

PGE/Phenolic 的动态热解对温度场计算的影响

蒋凌澜¹ 张利嵩¹ 匡松连² 刘娜¹

(1 北京航天长征飞行器研究所,高超声速飞行器防隔热技术中心,北京 100076)

(2 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 通过建立材料动态热解情况下的非稳态导热微分方程,研究了 PGE/Phenolic 的动态热解对温度场计算的影响,并将理论计算值与地面试验的实测值进行了对比分析。结果表明,对 PGE/Phenolic 考虑动态热解能有效修正温度场计算的精度,使理论计算值与实测值更为接近。

关键词 PGE/Phenolic, 动态热解, 热传导, 温度场计算

中图分类号:V414.8

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.004

Effect of Dynamic Pyrolysis of PGE/Phenolic Composites on Temperature Field

JIANG Linglan¹ ZHANG Lisong¹ KUANG Songlian² LIU Na¹

(1 Hypersonic Vehicle Thermal Protection & Insulation Technology Center, Beijing Institute of Space Long March Vehicle, Beijing 100076)

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The effect of the dynamic pyrolysis of PGE/Phenolic composites on the temperature field is studied through the establishment of transient heat conduction differential equation under dynamic pyrolysis. A comparative analysis is performed between the theoretical and the experimental results. The results show that it can amend the temperature field computational accuracy availability, the theoretical mould are more close to the experimental ones.

Key words PGE/Phenolic composites, Dynamic pyrolysis, Heat conduction, Temperature field calculation

0 引言

PGE/Phenolic 是航天材料及工艺研究所在“十五”期间研发的一种中密度烧蚀防热材料,它以热解纤维改性玻璃纤维 PGE 织物为增强体、酚醛树脂为基体,通过布带缠绕工艺复合而成。PGE/Phenolic 为碳化热解型烧蚀材料,其特点是充分发挥了材料的热解效应,尤其适用于高焓、低热流和长时飞行热环境的防隔热^[1]。

在对热解过程认识不充分的情况下,通常按纯热传导简化计算内部温度场。这部分能量对于快速再入飞行器来说,影响程度有限,但是对于高焓、低热流和长时飞行热环境来说,对温度场计算结果的影响就比较大了,而且飞行的时间越长,影响的程度就越大,

其中包含的设计余量不容忽视,会造成防热设计方案的保守,甚至可能影响到总体方案的实现。本文对 PGE/Phenolic 在 1 000℃ 以下的动态热解对温度场计算的影响开展研究,并将理论计算的温度结果与地面试验实测的温度数据进行比较,验证计算方法修改的合理和正确性。

1 PGE/Phenolic 的热响应特性和模型

PGE/Phenolic 在加热过程中,内部会出现激烈的热解反应,这不仅影响表面烧蚀速度,而且还影响材料的内部温度分布^[1]。

1.1 PGE/Phenolic 的热响应特性

1.1.1 热解反应

试验表明,PGE/Phenolic 在 300℃ 以下仅出现较

小的失重 (<2%), 失重主要发生在 300 ~ 600℃。据此, 认为材料在 300 ~ 600℃ 发生的主要是有机成分的热分解反应, 此时酚醛树脂与部分改性纤维会出现热分解, 释放热解气体, 留下碳的残渣; 在 600℃ 以上, 还伴随发生热解残碳的缓慢氧化反应; 而 >1 000℃ 时, 材料中的玻璃纤维会出现熔融状态, 以玻璃“珠”或“液膜”的形式顺气流方向沿表面流动。PGE/Phenolic 的使用温度通常要求不超过 1 000℃。

1.1.2 热解气体注入边界层效应

热解气体逸出碳层向边界层扩散时要吸收一部分热量, 引起边界层温度下降, 边界层的厚度增大, 从而显著降低了边界层向飞行器表面的热对流, 有效减少了传向舱体的热量, 常称为“热阻塞”效应。热解气体质量流率 \dot{m}_g 对壁面气动加热和边界层结构的影响描述如下^[2]:

$$\psi = \frac{q_0 - q_\psi}{q_0} = 1 - \frac{q_\psi}{q_0} \quad (1)$$

式中: ψ 为引射因子, q_0 为无质量引射时的冷壁热流密度, q_ψ 为质量引射所阻塞的热流密度。

引射因子是有质量引射时的热流密度与无质量引射时热流密度之比, 其值的大小表示未被阻塞的热流密度的百分数, 有以下近似的经验关系式^[3]:

层流:

$$\psi = 1 - 0.62 (M_a/M_g)^{0.26} \dot{m}_g (h_{sr} - h_w) / q_w \quad (2)$$

湍流:

$$\psi = 1 - 0.2 (M_a/M_g)^{0.33} \dot{m}_g (h_{sr} - h_w) / q_w \quad (3)$$

式中, M_a 指空气的分子量, 取 $M_a = 29.0$, M_g 指热解气体分子量, 取 $M_g = 16.0$, h_{sr} 指边界层空气恢复焓, h_w 指壁面壁焓, q_w 指热壁热流密度。

1.1.3 热解气体引起的降温效应

热解气体从材料内层向边界层流动过程中, 由于伴随自身的热容吸热, 从而引起材料层温度的下降。

1.2 PGE/Phenolic 的热响应模型

PGE/Phenolic 在加热过程中, 会出现如图 1 所示的烧蚀模型和吸热机理, 各层的吸热机理可概括如下。

(1) 烧蚀表层: 气动热 (包括对流加热、热辐射); “热阻塞”效应; 材料表面的热辐射; 表面热解气体与碳的燃烧。

(2) 碳化层: 热解气体流过碳化层的热容吸热; 热解气体裂解吸热; 材料的热容吸热; 热传导。

(3) 热解反应层: 热解反应吸热; 热解气体流经反应区的热容吸热; 材料的热容吸热; 热传导。

(4) 原始材料层: 材料的热容吸热; 热传导。

根据 PGE/Phenolic 在加热过程中物理化学性能变化的分层特性, 可用三种模型来描述材料内部热响宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 3 期

应的变化规律^[1]。

(1) 热解层模型, 分别考虑碳化层、热解层和原始材料层三层的内部热响应特性。

(2) 热解面模型, 此模型简化为碳化层、原始材料层二层, 其热解气体质量流率由热解能量平衡关系式确定。

(3) 简化模型, 此模型将三层模型简化为一层, 此模型的热解气体质量流率由材料中树脂含量的质量损失率来决定。

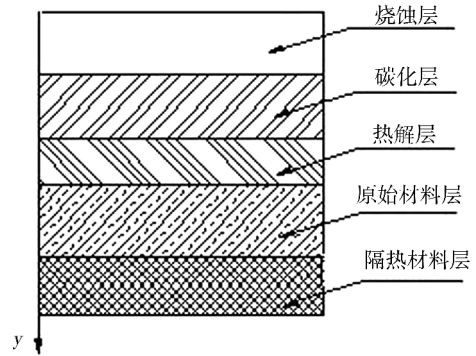


图 1 烧蚀机理模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ablation mechanism model

2 PGE/Phenolic 的温度场计算方法分析

2.1 主要假设

(1) 热解气体的产生和流动是即时性的, 也就是说防热材料内部没有热解气体的滞留和积聚;

(2) 热解气体在流动过程中与沿途防热材料的热交换是瞬时完成的, 也就是说在计算过程中, 热解气体的温度与它瞬时所经过的防热材料的温度相同;

(3) 热解反应是引起防热材料质量变化的唯一原因。

2.2 计算模型

计算采用的模型将碳化区、热解区和原始材料区简化为一层; 热解气体质量流率可以通过热分解动力学方程, 计算材料的质量损失率来得到; 材料的热物性参数, 可以通过建立材料温度和密度与材料的比热容和热导率的对应关系, 在计算中通过插值获得。

2.3 基本方程

对于防热层内部的导热问题, 一般采用一维热传导方程进行分析计算。以材料原始厚度为坐标原点, 建立直角坐标系内无内热源均匀介质导热微分方程:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{d\lambda(\partial T)}{dT(\partial y)} + \dot{m}_g \dot{c}_{pg} \frac{\partial T}{\partial y} + \dot{w}_g \Delta H_p \quad (4)$$

式中, ρ 、 c_p 、 λ 分别为防热材料的密度、比热容和热导率, \dot{c}_{pg} 为热解气体的比热容, \dot{m}_g 、 \dot{w}_g 为热解气体的单位面积质量流量和热解气体的单位面积质量生成率, ΔH_p 为热解热, 取 $\Delta H_p = 418 \text{ kJ/kg}$ 。

由 Arrhenius 热分解模型^[4]来描述 PGE/Phenolic 的热分解反应,材料质量分数的变化率(m/m_0)为:

$$\frac{\partial(m/m_0)}{\partial t} = -B \left(\frac{m - m_c}{m_0} \right)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

式中, m_0 为热解反应时材料的初始质量, m 为 T 温度时材料的质量, m_c 为反应后的残余或最终质量(残碳量), B 为反应指数前因子, E 为反应活化能, n 为反应级数, R 为气体常数, T 为温度。由于分解过程中试样体积保持不变,因此方程(5)中 m 可用密度来代替,也就是借助于密度变化来研究质量变化的现象,可得:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -Be^{-\frac{E}{RT}} \rho_0 \left(\frac{\rho - \rho_c}{\rho_0} \right)^n \quad (6)$$

对于固体材料:
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\dot{w}_g \quad (7)$$

对于热解气体:
$$\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial y} = -\dot{w}_g \quad (8)$$

对方程(8)积分得:

$$\dot{m}_g(y, t) = \int_x^y \dot{w}_g dy \quad (9)$$

式中, ρ_c 、 ρ_0 分别为碳化层、原始材料的密度。

2.4 定解条件

(1) 初始条件

通常是指给定瞬时整个物体内的温度分布,一般表示为:

$$T(y, 0) = T_0 = \text{constant} \quad (10)$$

(2) 边界条件

边界条件是说明周围介质与物体表面温度相互

$$(\rho c)_n \Delta y (T_n^{t+\Delta t} - T_n^t) = \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\lambda(T_{n+1} - T_n)}{\Delta y} - \frac{\lambda(T_n - T_{n-1})}{\Delta y} \right] dt + \int_t^{t+\Delta t} (\dot{w}_g \Delta H_p) \Delta y dt + \int_t^{t+\Delta t} c_{pg} \left[\frac{\dot{m}_g(T_{n+1} - T_n)}{\Delta y} \right] \Delta y dt \quad (13)$$

上述积分,进一步化简,最后可得:

$$(\rho c)_n \frac{\Delta y}{\Delta t} (T_n - T_n^0) = \left[\frac{\lambda(T_{n+1} - T_n)}{\Delta y} - \frac{\lambda(T_n - T_{n-1})}{\Delta y} \right] + \dot{w}_g \Delta H_p \Delta y + \dot{m}_g c_{pg} (T_{n+1} - T_n) \quad (14)$$

$T_n (n=1, 2, \dots, N+1)$ 代表节点 n 在时间间隔 Δt 終了时的温度, T_n^0 代表节点 n 在时间间隔 Δt 开始时

(1) 外边界节点的热平衡方程:

$$\psi q_w - q_r = \frac{\lambda_i}{\Delta y_i} (T_n - T_{n+1}) + \frac{(c_p \rho \Delta y)_i}{2 \Delta t} (T_n - T_n^0) + \dot{m}_g c_{pg} (T_n - T_{n+1}) + \dot{w}_g \Delta H_p \Delta y_i \quad (n=1, i=1) \quad (15)$$

式中, q_r 为材料表面高温层的对外辐射热流密度。

(2) 隔热层内部节点的热平衡方程

$$\frac{\lambda_i}{\Delta y_i} (T_{n-1} - T_n) = \frac{\lambda_i}{\Delta y_i} (T_n - T_{n+1}) + \frac{(c_p \rho \Delta y)_i}{2 \Delta t} (T_n - T_n^0) + \dot{m}_g c_{pg} (T_n - T_{n+1}) + \dot{w}_g \Delta H_p \Delta y_i$$

$$(n = \sum_{j=1}^i N_{(j-1)} + 2, \sum_{j=1}^i N_{(j-1)} + 3, \dots, \sum_{j=1}^i N_j, i = 1, 2, 3, \dots, m, N_0 = 0) \quad (16)$$

(3) 界面节点的热平衡方程:

作用的规律。

$$\begin{cases} y = 0, & \dot{q}_n - \varepsilon \sigma T^4 = - \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right)_w \\ y = x_0, & \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

式中, \dot{q}_n 为进入材料内部的净热流, ε 为材料的辐射系数, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, x_0 为计算结构的总厚度。

2.5 温度场计算

温度场计算以导热微分方程为基础,对于复杂边界条件的温度场计算通常采用数值解法^[5]。根据能量守恒原理,直接以差分形式给出计算方程组。

对于 m 层材料组成的组合壁,将每层材料分别给以任意等分,分割成 $N(i)$ 层,每一层用一个节点代替,每一个节点按次序给以编号,节点的温度代表每一层的温度,联立求解各节点的热平衡方程,即可求出各点的瞬时温度。

本文简化处理,假定碳化区和热解区的比热容和热导率与原始材料层的热物性参数保持一致。在固定边界的条件下,对于一维平板,在考虑热解情况下的非稳态导热微分方程为:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \dot{m}_g c_{pg} \frac{\partial T}{\partial y} + \dot{w}_g \Delta H_p \quad (12)$$

均分空间和时间网格,建立空间和时间的离散形式。将空间区域 N 等分,分层厚度为 Δy ,时间区域划分成若干间隔 Δt ,在 $[t, t+\Delta t]$ 时间内对控制体 n 作积分, ρc 取 t 时刻之值,记为 $(\rho c)_n$,则可得:

的温度。综合材料表层的能量平衡方程,整理上式,可以得到如下方程:

$$\frac{\lambda_i}{\Delta y_i}(T_{n-1} - T_n) = \frac{\lambda_{i+1}}{\Delta y_{i+1}}(T_n - T_{n+1}) + \left[\frac{(c_p \rho \Delta y)_i}{2\Delta t} + \frac{(c_p \rho \Delta y)_{i+1}}{2\Delta t} \right] (T_n - T_n^0) + \dot{m}_g c_{pg}(T_n - T_{n+1}) + \dot{w}_g \Delta H_p \Delta y_i$$

$$(n = \sum_{j=1}^i N_j + 1, i = 1, 2, 3, \dots, m - 1) \quad (17)$$

(4) 内边界节点的热平衡方程

$$\frac{\lambda_i}{\Delta y_i}(T_{n-1} - T_n) = \frac{(c_p \rho \Delta y)_i}{2\Delta t}(T_n - T_n^0) + \dot{w}_g \Delta H_p \Delta y_i \quad (n = \sum_{j=1}^i N_j + 1, i = m) \quad (18)$$

其中:

$$\Delta y_i = \frac{l_i}{N_i}$$

$$q_w = q_0 \left(1 - \frac{h_w}{h_{re}} \right)$$

由式(15)~式(18)可以看出,节点在时间间隔 Δt 终了时的温度 T_n 决定于节点本身在 Δt 开始时的温度 T_n^0 ,以及周围有关节点在 Δt 终了时的温度 T_{n-1} 和 T_{n+1} ,对应 $N+1$ 个节点有 $N+1$ 个方程,虽然每个方程中都有一个以上的未知数,但总未知数个数也为 $N+1$ 个。因此,对每一时刻,用联立求解方程组就可以得到各节点的瞬时温度,再将计算所得结果作为下一 Δt 时刻的初始温度,反复计算直至所需时刻为止。

在方程(15)中, q_w 可通过方程 $q_w = q_0 \left(1 - \frac{h_w}{h_{re}} \right)$ 得

到,其中 q_0 和 h_{re} 由气动热计算给出,但 h_w 与 T_1 有关,且 h_w 和 q_r 是 T_1 的非线性项,计算时可以将这两项中的 T_1 假设为已知,采用迭代的方法求解。

空间和时间的分割 Δy 和 Δt 对计算精度有很大影响,分割越细误差越小,但过细的分割可能会使累积误差增大。

3 热分解动力学参数的确定

通常采用直接解法、积分法、最大分解率法、多加热率法和差分法等方法对材料的热失重数据进行分析处理,便可以确定其热分解动力学参数 B 、 E 、 n ^[6]。

本文选择计算精度高的直接解法来求解 PGE/Phenolic 的热分解动力学参数,根据式(5),可令:

$$k(T) = B e^{-\frac{E}{RT}} = \left(\frac{m_0}{m - m_c} \right)^n \left(\frac{-1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} \right) \quad (19)$$

式中, $k(T)$ 为速率常数的温度关系式,试验表明, PGE/Phenolic 具有 $n=1$ 的热分解反应速率级数,本文取 $K=302 \exp(-7320/T)$ 。

4 温度场计算与地面试验结果的对比分析

对 PGE/Phenolic 进行烧蚀温度场计算,算法 1 为不考虑 PGE/Phenolic 热解,按纯热传导计算的结果;算法 2 为考虑了材料动态热解的算法。本文将这两种算法的计算结果与试验实测的温度进行了对比。

4.1 计算输入条件

4.1.1 热环境

表 1 列出了状态 I、II 的主要热环境参数,包括宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 3 期

热流密度、总加热量和边界层恢复焓,两状态的试验时间均为 230 s。

表 1 状态 I、II 的主要热环境参数

状态 I			状态 II		
热流密度 /kW·m ⁻²	总加热量 /MJ·m ⁻²	恢复焓 /MJ·kg ⁻¹	热流密度 /kW·m ⁻²	总加热量 /MJ·m ⁻²	恢复焓 /MJ·kg ⁻¹
200~800	32~36	0.38~1.80	200~600	36~40	0.36~1.60

4.1.2 计算结构及计算模型

计算的结构形式为 10 mm PGE/Phenolic+0.5 mm 粘接胶+4.0 mm 金属层,计算模型为一维平板。

4.1.3 材料的热物性参数

计算选取的材料热物理性能见表 2。

表 2 材料的热物性性能参数

材 料	密度/ kg·m ⁻³	热导率/ W·(m·K) ⁻¹	比热容/ kJ·(kg·K) ⁻¹	辐射系数
PGE/Phenolic	1290	0.26	1.40	0.80
粘接胶	1260	0.368	1.21	-
金属层	2670	125	0.92	-

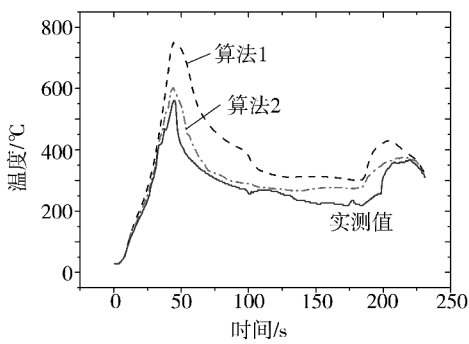
4.2 理论计算值与地面实测值的对比

4.2.1 PGE/Phenolic 的表面温度

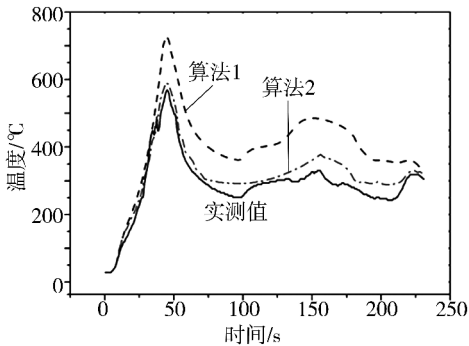
PGE/Phenolic 材料表面最高温度的理论计算值与实测值的对比见表 3,温度随时间变化的曲线对比见图 2。由表 3 可知,PGE/Phenolic 表面最高温度,算法 2 比算法 1 的计算值降低了 123.91~137.62℃,它与实测值更为接近。

表 3 表面最高温度的理论计算值与实测值的对比

状态	实测值 /℃	算法 1 计 算值/℃	算法 2 计 算值/℃	算法 1 与算 法 2 的差/℃
I	561.62	750.64	613.02	137.62
II	565.42	729.53	605.62	123.91



(a) 状态 I



(b) 状态 II

图2 状态 I、II 表面温度的理论计算值与实测值的对比

Fig. 2 Comparison of experimental and theoretical external wall temperatures in condition I and II

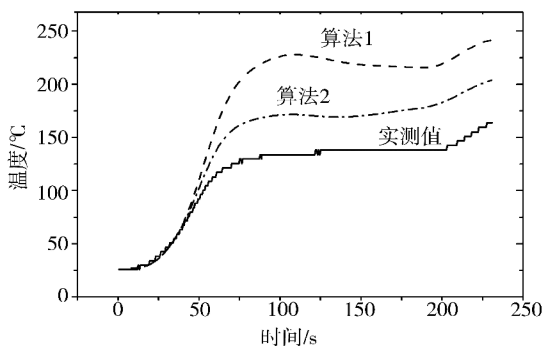
4.2.2 PGE/Phenolic 的层间温度

距离 PGE/PhenolicC 表面 4 mm 深度位置最高温度的理论计算值,与实测值的对比见表 4,温度随时间变化的曲线对比见图 3。由表 4 可知,距 PGE/Phenolic 表面深度 4 mm 处的最高温度,算法 2 比算法 1 的计算值降低了 37.76 ~ 61.19℃,它与试验实测的温度更为接近。

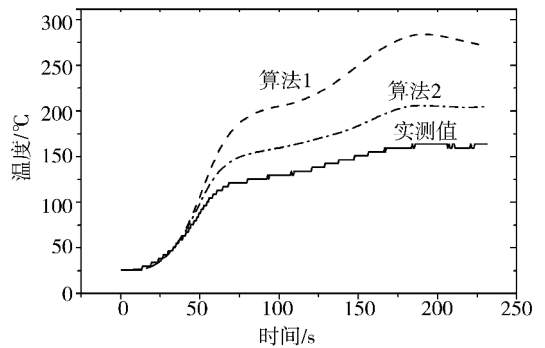
表 4 距离表面 4 mm 层间最高温度的理论计算值与实测值的对比

Tab.4 Comparison of experimental and theoretical max temperatures in depth of 4 mm from surface

状态	实测值 /°C	算法 1 的计算值/°C	算法 2 的计算值/°C	算法 1 与 2 的差/°C
I	163.88	241.56	203.8	37.76
II	163.85	267.09	205.9	61.19



(a) 状态 I



(b) 状态 II

图3 状态 I、II 距离表面 4 mm 层间温度的理论计算值与实测值的对比

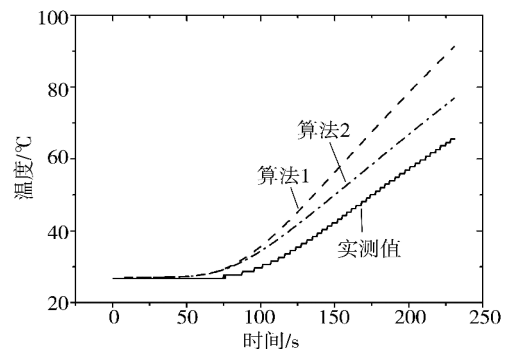
Fig. 3 Comparison of experimental and theoretical temperatures in depth of 4 mm from surface in condition I and II

4.2.3 金属层的内壁温度

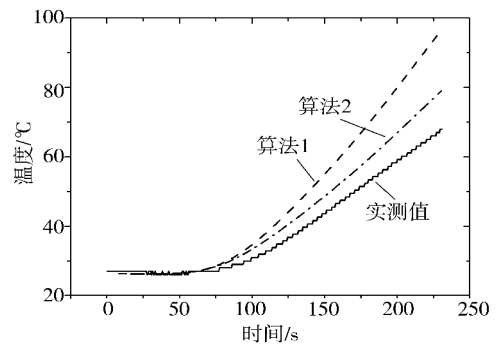
金属层内壁最高温度的理论计算值与实测值的对比见表 5,温度随时间变化的曲线对比见图 4。

表 5 金属层内壁最高温度的理论计算值与实测值的对比
Tab.5 Comparison of experimental and theoretical inner wall max temperatures

状态	实测值 /°C	算法 1 的计算值/°C	算法 2 的计算值/°C	算法 1 与 2 的差/°C
I	65.58	91.25	77.89	13.36
II	67.97	96.51	79.1	17.41



(a) 状态 I



(b) 状态 II

图4 状态 I、II 内壁温度的理论计算值与实测值的对比

Fig. 4 Comparison of experimental and theoretical inner wall temperatures in condition I and II

(下转第 41 页)