

有机纤维与酚醛树脂的相似性及应用研究

罗礼平¹ 张利嵩¹ 华小玲² 尚 龙²

(1 北京航天长征飞行器研究所,北京 100076)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 为了解决新型有机纤维改性硅基/酚醛复合材料的烧蚀/温度场计算问题,提出了将改性用的有机纤维等效于酚醛树脂的处理方法。通过试验表明有机纤维与酚醛树脂具有一定的热相似性,理论计算时将有机纤维成分按树脂处理,从而利用已有树脂基类耐热材料设计方法来预测有机纤维类复合材料的烧蚀/温度场。试验结果表明此方法合理可行。

关键词 烧蚀,复合材料,有机纤维,酚醛树脂,相似性

中图分类号:TJ761.9

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.05.003

Organic Fiber PSA Similarities With Phenolic Resin and Application Research

LUO Liping¹ ZHANG Lisong¹ HUA Xiaoling² SHANG Long²

(1 Beijing Aerospace Research Institute of Long-March Aircraft, Beijing 100076)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract This paper introduced a means of ablation/temperature-field predictions in novel modified fiber reinforced phenolic resin. The organic fibre is equivalent to phenolic resin in the novel method of ablation/temperature-field predictions. It is shown that the organic fibre is similar with phenolic resin in thermophysical properties, and it also can be treated as resins during thermal analyses. Therefore, the ablation/temperature-field predictions of organic-fiber-based composite materials is achieved by utilizing the existing design strategies for resin-based ablative materials. Test results and application analysis support this method.

Key words Ablation, Composite, Organic fibre, Phenolic resin, Similarities

0 引言

随着飞行器技术的发展,指标要求有效质量必需增大,其余结构(包括壳体支撑结构、防隔热结构)的质量必需得到有效的控制,这就要求防隔热结构部分要尽量减轻质量。而随着飞行器飞行时间的增加,却需要增加防隔热结构部分的质量,以满足控制结构的使用温度要求。如何在保证防热的前提下,尽量减轻防热材料的质量成为一个新的研究方向。防隔热技术面临的挑战推动了防隔热的发展,航天材料及工艺

研究所已开始了初步研究工作,如改性硅基纤维/酚醛复合材料^[1],主要是通过引入耐热、可分解的有机纤维对硅基纤维进行改性,制备了一种新型的改性硅基/酚醛复合材料。该材料的密度约为 1.4 g/cm^3 ,热导率为 $0.29 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,仅为常用的高硅氧/酚醛复合材料 $[0.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}]$ 的58%,新材料的热传导有明显的降低,有助于提高材料的隔热性。

新的防隔热材料也对烧蚀/温度场计算理论提出了新的要求。针对这类新型的改性防隔热材料,目前

其烧蚀机理不清楚,也没有相应的工程计算方法。本文对耐热有机纤维进行了热试验,分析有机纤维的热试验数据,并与酚醛树脂进行了对比分析。根据新型材料烧蚀/温度场预测理论,将有机纤维等效成酚醛树脂进行计算。同时,对改性硅基纤维/酚醛复合材料进行了受热条件下与常均由树脂基复合材料的对比试验,并与理论计算结构进行了对比分析。

1 硅基复合材料的烧蚀/温度场计算

$$v_{-\infty} (1 - f_p) = \alpha_{\text{siO}_2} (1 - f_p) v_{-\infty} + \frac{r\delta_l^2}{\mu_w \int_0^x r dx} (\tau_w - 2p'\delta_l) \quad (1)$$

能量方程:

$$\psi q_0 \left(1 - \frac{h_w}{h_{re}} \right) + q_{Ag} - q_r = \rho v_{-\infty} [c_p (T_w - T_o) + f_p \Delta h_p - f_c \Delta h_{co} + \alpha_{\text{siO}_2} (1 - f_p) \Delta h_v] \quad (2)$$

式中, f_p 为树脂质量分数, $v_{-\infty}$ 为烧蚀速率。

材料结构内部温度场计算遵循傅里叶热传导方程^[4-7], 并应考虑材料组分中酚醛树脂的热效应, 即树脂的分解吸热和分解气体的流动阻塞影响。

从式(1)、(2)可以看出, 树脂的质量分数是个重要的参数, 参与了烧蚀速率的求解, 并且参与了结构内部温度场的计算。

2 有机纤维与酚醛树脂的热相似性

耐热有机纤维和酚醛树脂都为有机类物质, 两者在加热受热状态表现为不稳定, 在较低的温度范围就吸热分解。在防隔热设计中利用此特性带走外部的气动加热, 阻止热量向结构内部传递。热失重试验大致测量它们开始的热失重温度、热分解剧烈的温度范围, 得到的结果见表1。可以看出, 该有机纤维和酚醛树脂分解发生比较明显的温度范围均为 400 ~

在有一定烧蚀量发生的情况下, 硅基防隔热材料已有相对成熟的、比较可行的工程烧蚀/温度场计算理论——液态层理论和傅里叶定律^[2-3]; 液态层理论的数学模型体现为一系列液态层方程, 包括液态层质量方程、能量方程、动量方程, 其中质量方程以及能量方程经过一定的工程简化并演绎成如下形式:

质量方程:

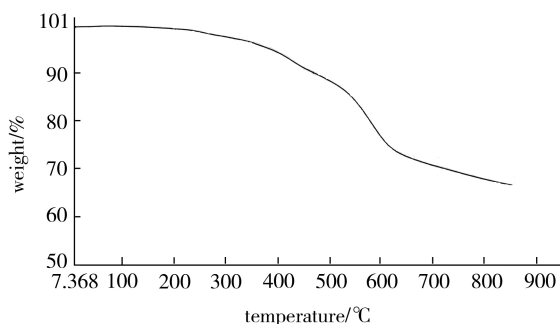
600℃, 热失重过程中的几个关键参数, 如开始分解温度(约 450℃)和分解最剧烈温度(约 550℃), 两者基本一致, 表现出热过程的相似性。

表1 热分解参数

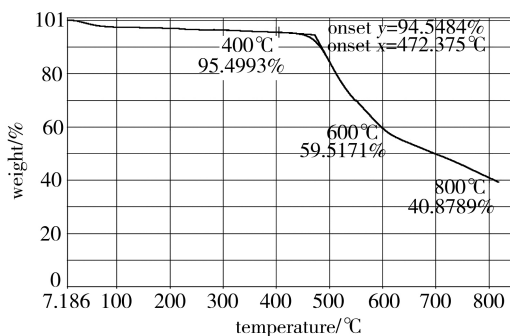
Tab.1 Thermal decomposition parameters

| 材料名称 | 失重 10% 的温度/℃ | 开始分解温度/℃ | 分解最激烈温度/℃ |
|------|--------------|----------|-----------|
| 酚醛树脂 | 440.4 | 452.4 | 543.3 |
| 有机纤维 | 449.6 | 472.3 | 544.2 |

有机纤维和酚醛树脂的热失重曲线见图1。可以看出两者发生分解比较明显热的温度范围为 400 ~ 800℃, 且两者的温度范围基本一致。



(a) 酚醛树脂



(b) 有机纤维

图1 酚醛树脂与有机纤维 TG 曲线

Fig.1 TG curves of phenolic resin and organic fibre

3 构建有机纤维复合材料烧蚀/温度场计算方法

基于有机纤维与酚醛树脂的热相似性, 对于目前飞行器设计上广泛采用的有机纤维类复合材料结构的烧蚀/温度场预示, 可以考虑采用计算公式(1)、(2)以及傅里叶热传导定律, 将有机纤维类复合材料

中的有机纤维组分质量分数按酚醛树脂考虑。据此, 从工程上构建了这种新型防隔热材料的烧蚀/温度场计算方法。

4 试验验证分析

试验过程中同时进行了普通酚醛树脂基材料的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第5期

试验,用于和有机纤维复合材料的对比。其中,有机纤维改性硅基/酚醛复合材料的主要成分为酚醛树脂、无机纤维、有机纤维三种成分,各组分的质量分数为: $m_{树脂}:m_{无机}:m_{有机}=0.47:0.28:0.25$;普通树脂基复合材料中酚醛树脂、无机纤维的质量分数为: $m_{树脂}:m_{无机}=0.4:0.6$;两种材料试验件中各组分的质量分数为实测数据。验证试验条件及结果见表2。将有机纤维树脂基复合材料试验件中有机纤维看作酚醛树脂成分,工程比拟处理前试验件的实际组分为: $m_{树脂}:m_{无机}:m_{有机}=0.47:0.28:0.25$,工程比拟后综合一起酚醛树脂的质量分数为0.72,可应用公式(1)、(2)硅基材料烧蚀计算理论得到试验条件下该有机纤维复合材料理论计算烧蚀速率。

表2 试验条件及结果

Tab.2 Test condition and results

| 试验状态 | 热流 /MW·m ⁻² | 酚醛树脂基材料 烧蚀率/mm·s ⁻¹ | 有机纤维类材料 烧蚀率/mm·s ⁻¹ |
|------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 低状态 | 6.5 | 0.115 | 0.205 |
| 高状态 | 11.7 | 0.217 | 0.434 |

在相同的试验条件下,利用硅基材料烧蚀理论计算的有机纤维类复合材料烧蚀率约为普通树脂基复合材料的2.2倍,试验测量结果约为2.0倍;表明将有机纤维比拟为酚醛树脂,利用已有成熟硅基材料烧蚀理论,计算结果与试验结果较为吻合,构建的针对新型有机纤维类复合材料烧蚀计算方法较符合实际情况。

有机纤维类复合材料作为一种新型的性能可设计的防隔热材料,在长时间大气层内高速飞行器上广泛应用,将充分发挥其多组分的热分解特性,通过其受热分解过程中带走外部的气动加热,从而阻止外部加热传入飞行器内部,有效保障飞行器的关键部件工

作温度满足使用要求。采用将有机纤维按酚醛树脂考虑的工程解决办法,基于传统的树脂类热分析理论,构建了新型有机纤维类复合材料的烧蚀/温度场计算方法,对某工程试验翼面的飞行条件进行的理论分析,计算得到的内部承力结构温度比实际测量数据高出约10℃,较好的符合实际情况,表明此工程解决方法对温度场的计算是可行的。

5 结论

(1)从热分解试验数据分析,耐热有机纤维与酚醛树脂在热特性上具有相似性,在进行有机纤维类复合材料烧蚀/温度场分析时可以将有机纤维组分质量按酚醛树脂考虑。

(2)试验结果及工程应用表明,在进行热分析时将有机纤维按酚醛树脂考虑是合理可行的。

参考文献

[1] 郭梅梅,匡松连,等. 树脂基复合材料的分解防热效率[J]. 宇航材料工艺,2012,42(2):58-60

[2] 王国雄,等. 弹头技术(上)[M]. 北京:宇航出版社,1992:542,545

[3] 孙冰,林小树,刘小勇,等. 硅基材料烧蚀模型研究[J]. 宇航学报,2003,24(3):282-286

[4] Ladacki,Hamilton M J V,Cobz S N. Heat of pyrolysis of resin in silica phenolic ablator[J]. AIAA Journal, 1966, 4(10):1798-1802

[5] Barriault R J,Yos J. Analysis of the ablation of plastic heat shields that form a charred surface layer[J]. ARS Journal, 1960, 30:823

[6] Beecher N, Rosenweig R. E, Ablation Mechanisms in Plastics With Inorganic Reinforcement[J]. ARS,1961, 31:532

[7] Adams M C. Recent advances in ablation[J]. J. Am. Rocket Soc.,1959,29(9):625-632

(编辑 李洪泉)

“T300 级碳纤维及在 XXXX 上的应用”获得国家科技进步奖二等奖

由航天材料及工艺研究所牵头,中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司等多家单位联合完成的“T300 级碳纤维及在 XXXX 上的应用”项目日前被批准获得 2014 年度国家科技进步奖二等奖。

该项目创新地采用以应用单位为“龙头”,材料研制、生产、应用考核互动,科研建设联动实施的“一条龙”管理模式,近 300 名技术骨干进行集体攻关。历经 5 年,全面突破了宇航级 T300 级碳纤维工程化制备、评价表征及在航天型号上的工程应用等核心技术,形成了宇航级碳纤维稳定生产能力,实现了多种航天型号用 T300 碳纤维的全面自主保障,取得了显著的经济和社会效益。

· 罗焱 ·