

刚性短切碳纤维预制体和酚醛浸渍 碳烧蚀体的制备及性能

杨 威 贾献峰 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 以短切碳纤维、热固性酚醛树脂为原料,经真空成型得到短切碳纤维预制体(Fiberform),再以 Fiberform 为骨架、酚醛树脂溶液为浸渍液,经反应干燥得到酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA)。结果表明:Fiberform 具有明显的各向异性,当 Fiberform 的密度由 0.13 g/cm^3 增大到 0.18 g/cm^3 时,其纵向压缩强度由 0.10 MPa 增大到 0.39 MPa ,横向压缩强度由 0.33 MPa 增大到 0.79 MPa 。PICA 具有酚醛气凝胶/碳纤维复合型结构,其密度可以通过控制酚醛树脂溶液浓度来调节。当 PICA 的密度由 0.27 g/cm^3 增大到 0.43 g/cm^3 ,其纵向压缩强度由 0.45 MPa 增大到 2.42 MPa ,横向压缩强度由 1.36 MPa 增大到 3.12 MPa 。PICA 的隔热性能与 Fiberform 相近,其纵向和横向热导率分别为 0.08 和 $0.11 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

关键词 酚醛浸渍碳烧蚀体,短切碳纤维预制体,低密度热防护材料,压缩强度,导热性能

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.02.003

Preparation and Properties of Rigid Carbon Fiber Preform and Resulting Phenolic Impregnated Carbon Ablator

YANG Wei JIA Xianfeng QIAO Wenming LING Licheng LONG Donghui

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

Abstract The rigid carbon fiber preform (Fiberform) was prepared by vacuum molding using chopped carbon fibers as the raw material and thermal-setting phenolic resin powder as the cross-linking agent. The resulting Fiberform was further impregnated with phenolic resin solution through reaction and drying process, to obtain phenolic impregnated carbon ablator (PICA). Fiberform consists of interconnected chopped carbon fiber oriented preferentially in the horizontal direction, making it a transverse isotropic material with different material properties. The longitudinal compressive strength and transverse compressive strength were varied from 0.10 to 0.39 MPa and 0.33 to 0.79 MPa , respectively, depending on the density of Fiberform. PICA had an aerogel-like composite structure consisting of phenolic nanoparticles and carbon fiber network. The density of PICA could be controlled from 0.27 to 0.43 g/cm^3 by changing the concentration of phenolic resin solution. The longitudinal and transverse compressive strengths of PICA were therefore adjusted from 0.45 to 2.42 MPa and from 1.36 to 2.27 MPa , respectively. The PICA had the similar thermal insulation with the Fiberform, $0.08 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ in through-the-thickness and $0.11 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ in-plane directions.

Key words Phenolic impregnated carbon ablator, Rigid carbon fiber preform, Low-density thermal protection material, Compressive strength, Thermal conductivity

0 引言

随着航天技术的不断发展,对航天用低密度耐蚀及耐热材料的性能要求越来越高^[1]。酚醛浸渍碳烧蚀体(Phenolic impregnated carbon ablator, PICA)是由 NASA 的 Ames 研究中心研究开发,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^[2-4]。该材料早先应用于 Stardust 返回舱迎风面的热防护体系,后作为“好奇”号 MSL 的迎风面耐热材料成功登录火星,荣获 NASA 的 2007 年度材料奖^[5-6]。根据 NASA 公开资料显示,PICA 是以酚醛树脂溶液浸渍短切碳纤维预制体(Fiberform)制备出具有纤维增强的酚醛气凝胶结构材料^[7]。

Fiberform 是由短切碳纤维搭桥,通过热固性酚醛树脂在搭接点将相邻的纤维黏结起来,经碳化形成的平面叠加的块状结构。它是一种典型的多孔 C/C 材料,具有低密度($0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$)、低热导率($< 0.21 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)、低线胀系数(< 0.024)、抗热冲击性($0.2 \sim 0.6 \text{ MPa}$)等优异性能^[8-9]。Fiberform 最早由美国橡树岭国家实验室的 Z. L. Ardary 等^[10]在 20 世纪 70 年代以短切碳纤维、淀粉为原料制备出来的,此时人们称之为 CBCF(carbon bonded carbon fiber),后由 G. C. Wei 等^[11]将黏结剂淀粉改为热固性酚醛树脂对 CBCF 进行改进,再由 Fiberform 公司对工艺进行进一步优化,制备出 Fiberform 产品。由于 Fiberform 具有诸多优异性能,以酚醛树脂溶液浸渍 Fiberform 制备出具有纤维增强酚醛气凝胶结构的 PICA 具有更为优异的力学热学性能。

目前 Fiberform 和 PICA 材料制备过程的报道甚少,其结构性能也存在大量的研究空白。本文通过将短切碳纤维和热固性酚醛树脂粉末在水中均匀分散混合,通过真空抽滤成型,再经过固化干燥碳化工艺成功制备出 Fiberform。然后,通过对 Fiberform 浸渍酚醛树脂溶液,经过溶胶-凝胶反应、常压干燥得到复合材料 PICA,并研究其基本性能。

1 实验

1.1 预制体的制备

短切碳纤维 P800,直径约 $12 \mu\text{m}$ 。热固性酚醛树脂破碎成粉,粒径小于 $75 \mu\text{m}$ 。将一定量短切碳纤维 P800、聚丙烯酰胺(PAM)粉末、热固性酚醛树脂粉末置于去离子水中混合均匀,然后倒入自制模具中真空抽滤成型。取出湿的 Fiberform 的胚体置于 80°C 和 140°C 烘箱干燥固化两天,然后将胚体在 900°C 下碳化后得到 Fiberform。

1.2 酚醛浸渍碳烧蚀体

配置 $10\text{wt}\% \sim 30\text{wt}\%$ 的酚醛树脂溶液,加入固化剂和催化剂。取已制备好的密度为 0.18 g/cm^3 的 Fiberform 浸渍不同浓度($10\text{wt}\%$ 、 $15\text{wt}\%$ 、 $20\text{wt}\%$ 、 $30\text{wt}\%$)酚醛树脂溶液,密闭后置于 85°C 下溶胶-凝胶反应成型,经 2 d 老化、常压干燥制备得到 PICA 复合材料。所得复合材料分别记为 PICA- x , x 代表树脂溶液的浓度。

1.3 测试手段

用 NOVA Nano SEM450 观察材料的微观结构;以 $\rho=m/V$ 计算材料的密度;用 Instron 3367 台式双立柱型电子万能试验机测试材料的压缩强度;用 Hot disk AB TPS 2500S 导热仪测量材料常温下的热导率。

2 结果与讨论

2.1 Fiberform 制备与性能

2.1.1 宏观和微观形貌

Fiberform 是由短切碳纤维(中值长度为 $800 \mu\text{m}$)和热固性酚醛树脂粉末(直径小于 $75 \mu\text{m}$)在聚丙烯酰胺溶液中强烈搅拌混合,然后利用模具真空抽滤成型,经固化、碳化得到的一种低密度材料,其制备过程如图 1(a)所示。在真空力作用下,纤维热固性树脂粉末混合溶液通过模具,碳纤维在水流方向层层叠加沉积在模具底部。而在垂直水流方向上,碳纤维保持各向异性,形成桥接结构。含树脂粉末的高黏度溶液由于真空作用会先沿着纤维表面流动,而后热固性酚醛树脂粉末会停留在纤维桥接点的空隙,最终模具中留下 Fiberform 的胚体,再经干燥、固化、碳化后得到具有连通孔状结构的 Fiberform。

如图 1(b)所示,所制 Fiberform 呈黑色圆柱形块体,表面光滑,基本不掉粉。在 SEM 下,Fiberform xy 平面上[垂直水流方向,图 1(c)]的短切碳纤维保持各向异性,纤维与纤维之间无序堆积,形成网状结构。由此导致 Fiberform 中出现大量的孔隙,孔隙的尺寸最大可达几百微米。Fiberform xz/yz 平面上[图 1(d)]绝大部分纤维是垂直于 z 轴方向(即水流方向), xy 平面形成的纤维层层叠加形成 Fiberform 块体。层与层之间具有明显的间隙,其间距在几十到几百微米不等。图 1(e)是 Fiberform 中纤维结点放大图,热固性酚醛树脂碳化后的玻璃碳不是均匀的附着在碳纤维表面,而是附着在短切碳纤维搭接点,将多根不同方向的碳纤维同时黏结起来,从而形成网络结构。

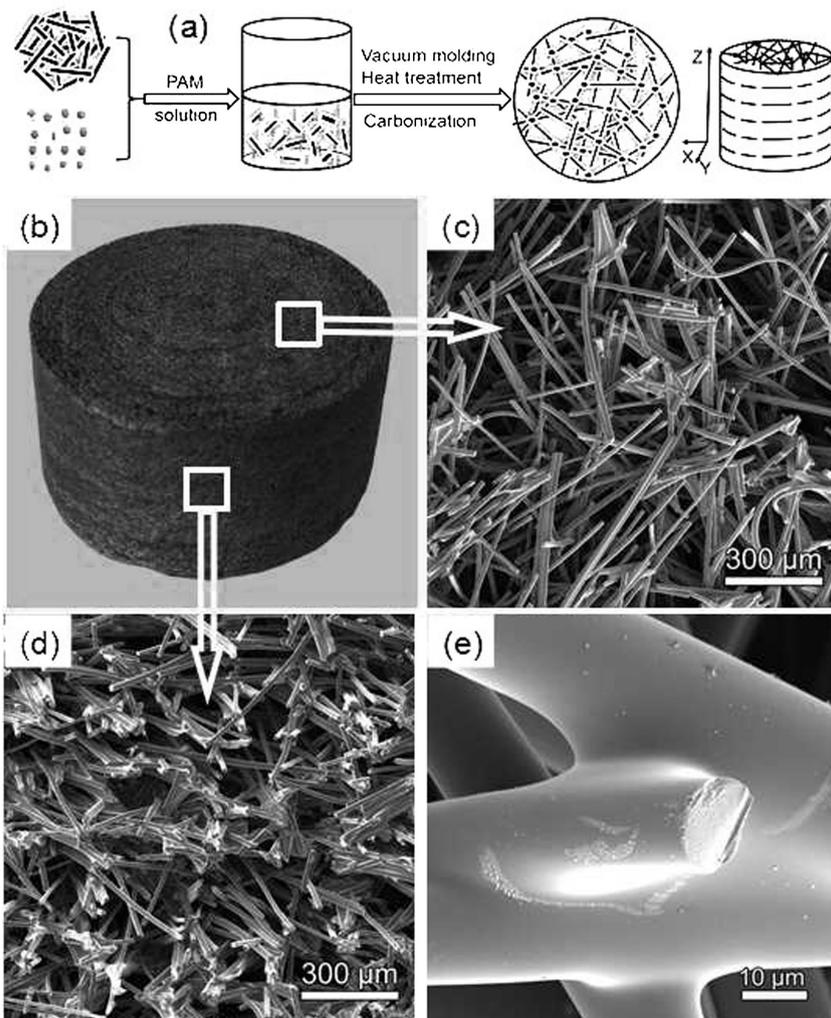


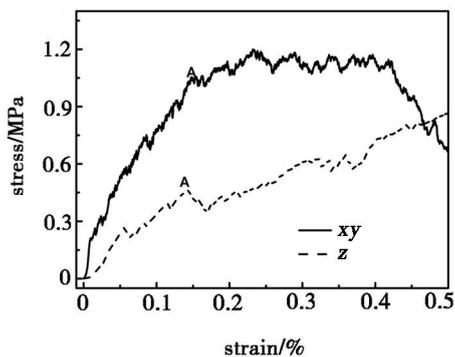
图1 Fiberform 制备示意图(a)、宏观形貌(b)、纵向 SEM 图(c)、横向 SEM 图(d)、结点放大图(e)

Fig.1 Schematic illustration of the preparation of fiberform (a), photograph of Fiberform (b), SEM image of Fiberform in xy plane (c), SEM image of Fiberform in xz/yz plane (d), high magnification SEM image of bond (e)

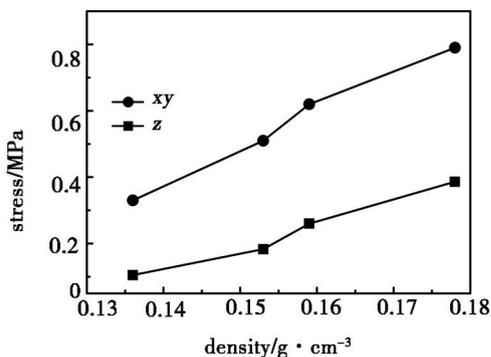
2.1.2 压缩强度

由于 Fiberform 各向异性的结构特征,其力学性

能也随方向呈现不同,Fiberform 的压缩性能见图 2。



(a) $\rho = 0.18 \text{ g/cm}^3$



(b) 10% 压缩量

图2 Fiberform 的压缩性能

Fig.2 Compressive property curves of Fiberform

图2(a)是密度为 0.18 g/cm^3 Fiberform 样品从 xy 方向和 z 轴方向压缩的应力—应变曲线。很明显, xy 方向具有更高的压缩性能。当压缩应力随应变的增

大以近乎线性增长的形式增长到 A 点,这一阶段的弹性形变主要是通过纤维的弹性弯曲和旋转实现的。在接下来的非弹性阶段, xy 方向的应力随应变增加

先保持在最大值不变,接着减小,再保持一定值不变。这是 Fiberform z 轴方向的碳纤维断裂和 xy 平面层与层之间的分离以及弯曲导致的。而 z 轴方向的应力随着应变的增加而缓慢增大,这是因为大部分纤维层层状结构是垂直于压缩应力方向,纤维层倾向于叠加的更紧密来吸收多余的能量。

通过控制 Fiberform 制备过程中热固性酚醛树脂粉的加入量,可实现 Fiberform 的密度和压缩强度的调节。图 2(b) 中压缩应力随着密度的增加而增大,并且 xy 方向的压缩应力明显大于 z 轴方向的压缩应力。当 Fiberform 的密度由 0.13 g/cm^3 增加到 0.18 g/cm^3 时,纵向压缩应力由 0.11 MPa 增大到 0.39 MPa ,横向压缩应力由 0.33 MPa 增大到 0.79 MPa 。这与 FMI 公司报道的 Fiberform 产品性能相当:密度 $0.15 \sim 0.23 \text{ g/cm}^3$,纵向压力 $0.2 \sim 0.6 \text{ MPa}$ 。

2.2 PICA 结果讨论

2.2.1 宏观和微观形貌

在成功制备 Fiberform 的基础上,采用不同浓度的酚醛树脂溶液浸渍 Fiberform (0.18 g/cm^3),通过溶

胶-凝胶、常压干燥技术,制备得到一系列不同密度的 PICA [图 3(a)]。由于其独特的大孔气凝胶结构,PICA 在常压干燥过程中无明显的体积收缩。如图 3(b) 所示,PICA 具有典型的黄色形貌特征。在 SEM 下,PICA xy 平面上 [图 3(c)] 的酚醛气凝胶粒子优先沿着碳纤维表面生长,并会在纤维搭接点处堆积填充,酚醛气凝胶粒子之间也会堆积生长形成三维蜂窝网络气凝胶结构。PICA xz/yz 平面上 [图 3(d)] 的酚醛气凝胶粒子会填充在纤维层与层之间间隙,并包覆纤维节点,使 PICA 致密。图 3(e) 是酚醛气凝胶粒子包覆纤维放大图,图中的酚醛气凝胶粒子的平均直径约为 200 nm 。

图 4(a) ~ (d) 是不同浓度酚醛树脂溶液 ($10\text{wt}\% \sim 30\text{wt}\%$) 浸渍 Fiberform 得到的 PICA 的微观结构图。浸渍液的浓度对 PICA 的密度和微观形貌有着重要影响。当浸渍液浓度较低时,酚醛气凝胶稀疏地附着在纤维表面和纤维搭接处 [图 4(a)]。随着浸渍液浓度增加,Fiberform 中的空隙填充程度逐渐提高,酚醛气凝胶与碳纤维的界面结合增强。

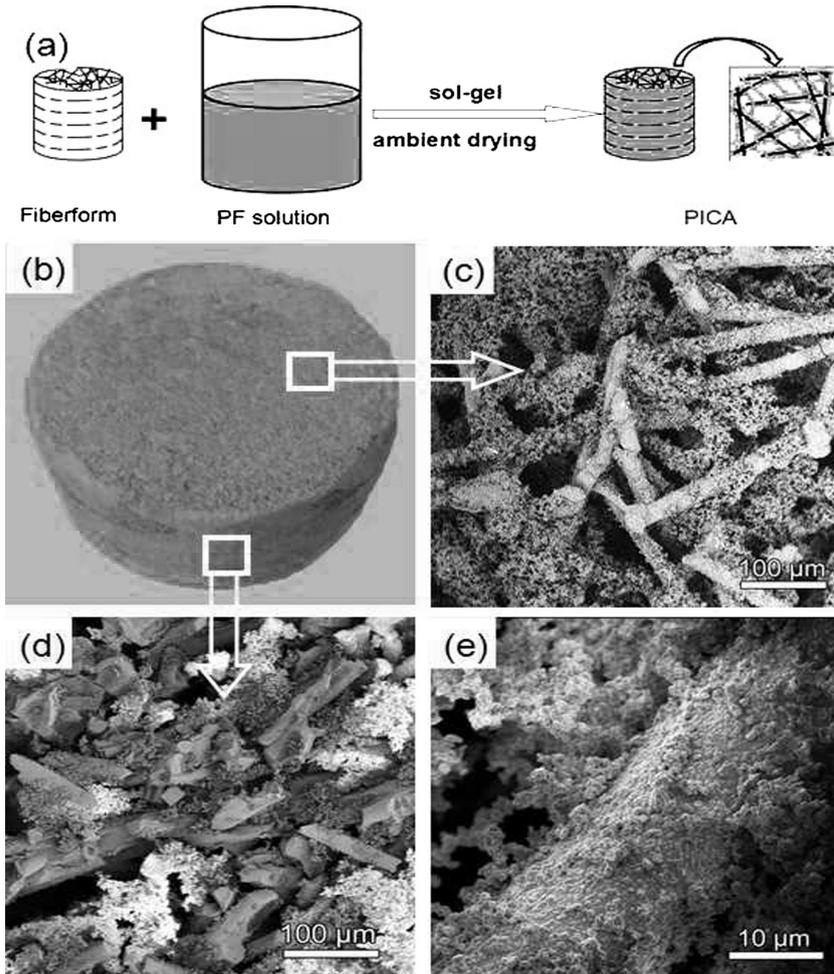


图 3 PICA 制备示意图(a)、宏观形貌(b)、纵向 SEM 图(c)、横向 SEM 图(d)、纤维表面放大图(e)

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of PICA (a), photograph of PICA (b), SEM image of PICA in xy plane (c), SEM image of PICA in xz/yz plane (d), high magnification SEM image of fiber surface (e)

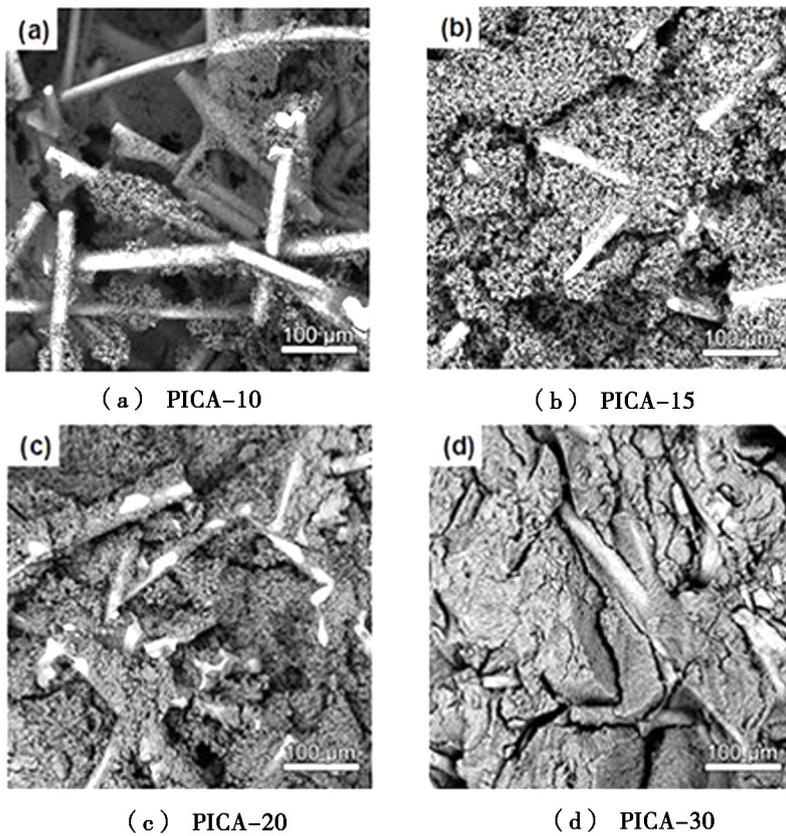


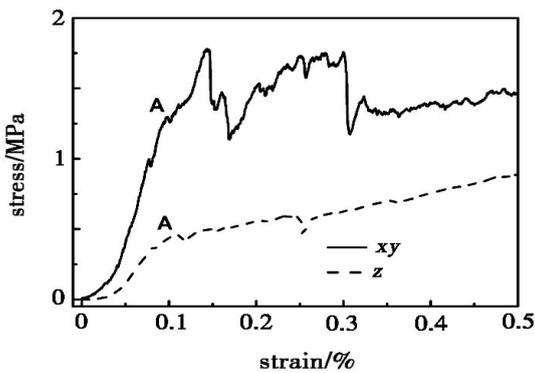
图4 PICA 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PICA

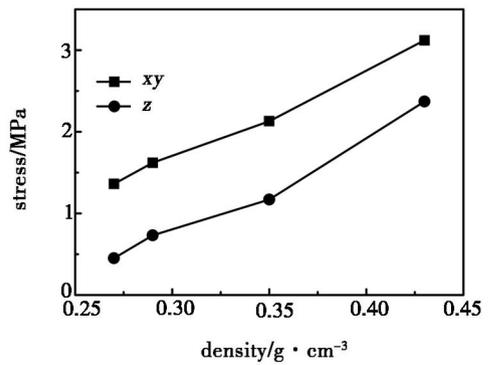
2.2.2 压缩强度

图 5(a) 是密度为 0.27 g/cm^3 PICA 样品从 xy 方向和 z 轴方向的压缩应力—应变曲线图。在起始阶段, 压缩应力随应变的增大以近乎线性增长的形式增长到 A 点。这一阶段的弹性形变主要是通过 PICA 的骨架的弹性弯曲实现的。在接下来的非弹性阶段, 在 xy 方向上, 压缩应力随应变增加进一步增大到最大值, 然后在最大值附近波动, 这是因为在该阶段纤维外表面的包覆固化的酚醛树脂气凝胶起着支撑作

用。随着应变的进一步增大, 样品会出现层与层之间分离, 而在这分离过程中, 大量的气凝胶包覆的纤维层会向同一个方向弯曲, 在应力应变图中表现为应力随应变的增大而减小, 继而保持不变。而 z 轴方向的应力随着应变的增加而缓慢增加。这是酚醛气凝胶包覆在 Fiberform 纤维表面和填充在空隙中来增强性能导致的。当应变增加时, 酚醛气凝胶粒子之间和酚醛气凝胶包覆的纤维层之间倾向于叠加的更紧密来吸收多余的能量。



(a) $\rho = 0.27 \text{ g/cm}^3$



(b) 10% 压缩量

图5 PICA 的压缩性能图

Fig. 5 Compressive property curves of PICA

从图 5(b) 为不同密度 PICA 的 xy 方向和 z 轴方向压缩强度。可以看出, PICA 压缩性能明显优于 Fi-

berform。压缩应力随着 PICA 密度的增加而增大, PICA 的 xy 方向的压缩应力总是优于 z 轴方向的压缩

应力。当 PICA 密度由 0.27 g/cm^3 增加到 0.43 g/cm^3 时, xy 方向的压缩应力由 1.36 MPa 增大到 3.12 MPa , z 轴方向压缩应力由 0.45 MPa 增大到 2.42 MPa 。因此, 通过控制浸渍液的浓度, 进而控制 PICA 中的酚醛气凝胶含量, 可以有效地调节 PICA 中纤维与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。

2.2.3 隔热性能

表 1 是密度为 0.18 g/cm^3 的 Fiberform 和密度为 0.27 g/cm^3 的 PICA 在常温条件下的横向和纵向的热导率。结果表明, Fiberform 和 PICA 在 z 轴方向上的

表 1 Fiberform 和 PICA-10 的导热性能 (25°C)

Tab. 1 Thermal conductivity of Fiberform and PICA-10

样品	方向	热扩散系数 $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	比热容 $/\text{MJ} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{K})^{-1}$	热导率 $/\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	文献[7] 热导率/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
Fiberform	xy	0.7885	0.1439	0.1134	0.1440
	z	0.9523	0.0892	0.0848	
PICA-10	xy	0.3872	0.2934	0.1136	0.2880
	z	0.4963	0.1734	0.0861	

3 结论

以短切碳纤维和热固性酚醛树脂为原料, 经真空抽滤成型、碳化得到低密度 Fiberform。以 Fiberform 为增强体, 浸渍酚醛树脂溶液, 经溶胶-凝胶反应、常压干燥得到低密度 PICA。

(2) Fiberform 在横向具有明显的各项异性, 在纵向具有分层结构, 这是由碳纤维在成型的过程中横向的择优取向, 纵向的随水流方向沉积导致的。当 Fiberform 的密度为 $0.13 \sim 0.18 \text{ g/cm}^3$ 。其横向和纵向压缩强度分别为 $0.33 \sim 0.79 \text{ MPa}$ 和 $0.10 \sim 0.39 \text{ MPa}$ 。

PICA 中酚醛气凝胶粒子填充在纤维网络中, 改善 Fiberform 的力学性能。当 PICA 密度为 $0.27 \sim 0.43 \text{ g/cm}^3$, 其横向和纵向压缩强度为 $1.36 \sim 3.12 \text{ MPa}$ 和 $0.45 \sim 2.42 \text{ MPa}$ 。在常温下, 密度为 0.27 g/cm^3 的 PICA 的隔热性能和 0.18 g/cm^3 Fiberform 的隔热性能相近, 纵向热导率为 $0.08 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 而横向热导率为 $0.11 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

参考文献

[1] 陈洁, 熊翔, 肖鹏. 不同基体碳对单向 C/C 复合材料导热性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(1): 47-50.
 [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

热导率总是小于 xy 方向的。这是因为 Fiberform 纵向上, 只有少量的纤维穿过 xy 平面与 xy 平面上的纤维通过热固性酚醛树脂粉末黏结起来的, 因此只有少量的纤维能将上一层的热量传递到下一层。而横向由于纤维之前搭桥通过树脂黏结形成网状结构, 热量通过碳骨架网络传递, 热导率相对较高。PICA 的热导率略大于 Fiberform 的热导率。根据 NASA 报道结果, Fiberform 的纵向热导率小于 PICA 的纵向热导率, 且两者均大于制备的样品热导率。这说明所制备的样品具有优异的隔热性能。

[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2010, 47(5): 786-805.

[4] 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.

[5] TRAN H K, JOHNSON C, HSU M T, et al. Qualification of the forebody heatshield of the stardust's sample return capsule[C]. //AIAA, Thermophysics Conference, 32nd, Atlanta, GA. 1997: 23-25.

[6] 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.

[7] TRAN H, JOHNSON C, RASKY D, et al. Phenolic impregnated carbon ablators (PICA) for Discovery Class missions[J]. AIAA Paper, 1996, 1911: 31.

[8] 邓红兵, 马伯信, 霍肖旭, 等. 新型超低密度隔热碳/碳复合材料的研究[J]. 宇航材料工艺, 1996(2): 73-75.

[9] LIU C, HAN J, ZHANG X, et al. Lightweight carbon-bonded carbon fiber composites prepared by pressure filtration technique[J]. Carbon, 2013, 59: 551-554.

[10] ARDARY Z L, REYNOLDS C D. Carbon-fiber thermal insulation[R]. Union Carbide Corp., Oak Ridge, Tenn. Y-12 Plant, 1972: 1-35.

[11] WEI G C, ROBBINS J M. Development and characterization of carbon-bonded carbon fiber insulation for radioisotope space power systems [R]. Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1985: 1-42.