

引用格式: 曹宇, 钱震, 李桐, 等. 正交三向碳纤维/纳米孔酚醛复合材料的高温结构-性能演变[J]. 航空材料学报, 2026, 46(2): 36-46.

CAO Yu, QIAN Zhen, LI Tong, et al. High temperature structure-property evolution of orthogonal three-directional carbon fiber/nanoporous phenolic composite[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(2): 36-46.

正交三向碳纤维/纳米孔酚醛复合材料的高温结构-性能演变

曹宇¹, 钱震², 李桐¹, 张炫烽³, 朱小飞³, 牛波^{1*}, 龙东辉^{1*}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 北京星航机电装备有限公司, 北京 100074; 3. 上海航天动力研究所, 上海 313002)

摘要: 揭示烧蚀型热防护材料的高温多尺度结构和力-热性能演变规律, 对进一步提升其高温服役性能具有重要科学意义。以轻质-防隔热-承载一体化的正交三向碳纤维/纳米孔酚醛复合材料为研究对象, 开展高温环境(400~1200 °C)下的孔结构、纤维/基体界面、编织结构等多尺度结构演变规律研究, 并探究由于结构演变导致的力学、隔热及烧蚀性能的变化规律。结果表明: 复合材料在 400~1200 °C 范围内高温处理后仍能保持纳米多孔结构, 且由于正交三向预制体的维形作用, 复合材料无明显体积收缩, 具有优异的高温结构稳定性。但是, 高温下酚醛树脂的碳化收缩会导致基体与纱线间分层、纱线内开裂等, 进而使复合材料力学性能逐渐衰减。同时, 酚醛树脂的碳化也会导致基体热导率的大幅提高, 进而引起复合材料隔热性能的衰退。此外, 由于正交三向纤维预制体具有较好的高温抗形变能力, 高温处理后复合材料在 2000 °C 和 4.18 MW/m² 条件下线烧蚀率均相比原始材料差异较小。研究结果可为烧蚀型防隔热材料的选型和性能提升提供重要的理论参考。

关键词: 纳米孔树脂基复合材料; 高温碳化; 结构演变; 力学性能; 烧蚀性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000186

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2024.000186

中图分类号: V258

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)02-0036-11

High temperature structure-property evolution of orthogonal three-directional carbon fiber/nanoporous phenolic composite

CAO Yu¹, QIAN Zhen², LI Tong¹, ZHANG Xuanfeng³, ZHU Xiaofei³, NIU Bo^{1*}, LONG Donghui^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Technology, Shanghai 200237, China; 2. Beijing Xinghang Electromechanical Equipment Co., Ltd., Beijing 100074, China; 3. Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute, Shanghai 313002, China)

Abstract: Revealing the high temperature multi-scale structure and mechanical-thermal performance evolution of ablative thermal protection materials is of great scientific significance to further improve the high temperature service performance. In this paper, the orthogonal three-dimensional carbon fiber/nanoporous phenolic composite with lightweight-insulation-bearing integration is taken as an example, and the multi-scale structural evolution of the porous structure, fiber/matrix interface and braided structure of the composite under high temperature environment (400-1200 °C) is studied. Change rules of mechanical, thermal insulation and ablation properties caused by structural evolution are explored. The results show that the composite can maintain the nanoporous structure after high temperature treatment in the range of 400-1200 °C. Besides, due to the dimensional effect of the orthogonal three-dimensional preform, the composite has no obvious volume shrinkage and excellent high temperature structural stability. However, the carbonization shrinkage of phenolic resin at high temperature will lead to delamination between matrix yarns and cracking in

yarns, which lead to the gradual attenuation of mechanical properties of composites. At the same time, the carbonization of phenolic resin will also lead to a significant increase in the thermal conductivity of the matrix, which will lead to the deterioration of the thermal insulation performance. In addition, due to the good high-temperature dimensional ability of the orthogonal three-dimensional fiber preform, the linear ablation rate of the composites after high-temperature treatment at 2000 °C and 4.18 MW/m² is less different from that of the original composite. The results of this paper can provide an important theoretical reference for the selection and performance improvement of ablative thermal protection materials.

Key words: nanoporous resin matrix composite; high temperature carbonization; structural evolution; mechanical property; ablation performance

随着航天技术的飞速发展,新一代飞行器面临更加极端的气动加热、强氧化、高剪切环境,对热防护材料提出更为苛刻的要求。新型热防护材料既要有优异的耐烧蚀和隔热性能以保护飞行器内部结构在服役过程中不受损害,又要具备较高的强度和韧性以应对高速飞行过程中产生的复杂力学载荷^[1-4]。

酚醛树脂基复合材料作为传统热防护材料的代表,由于其成熟的成型技术和较低的成本,已被广泛应用于国内外多种型号飞行器的热防护系统^[5-6]。酚醛树脂基体主要有致密化和多孔化两种形式。致密化酚醛是早期采用的隔热方式,主要采用连续纤维增强酚醛树脂制备而成,其密度大、热导率高、隔热效率较低,但是力学性能和抗烧蚀性能较为优异,代表性材料为酚醛玻璃钢^[7]。多孔酚醛是 NASA 于 20 世纪 90 年代为“星辰号”返回舱的热防护方案而研发,主要采用短切纤维增强多孔酚醛基体制备而成,其密度低、隔热效率高,但是力学性能较弱,代表性材料为 PICA^[8]。随着新一代高马赫、高机动飞行器热环境恶劣程度的增加,以上两种典型的材料劣势逐渐被放大,亟须发展轻质、高强、耐烧蚀、高效隔热等多功能一体化的新型热防护材料^[9-12]。

针对上述需求,本工作基于前期开发的一种轻质-隔热-承载一体化的正交三向碳纤维/纳米孔酚醛复合材料开展高温结构-性能演变研究,通过精细调控纳米孔结构,有效降低复合材料密度和热导率。同时,采用正交三向编织碳纤维作为增强体,不仅增强材料的整体强度,还显著提高复合材料抗剪切能力和韧性,保障材料在高动压和强剪切力环境下的结构稳定性和完整性^[13-18]。但是,作为典型的烧蚀型热防护材料,正交三向碳纤维/纳米孔酚醛复合材料在高温服役过程中会发生剧烈的热裂解反应,导致材料多尺度结构发生非稳态变化,进而使材料的力学、隔热、烧蚀性能等服役特性发生未知规律的演变。因此,深入剖析该复合材料的高

温多尺度结构和力-热性能演变响应映射关系,对揭示其高温损伤机制和进一步提升其服役性能具有重要的科学意义^[19-24]。

本工作深入研究正交三向碳纤维增强纳米孔酚醛复合材料在高温环境下的孔结构、纤维/基体界面、编织结构等多尺度结构演变规律,并探究复合材料在高温结构演变过程中的力学、隔热及烧蚀性能的演变规律和衰退机制,为航空航天热防护系统新材料的应用和设计容限的优化提供重要参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用课题组自研的杂化酚醛树脂为基体,其固含量为 60%(质量分数);采用正交三向碳纤维预制体为增强体,碳纤维纱线为中复神鹰 T700 级 12K 碳纤维,预制体的纤维体积分数为 51%。

1.2 实验方法

采用真空辅助树脂传递模塑成型工艺(vacuum assisted resin transfer molding, VARTM)及常压干燥的方法制备复合材料,如图 1 所示。注胶完成后将模具置于 90 °C 的加热设备里固化 24 h,随后将制备完成的复合材料置于干燥工装里进行 120 °C 干燥,得到纳米孔杂化酚醛树脂基复合材料(CF/IPC)。将不同复合材料样品置于箱式碳化炉(氮气气氛)中,分别进行 400、600、800、1000、1200 °C 的高温处理。升温速率均控制为 1 °C/min,降温速率均控制为 2 °C/min。不同高温处理后得到的复合材料命名为 CF/IPC-*x*,其中 *x* 为高温热处理的温度。不同温度热处理后的样品见图 2。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(GeminiSEM 300)观察 CF/IPC 的微观形貌;采用压汞仪(Micromeritics AutoPore V 9620)测试 CF/IPC 的孔结构参数;采用热重分析仪(PerkinElmer, SDT Q600)测试

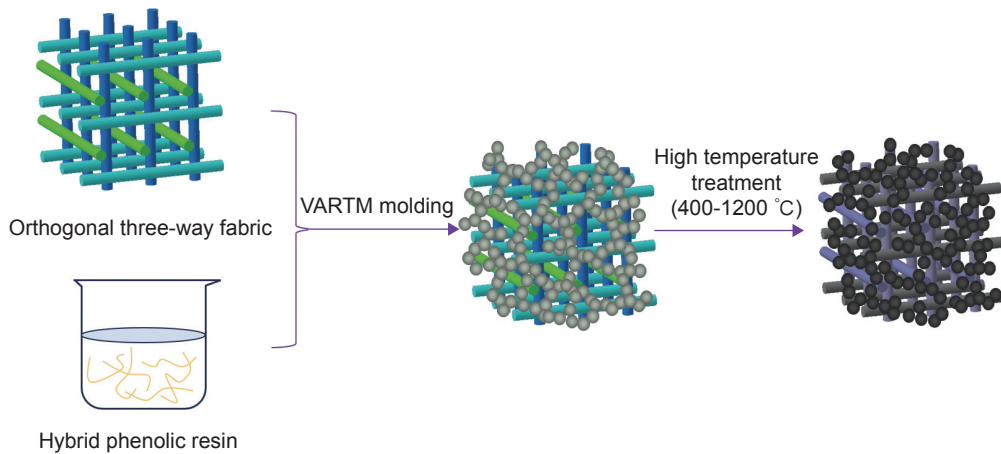
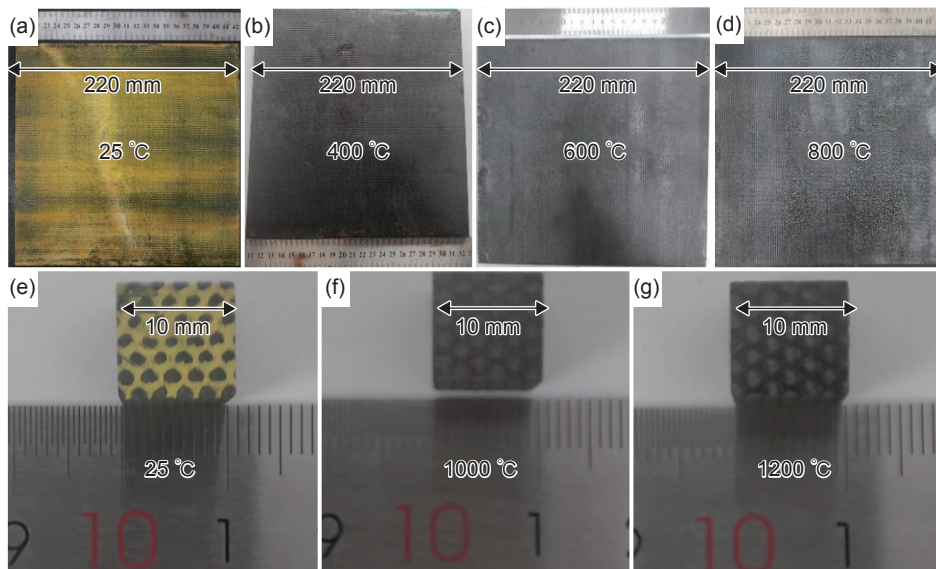


图1 复合材料成型及高温处理过程

Fig. 1 Composite molding and high temperature treatment

图2 CF/IPC在不同温度下热处理后的宏观照片 (a)原始材料;(b)400 °C;(c)600 °C;(d)800 °C;
(e)原始材料截面;(f)1000 °C;(g)1200 °CFig. 2 Photographs of CF/IPC after treatment at different temperatures (a) as-cured; (b) 400 °C; (c) 600 °C;
(d) 800 °C; (e) cross section of as-cured sample; (f) 1000 °C; (g) 1200 °C

复合材料的热稳定性;采用动态热机械分析仪(TA, Q800)分析复合材料在高温下的力学性能;采用电子万能试验机(MTS E44.304)测试材料的拉伸、压缩、弯曲和剪切性能。采用平板导热仪(NETZSCH HFM 436)测试CF/IPC沿厚度方向的室温热导率;采用氧-乙炔烧蚀试验仪(NLFRM-110)对复合材料的烧蚀性能进行检测。

2 结果与分析

2.1 复合材料热处理后的结构演变及基本物理性能

2.1.1 复合材料热处理后微-细观结构变化

CF/IPC在不同温度处理前后的微-细观结构如

图3所示。热处理前,纱线排列紧密(图3(a-1)),树脂均匀填充(图3(a-2)),树脂基体与纤维间形成良好界面。经400 °C热处理后,富树脂区域发生收缩,纱线表面覆盖的树脂有所减少(图3(b-1)、(b-2)),其微-细观结构未发生明显改变。经600 °C处理后,微观层面上,由于三维编织织物与树脂多孔结构的协同效应,复合材料的体积收缩与开裂现象减少,这说明纳米孔酚醛结构能够解决传统酚醛树脂基复合材料在600 °C下发生纱线间分层、纱线内横向开裂等问题^[24]。细观层面上,纤维与树脂基体间由于热膨胀系数的差异,纤维出现脱粘现象(图3(c-1))。当处理温度进一步升高至800 °C时,树脂基体发生更严重的收缩,同时纱线之间出

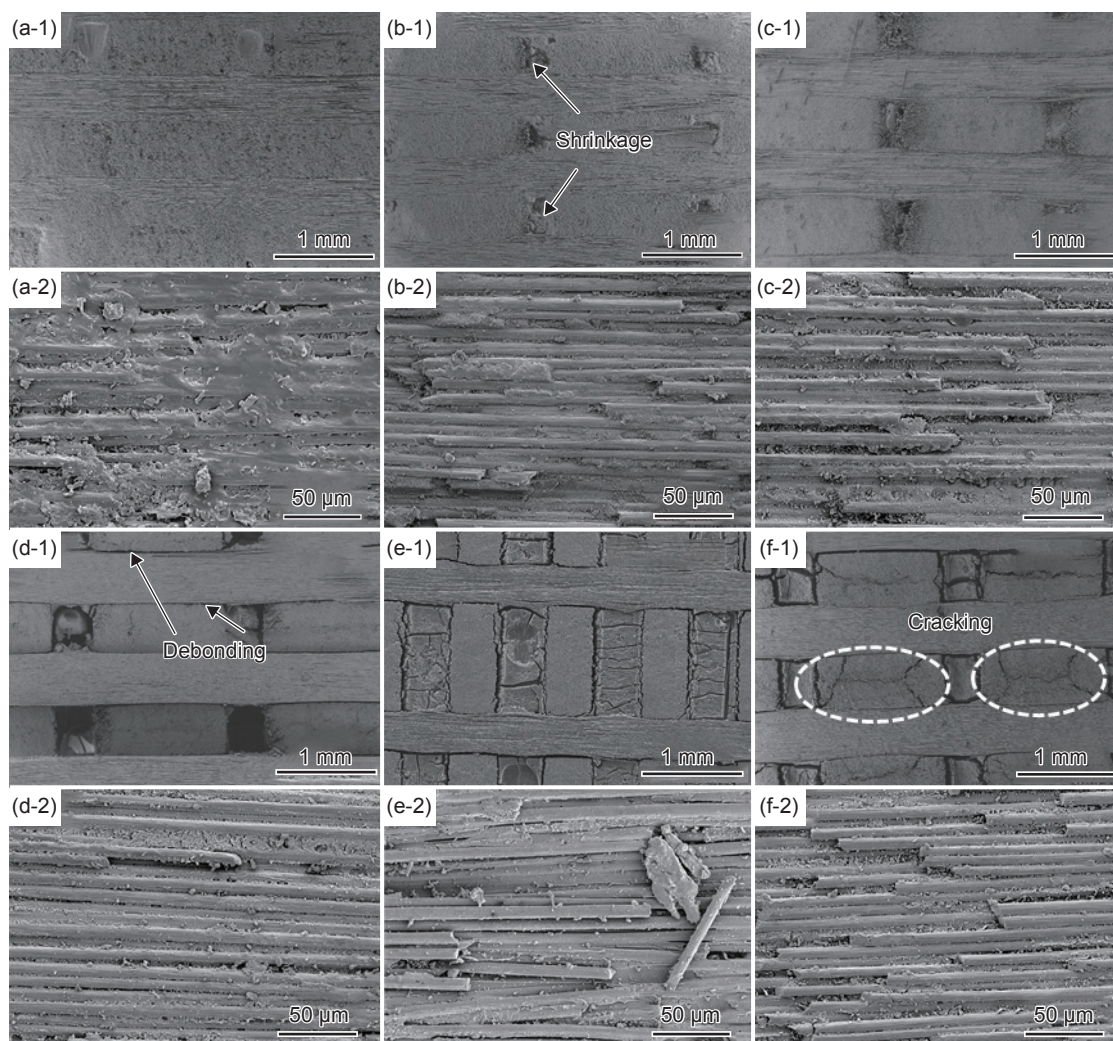


图3 CF/IPC在不同温度下热处理后的微-细观结构SEM图 (a)CF/IPC-25; (b)CF/IPC-400; (c)CF/IPC-600; (d)CF/IPC-800; (e)CF/IPC-1000; (f)CF/IPC-1200; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 3 SEM images of micro-macro structures of CF/IPC after treatment at different temperatures (a) CF/IPC-25; (b) CF/IPC-400; (c) CF/IPC-600; (d) CF/IPC-800; (e) CF/IPC-1000; (f) CF/IPC-1200; (1) low magnification; (2) high magnification

现分层现象(图3(d-1)),当处理温度达到1000℃时,树脂基体中出现大量贯穿整个富树脂区域的裂纹,纱线间的分层现象也更加明显(图3(e-1)、(e-2))。经过1200℃处理后,纱线内进一步出现贯穿纱线截面的横向裂纹(图3(f-1))。总体而言,经过2h的热解处理,在中低温度下(≤ 600 ℃),复合材料的细观结构并未发生明显变化;在800℃及以上温度进行热处理时,复合材料发生分层等破坏;而在1200℃时,则发生纱线开裂等破坏。

2.1.2 复合材料热处理后孔径分布与热稳定性

采用压汞仪分析CF/IPC复合材料在不同温度处理后的孔隙率和孔径分布。如图4(a)所示,CF/IPC经高温处理后在10~100nm孔径范围内仍有孔分布,表明其仍具有纳米多孔气凝胶结构。随着热处理温度的升高,树脂基体热解逐渐深化,使其平均纳米孔径呈现增大趋势,同时出现了

0.1~100 μm的孔结构,进汞曲线(图4(b))在低压下(< 0.689 MPa)出现的第一次快速上升也证明了这种大孔的存在。结合图3可知,这些大孔主要来自细观结构上发生的裂纹与分层。而对于1000℃和1200℃处理后的复合材料,由于树脂已经发生较为严重的碳化收缩,因此其孔隙率迅速降低至14%左右,这与短切纤维增强多孔酚醛复合材料的孔隙率-温度关系变化趋势不一致,说明纤维预制体含量的增加会明显降低该类材料的孔隙率,提高其高温力学性能^[25]。图4(c)中CF/IPC的TG曲线和图4(d)中的DMA曲线也可以看出,未处理过的复合材料因在高温下会发生分解,其失重较大,在200℃下杨氏模量下降也较为明显;在400℃处理后的复合材料则因裂解反应没有进行完全,其在高温下的失重和模量损失也较为明显;而在600℃以上处理后的复合材料在高温下的性能较

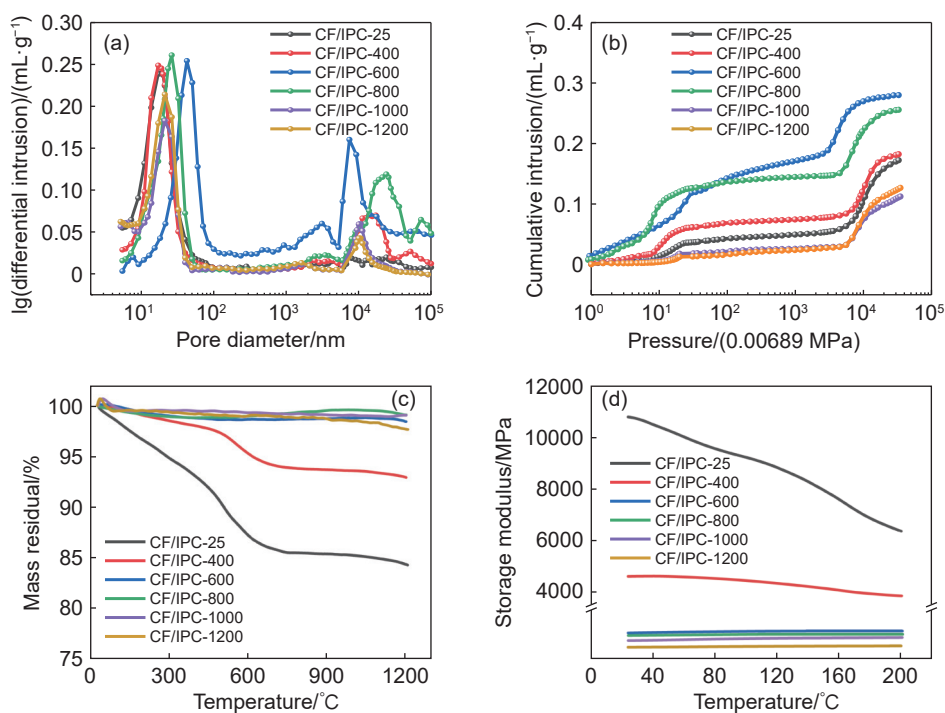


图4 CF/IPC在不同温度下处理后的性能测试图 (a)孔径分布图;(b)进汞曲线图;(c)TG测试曲线图;(d)DMA测试曲线图

Fig. 4 Mercury injection diagrams after CF/IPC treatment at different temperatures (a) pore-size distribution; (b) mercury injection curves; (c) curves of TG analysis; (d) curves of DMA analysis

为稳定。

2.1.3 复合材料热处理后的基本物理特性演变

表1是CF/IPC复合材料在不同温度处理后的基础物理参数,复合材料经400℃处理后,其质量损失为4.93%,这一阶段的质量损失主要是材料中吸附的水以及酚醛树脂进一步交联反应产生的小分子物质的释放,如 H_2O 、 CO_2 等^[26]。当处理温度达到600℃,酚醛树脂进入主分解阶段,热解产物主要为 CO_2 、苯及其衍生物^[27],在这一温度下复合材料失重较多。当热处理温度达到800℃时,复合材料基本完全碳化。超过800℃后,则主要发生的是石墨化过程,这与其他酚醛基体的化学性质基本一致,说明孔隙的引入不会在本质上影响其抗烧蚀性。

2.2 复合材料热解后的力学性能演变

为了探究复合材料高温下微-细观结构演变对其力学性能的影响机制,依据复合材料测试标准GB/T 1447—2005、GB/T 1448—2005、GB/T 1449—2005和GB/T 1450.1-2005分别对复合材料的拉伸、压缩、弯曲和层间剪切性能进行测试,其中拉伸、弯曲和层间剪切性能均选取纤维经向进行研究。表2为力学性能测试结果。

CF/IPC-25原始拉伸强度为(436.7±5.0)MPa,相比于短切纤维增强的多孔复合材料,其力学性能

表1 CF/IPC在不同温度下处理后的基本物理参数

Table 1 Basic physical parameters of CF/IPC after treatment at different temperatures

Sample	Mass residual rate/%	Density/($g \cdot cm^{-3}$)	Porosity/%
CF/IPC-25	100	1.23	21.1
CF/IPC-400	95.07	1.17	22.2
CF/IPC-600	89.08	1.09	33.9
CF/IPC-800	87.23	1.07	30.7
CF/IPC-1000	85.29	1.03	13.4
CF/IPC-1200	83.09	1.02	14.3

出现了成倍的提升^[28-29]。CF/IPC经400℃热处理后,其拉伸强度为(323.9±8.2)MPa,仍保持为原始材料强度的74.2%;经600℃热处理后,其拉伸强度急剧衰减至(96.6±1.2)MPa,约为CF/IPC-25的22.12%;经800℃热处理后,其拉伸强度继续下降至(45.8±3.5)MPa,约为原始材料拉伸强度的10.48%,原因是在800℃处理后,复合材料发生严重的分层(图3(d-1));CF/IPC经1200℃热处理后的拉伸强度为(20.6±1.9)MPa,约为原始材料拉伸强度的4.72%。

CF/IPC-25的压缩强度为(410.4±20.7)MPa。经400℃处理后的复合材料存在致密化阶段,其压

表2 CF/IPC 在不同温度下处理后的力学性能
Table 2 Mechanical properties of CF/IPC after treatment at different temperatures

Sample	Tensile strength/MPa	Compressive strength/MPa	Bending strength/MPa	Interlaminar shear strength/MPa
CF/IPC-25	436.7±5.0	410.4±20.7	385.4±10.2	28.1±1.4
CF/IPC-400	323.9±8.2	398.8±6.78	265.9±8.5	20.6±1.9
CF/IPC-600	96.6±1.2	137.6±3.99	91.1±3.2	10.9±0.5
CF/IPC-800	45.8±3.5	100.1±6.43	57.9±2.8	6.5±0.2
CF/IPC-1000	30.8±1.6	87.3±1.38	34.3±2.2	5.0±0.3
CF/IPC-1200	20.6±1.9	79.2±3.61	16.2±1.7	4.4±0.2

缩强度为(398.8±6.78)MPa, 与原始材料压缩强度基本一致; 600 °C 和 800 °C 处理后的曲线均无明显的致密化阶段, CF/IPC-600 和 CF/IPC-800 的压缩强度分别为(137.6±3.99) MPa 和(100.1±6.43) MPa, 分别约为原始材料压缩强度的 33.53% 和 24.39%, 证明碳纤维增强的复合材料具有优异的耐高温能力。CF/IPC-1000 和 CF/IPC-1200 在达到弹性阶段的终点后, 其应力-应变曲线突然下降, 这主要是由于较脆的碳化树脂在这一应力水平下被压碎从而导致损伤迅速扩展。随着压缩载荷的增加, 面内纱线开始承担压缩载荷, 从而使得曲线再次上升。CF/IPC-1000 和 CF/IPC-1200 的压缩强度分别为(87.3±1.38) MPa 和(79.2±3.61) MPa, 约为原始材料压缩强度的 21.27% 和 19.30%。

由于弯曲行为表现为拉伸和压缩的结合, 其弯曲强度的演变规律也与拉伸和压缩类似。图 5 为力学性能测试曲线。CF/IPC 经 400 °C 热处理后, 仍保持一定的弯曲强度((265.9±8.50) MPa), 约为原始材料弯曲强度的 68.99%; 经过 600 °C 热处理后, 其弯曲强度骤降至(91.1±3.2) MPa, 仅为原始材料弯曲强度的 23.64%; 经 800 °C 热处理后弯曲强度下降至(57.9±2.8) MPa, 衰减至原始材料弯曲强度的 15.02%; 经 1200 °C 热处理后弯曲强度为(16.2±1.7) MPa, 仅为原始材料的 4.20%。另外, 高温处理后的复合材料在其弯曲载荷达到最大值后应力也表现为突然下降, 表明其不再具有较好的损伤容限和弯曲强度。此外, CF/IPC-25 弯曲应力第 1 次下降时的应变($\approx 0.010 \text{ mm} \cdot \text{mm}^{-1}$), 与其较低的断裂伸长率对应。CF/IPC-400 在应变为 $0.004 \text{ mm} \cdot \text{mm}^{-1}$ 左右时曲线斜率突然减小, 这是由最底部承受最大拉应力的纱线开始出现致命性损伤导致, 与图 5(b) 中 CF/IPC-400 在应变为 $0.002 \text{ mm} \cdot \text{mm}^{-1}$ 发生的斜率突然减小相对应。

图 5(d) 为 CF/IPC 复合材料在不同温度处理

后的层间剪切应力-位移曲线。在初期的弹性阶段, 树脂基体主要承受剪切载荷, 随着剪切形变的增加, 纱线在承力过程中逐渐占据主导, 因此曲线斜率逐渐增加, 随后纱线开始发生损伤导致斜率有所下降, 最终由于纱线的剪切断裂导致复合材料的最终失效。CF/IPC-25 的层间剪切强度为(28.1±1.4) MPa; 经 400 °C 热处理后, 层间剪切强度为(20.6±1.9) MPa, 约为原始材料的 73.30%, CF/IPC-600 的层间剪切强度为(10.9±0.5) MPa, 减小至原始材料的 38.79%; 经 800 °C 热处理后为(6.5±0.2) MPa, 衰减至原始材料的 23.13%; 经 1200 °C 热处理后为(4.4±0.2) MPa, 仅为原始材料的 15.66%, 表明 CF/IPC 具有较优异的高温层间强度。另外还可以观察到原始材料的层间剪切应力-位移曲线在上升过程中出现多次波动, 而高温处理后的材料则较为平滑。这主要是因为原始材料的层间剪切过程中会有裂纹扩展和裂纹贯穿的瞬间, 导致应力瞬间下降。随着应变增加, 正交的纤维会进一步承载。高温处理后, 基体结构内部孔隙率增加, 石英纤维增强体界面的上浆剂被处理掉, 同时石英在高温下也会出现析晶, 导致无法继续承载。

2.3 复合材料热解后的隔热性能演变

图 6 为 CF/IPC 复合材料热处理后的室温隔热性能。原始材料的室温热导率为 $0.392 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 经过 400 °C 热处理后, 复合材料的隔热性能略微提高, 其室温热导率为 $0.358 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。在该温度下, 树脂基体发生进一步交联, 导致孔隙率增加和密度降低, 从而减少热传导路径, 最终降低复合材料的室温热导率。而经 600 °C 热处理后, 尽管复合材料的密度继续降低, 但这一温度下树脂基体碳化生成玻璃碳, 由于碳的热导率较高, 复合材料的热导率提高至 $0.431 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。随着热处理温度的进一步提升至 800 °C, 树脂基体已完全碳化并向有序碳层转变, 复合材料的室温热导率增加至

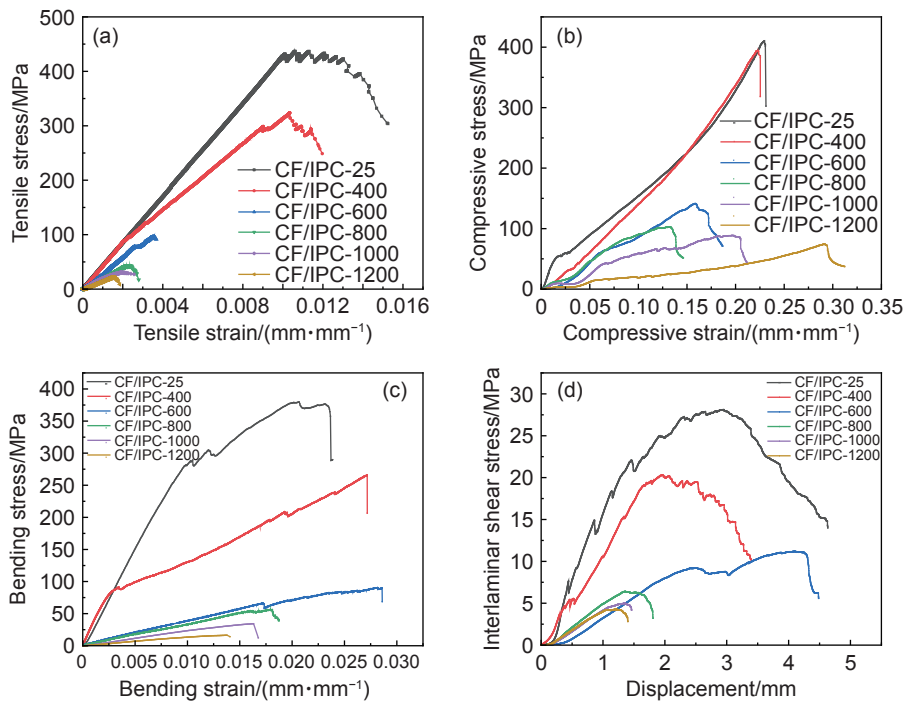


图5 CF/IPC在不同温度下处理后的力学性能 (a)拉伸应力-应变曲线;(b)压缩应力-应变曲线;(c)弯曲应力-应变曲线;(d)层间剪切应力-位移曲线

Fig. 5 Mechanical properties of CF/IPC after treatment at different temperatures (a) tensile stress-strain curves; (b) compressive stress-strain curves; (c) bending stress-strain curves; (d) interlaminar shear stress-displacement curves

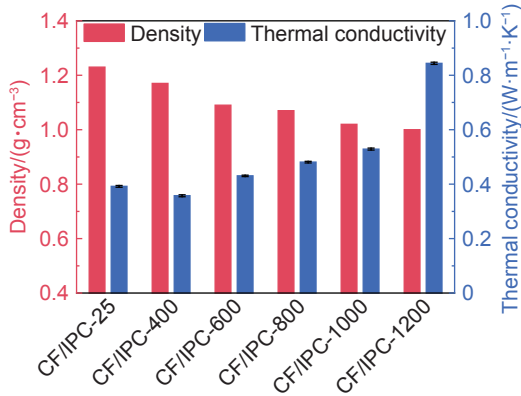


图6 复合材料热处理后的隔热性能演变

Fig. 6 Evolution of thermal insulation properties of composites after heat treatment

0.481 W/(m·K)。综上所述,复合材料在热处理后的隔热性能与其基础物理性能和树脂基体的碳化程度密切相关。CF/IPC经1000 °C处理后的室温热导率为0.529 W/(m·K),而经1200 °C处理后,其室温热导率突然升高至0.844 W/(m·K),这是由于在这一温度下复合材料纱线内部发生横向开裂,大量的裂纹与层间空隙为热流提供充足的导热通道,热流更易传递至热导率更高的碳纤维而不是多孔碳层。

2.4 复合材料热解后的烧蚀性能演变

碳/酚醛复合材料常服役于峰值热流大于

1 kW/cm²的热流环境下,因此对其烧蚀性能提出更严苛的要求。碳/酚醛复合材料在烧蚀的过程中会形成一定厚度的碳化层,碳化层可通过升华和衰退等方式吸热,在防热过程中起着重要作用。为了研究不同碳化程度复合材料的防热能力,采用氧-乙炔烧蚀试验仪测试CF/IPC及其热处理后的复合材料在2000 °C和4.18 MW/m²两个条件下的抗烧蚀性能。

图7为CF/IPC热处理后的表面形貌。在2000 °C的烧蚀条件下,CF/IPC-25中杂化酚醛树脂发生碳化收缩,导致第一层碳纤维纱线层暴露于表面。对于经过热处理的CF/IPC-x复合材料,表面的碳化树脂受到高密度热流的冲刷脱落,从而使得碳纤维纱线裸露,且部分纱线发生脱落。但总体来看CF/IPC-x表面相对平整,无明显烧蚀后退,表明CF/IPC在2000 °C的高温下具有优异的耐烧蚀性能。在4.18 MW/m²的烧蚀条件下,由于材料表面已达到碳纤维的升华温度,CF/IPC-x在中心区域出现明显的烧蚀坑,且经过碳化处理的复合材料具有半径更大的烧蚀坑,这是由于面内纱线间的空隙给沿X-Y平面扩散的气流提供充足的通道。

为了进一步探究CF/IPC烧蚀后的结构演变,采用SEM对CF/IPC-25和CF/IPC-1200在4.18 MW/m²热流条件下烧蚀后的表面形貌进行表征。如

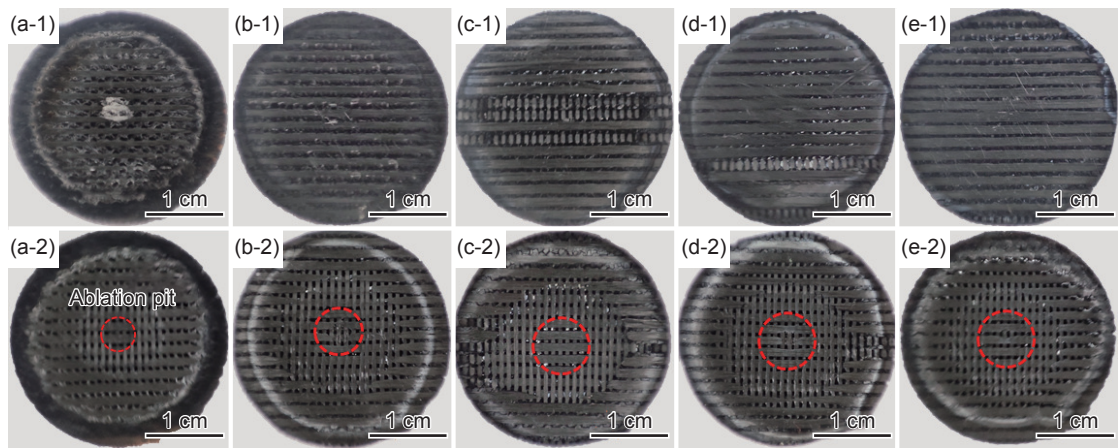


图 7 经不同温度热处理的 CF/IPC 复合材料烧蚀实验后的宏观形貌图 (a)CF/IPC-25; (b) CF/IPC-600; (c)CF/IPC-800; (d)CF/IPC-1000; (e)CF/IPC-1200; (1)烧蚀条件为 2000 °C; (2)烧蚀条件为 4.18 MW/m²

Fig. 7 Macroscopic morphologies of CF/IPC at different temperatures treatments after ablation (a) CF/IPC-25; (b) CF/IPC-600; (c) CF/IPC-800; (d) CF/IPC-1000; (e) CF/IPC-1200; (1) ablation condition at 2000 °C; (2) ablation condition at 4.18 MW/m²

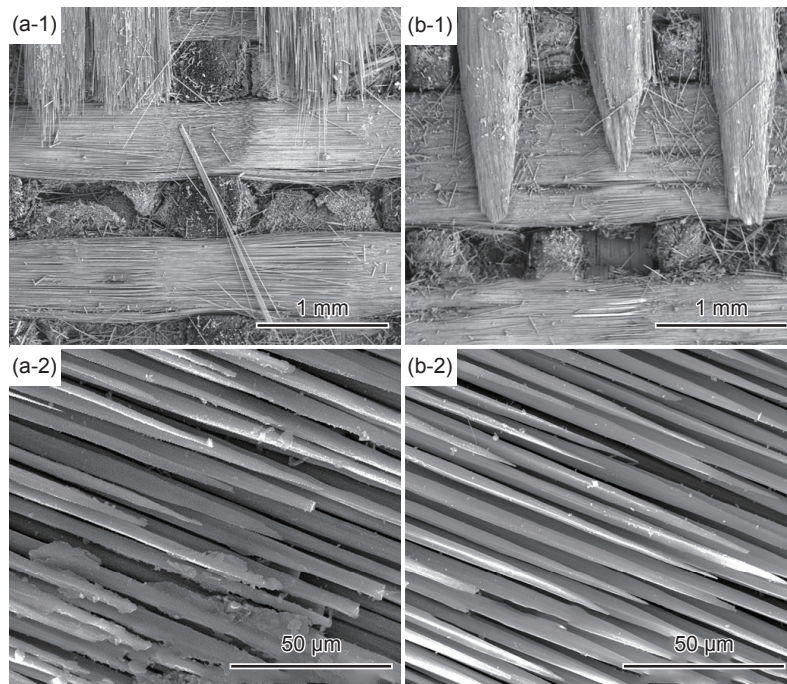


图 8 4.18 MW/m²下烧蚀后 CF/IPC 复合材料表面 SEM 图 (a)CF/IPC-25; (b)CF/IPC-1200; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 8 SEM images of ablative center of CF/IPC after ablation under the thermal flux condition of 4.18 MW/m² (a) CF/IPC-25; (b) CF/IPC-1200; (1) low magnification; (2) high magnification

图 8(a-1)所示,从细观角度来看,CF/IPC-25 表面的树脂已完全热解并升华,导致表层纱线表面无树脂包裹,由于 Z 向纱线对气流的抵御作用,纱线间的空隙处仍存在大量多孔碳基体。高倍率 SEM 图显示碳纤维表面仅有少量基体,另外在氧化和升华作用下,碳纤维丝形成“冰柱”结构(图 8(a-2))^[30]。如图 8(a-2)、(b-2)所示,与 CF/IPC-25 相比,CF/IPC-1200 纤维表面无多孔碳基体附着,这是由于在碳化过程中,树脂基体因碳化收缩从而与纤维间形

成空隙,从而被气流冲刷而脱落,使得其纤维表面几乎完全裸露(图 8(b-2))。

CF/IPC-*x* 的线烧蚀率和质量烧蚀率如表 3 所示。2000 °C 烧蚀条件下,碳/酚醛主要通过酚醛树脂基体的热解碳化来吸收热量,碳化后的复合材料主要通过碳基体的升华吸收热量。由于碳化后复合材料中树脂与纤维间存在裂纹与空隙,高密度气流更易侵入材料内部,因此复合材料碳化后的线烧蚀率相对原始材料偏高,但差距不大。而在

表3 经不同温度热处理后的CF/IPC在2000℃和4.18 MW/m²热流环境下的烧蚀实验结果
Table 3 Experiment results of CF/IPC at different temperatures under the thermal flux environments of 2000℃ and 4.18 MW/m²

Sample	2000℃		4.18 MW/m ²	
	Line ablation rate/(mm·mm ⁻¹)	Mass ablation rate/(g·s ⁻¹)	Line ablation rate/(mm·mm ⁻¹)	Mass ablation rate/(g·s ⁻¹)
CF/IPC-25	0.012	0.037	0.064	0.046
CF/IPC-600	0.019	0.006	0.066	0.016
CF/IPC-800	0.010	0.006	0.058	0.015
CF/IPC-1000	0.019	0.005	0.068	0.014
CF/IPC-1200	0.016	0.004	0.065	0.012

4.18 MW/m²热流条件下,碳/酚醛除了通过树脂基体热解碳化的方式消耗热量外,碳纤维的升华相变也是主要耗热方式;而碳化后的复合材料则主要通过碳纤维的升华吸收热量。复合材料在4.18 MW/m²下的线烧蚀率远大于其在2000℃环境下的结果,表明碳纤维的升华反应造成复合材料表面产生较大的烧蚀后退,图7(a-2)~(e-2)也证明了这一观点,因此在该热流环境下,碳化后的复合材料与原始材料具有相近的线烧蚀率。综上所述,在2000℃下,CF/IPC复合材料的抗烧蚀能力相比高温处理后的复合材料要好,但差距不大;而在4.18 MW/m²下,CF/IPC复合材料和高温热处理后的复合材料具有相当的抗烧蚀能力。因此,本工作所制备的CF/IPC具备在极端热环境下长时使用的潜力。

3 结论

(1)CF/IPC复合材料高温处理后仍保持其纳米多孔结构,高温处理后仍具有较低的密度,由于正交三向预制体的维形作用,复合材料经热处理后无明显体积收缩,具有优异的高温结构稳定性。

(2)复合材料经400℃热处理后,其微-细观结构未发生明显改变。随着处理温度的升高,复合材料出现树脂碳化收缩脱粘、纱线间分层、纱线内开裂破坏等现象。

(3)复合材料高温下微-细观结构的改变影响其力学性能。经400℃热处理后,复合材料拉伸、压缩、弯曲和层间剪切强度保持率大于68%,且其力学失效机制未发生改变。经600℃热处理后,由于纤维和基体的脱粘,纤维预制体难以充分发挥其增强的作用,复合材料的力学强度大幅降低,仅为原始材料的22%~39%。同时复合材料的力学失

效机制发生明显的变化,纱线的分层与脱粘导致复合材料的最终失效。经800℃热处理后,复合材料的力学性能进一步衰减至原始材料的10%~25%。而经1200℃热处理后,复合材料的力学性能仍保持在原始材料的4%~20%。

(4)随热处理温度(600~1200℃)的提高,复合材料的室温热导率先降低再升高,但总体上呈逐渐增加的趋势。经400℃热处理后,复合材料密度的降低导致其室温热导率的略微降低。而经600℃处理后,酚醛树脂的碳化导致基体热导率大幅提高,从而使得复合材料的热导率提高。在2000℃和4.18 MW/m²两种烧蚀条件下,复合材料热处理前后具有相当的抗烧蚀能力,展现其优异的高温结构稳定性和耐烧蚀性能。

参考文献:

- [1] 高守臻,任有文,马开宝,等.纤维编织增强酚醛树脂基热防护材料研究进展[J].*工程塑料应用*,2016,44(9):132-136.
GAO S Z, REN Y W, MA K B, et al. Research progress of woven fiber reinforced phenolic resin materials for thermal protection[J]. *Application of Engineering Plastics*, 2016, 44(9): 132-136.
- [2] 李桐,钱震,陈紫轩,等.正交三向纤维增强纳米孔树脂基复合材料的力学特性及失效预测[J].*复合材料学报*,2024,44(9):4039-4057.
LI T, QIAN Z, CHEN Z X, et al. Mechanical properties and failure prediction of three-dimensional orthogonal fiber reinforced nanoporous resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 44(9): 4039-4057.
- [3] 沈昊辰,牛波,张琪凯,等.2.5D石英纤维增强纳米孔酚醛树脂基复合材料的力学和传热性能[J].*复合材料科学与工程*,2023,4:5-13.
SHEN H C, NIU B, ZHANG Q K, et al. Mechanical and thermal properties of 2.5D quartz fiber reinforced nano-

- porous resin-based composites[J]. *Composites Science and Engineering*, 2023, 4: 5-13.
- [4] 李茂源, 陈晓妍, 卢林, 等. 三维编织碳/酚醛复合材料研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2022, 52(2): 59-66.
LI M Y, CHEN X Y, LU L, et al. Research progress of 3D braided carbon/phenolic composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2022, 52(2): 59-66.
- [5] KUMAR C V, KANDASUBRAMANIAN B. Advances in ablative composites of carbon based materials: a review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(51): 22663-22701.
- [6] KUMAR A, RANJAN C, KUMAR K, et al. State of the art on advancements in carbon phenolic and carbon-elastomeric ablatives[J]. *Polymers*, 2024, 16(11): 1461.
- [7] 梁馨, 宋朝晖, 方洲, 等. 空间探测烧蚀防热材料应用及发展[J]. *材料导报*, 2022, 36(22): 34-41.
LIANG X, SONG Z H, FANG Z, et al. Application and trend of ablation thermal protection materials for space exploration[J]. *Materials Review*, 2022, 36(22): 34-41.
- [8] NATALI M, PURI I, KENNY J M, et al. Microstructure and ablation behavior of an affordable and reliable nanostructured phenolic impregnated carbon ablator (PICA) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 141: 84-96.
- [9] 冯志海, 师建军, 孔磊, 等. 航天飞行器热防护系统低密度烧蚀防热材料研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(8): 14-24.
FENG Z H, SHI J J, KONG L, et al. Research progress in low-density ablative materials for thermal protection system of aerospace flight vehicles[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(8): 14-24.
- [10] 杨智勇, 张东, 顾春辉, 等. 国外空天往返飞行器用先进树脂基复合材料研究与应用进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3029-3043.
YANG Z Y, ZHANG D, GU C H, et al. Research and application of advanced resin matrix composites for aerospace shuttle vehicles abroad[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3029-3043.
- [11] 袁海根, 曾金芳, 杨杰, 等. 隔热抗烧蚀复合材料研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2006(1): 21-25.
YUAN H G, ZENG J F, YANG J, et al. Research progress of thermal insulation and ablation-resistant composites[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006(1): 21-25.
- [12] 赵文斌, 王静, 王晓. 高成碳 RTM 酚醛树脂及其法向增强烧蚀材料性能研究[J]. *固体火箭技术*, 2020, 43(5): 624-628.
ZHAO W B, WANG J, WANG X. Research on performance of high char yield RTM phenolic resin and its reinforced ablative materials[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(5): 624-628.
- [13] 李婷. RTM 用耐烧蚀改性酚醛树脂体系及其应用研究[D]. 西安: 航天动力技术研究院, 2015.
LI T. Study on ablation-resistant modified phenolic resin system for RTM and its application[D]. Xi'an: Aerospace Propulsion Technology Research Institute, 2015.
- [14] 王柏臣, 黄玉东, 陈平. 溶剂对石英/酚醛复合材料 RTM 成型浸润过程及性能影响[J]. *固体火箭技术*, 2007(02): 166-169.
WANG B C, HUANG Y D, CHEN P. The effects of solvent on RTM forming impregnation and properties of silica/phenolic composites [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 43(2): 166-169.
- [15] 单忠德, 周征西, 孙正, 等. 航空航天先进复合材料三维预制体成型技术与装备研究[J]. *机械工程学报*, 2023, 59(20): 64-79.
SHAN Z D, ZHOU Z X, SUN Z, et al. Research of 3d advanced aerospace composite preforms forming technology and equipment[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2023, 59(20): 64-79.
- [16] 李嘉禄. 三维编织技术和三维编织复合材料[J]. *新材料产业*, 2010(1): 46-49.
LI J L. Three-dimensional braiding technology and three-dimensional braided composites[J]. *Advanced Materials Industry*, 2010(1): 46-49.
- [17] 李婷, 赵文斌, 杨学军, 等. 用于 RTM 工艺的烧蚀树脂及其复合材料[J]. *宇航材料工艺*, 2019, 49(3): 41-44.
LI T, ZHAO W B, YANG X J, et al. Ablative resin for RTM and its composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019, 49(3): 41-44.
- [18] 孙超明, 卢东滨, 孙焱. RTM 工艺用酚醛树脂性能及耐烧蚀复合材料成型技术研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2018(10): 102-107.
SUN C M, LU D B, SUN Y. Studies on property of phenolic resins for RTM process and processing technology for composite with ablation resistance [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2018(10): 102 - 107.
- [19] 李存静, 王晓旭, 刘晓东, 等. 三维纺织复合材料热-力学性能研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2024, 54(4): 1-14.
LI C J, WANG X X, LIU X D, et al. Research progress on thermo-mechanical properties of three-dimensional textile composites[J]. *Aerospace Materials&Technology*, 2024, 54(4): 1-14.
- [20] 董放. 碳/酚醛 2.5D 机织复合材料的烧蚀行为及拉伸力学性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
DONG F. Research on ablative behavior and tensile mechanical properties of carbon/phenolic 2.5D woven composites [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.
- [21] 梁瑜, 郭亚林, 张祎. 固体火箭发动机喷管用树脂基

- 烧蚀耐热材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(2): 1-4.
- LIANG Y, GUO Y L, ZHANG Y. Progress of ablative polymer composite for solid rocket motor nozzle[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2017, 47(2): 1-4.
- [22] 李昱霖, 安庆升, 杨坤好, 等. 耐热承载一体化复合材料电缆罩分析及验证[J]. 空天防御, 2019, 2(3): 1-7.
- LI Y L, AN Q S, YANG K H, et al. Analysis and validation of integrated thermal protection and load bearing for composite material cable cover[J]. *Air & Space Defense*, 2019, 2(3): 1-7.
- [23] 周世豪, 倪楠楠, 刘彬, 等. 结构热防护一体化复合材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(4): 1-15.
- ZHOU S H, NI N N, LIU B, et al. Research progress on structural thermal protection integration composite[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(4): 1-15.
- [24] 吴晓青, 李嘉禄, 陈利, 等. 三维编织支架底板 RTM 工艺研究[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(5): 445-448.
- WU X Q, LI J L, CHEN L, et al. Study on RTM process for 3D braided bracket board composite[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(5): 445-448.
- [25] QIAN Z, LI G, FENG Y, et al. Pyrolysis behavior of the nanoporous phenolic matrix and the resultant microstructure and property evolution in the composites[J]. *Composites Communications*, 2023, 40: 101573.
- [26] TZENG S S, CHR Y G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73(2): 162-169.
- [27] YANG Z, LIU B, ZHAO H, et al. Pyrolysis mechanism of composite binder composed of coal tar pitch and phenolic resin for carbon materials[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 169: 105840.
- [28] CAI H, NIU B, QIAN Z, et al. Mechanical, thermal insulation, and ablation behaviors of needle-punched fabric reinforced nanoporous phenolic composites: the role of anisotropic microstructure[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 245: 110325.
- [29] CAI H, QIAN Z, LI L, et al. Tensile behaviors of nanoporous phenolic composites reinforced by 3D needle-punched preforms with different weave patterns[J]. *Composites Communications*, 2023, 43: 101700.
- [30] DONG F, WANG X, ZHANG C, et al. Ablation behavior and damage mechanisms of carbon/boron-modified phenolic 2.5D woven composite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 209: 110279.

收稿日期: 2024-12-06; 录用日期: 2025-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52472095, U2341291)

通讯作者: 牛波 (1992—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为热防护复合材料, 联系地址: 上海市徐汇区梅陇路 130 号 (200237), E-mail: niubo@ecust.edu.cn; 龙东辉 (1983—), 男, 博士, 教授, 研究方向为热防护复合材料, 联系地址: 上海市徐汇区梅陇路 130 号 (200237), E-mail: longdh@ecust.edu.cn

(本文责编: 张 琴)