景。

参考文献

- [1] LAUB B, VENKATAPATHY E. Planetary Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science, October 6-9, 2003 [C]. Netherlands: ESA Publications Division, 2004.
- [2] TRAN H, JOHNSON C, RASKY D, et al. 31st Thermophysics Conference, June 17-20, 1996 [C]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1996.
- [3] TRAN H, JOHNSON C, HSU M T, et al. 32nd Thermophysics Conference, June 23-25, 1997 [C]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1997.
- [4] WILLCOCKSON W H. Stardust sample return capsule design experience [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1999, 36 (3): 470-474.
- [5] 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.
- [6] JOHNSON S M, GASCH M J, LEISER D, et al. 15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, April 28-May 1, 2008 [C]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008.
- [7] NOWLIN S, THIMONS L. Surviving the heat: the application of phenolic impregnated carbon ablators [C/OL]. (2013-02-01) [2016-02-26]. <http://136.142.82.187/eng12/history/spring2013/pdf/3131.pdf>.
- [8] 贾献峰, 刘旭华, 乔文明, 等. 酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA)的制备、结构及性能 [J]. 宇航材料工艺, 2016, 46 (1): 77-80.