

酚醛树脂基复合材料传热-热解模型 构建与试验研究

李冬¹, 柳云钊², 陈鑫³, 杨云华², 刘宏宇¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安;

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, 100076, 北京;

3. 中国运载火箭技术研究院空间物理重点实验室, 100076, 北京)

摘要: 针对现有酚醛树脂基复合材料传热-热解模型忽略产物气体渗流可压缩效应的问题, 建立了考虑热解气体可压缩流动的酚醛树脂基复合材料传热-热解模型。通过可压缩压力耦合方程组半隐式方法, 求解完整的 Navier-Stokes 方程, 以实现热解气体可压缩流动的模拟, 而非现有模型普遍采用的不可压缩 Darcy 方程; 改进了热解度的计算方式, 提高了孔隙动态演化时热解区域材料物性插值的准确性。以一种酚醛树脂基复合材料——酚醛气凝胶复合材料为例, 通过热质量试验数据, 推导了热解动力学模型。测量了完全热解前后材料的关键计算输入参数。通过 10 kPa 低气压热试验测得了 1 000 °C 加热下材料的背温。结果表明: 酚醛气凝胶复合材料存在 200~550 °C、550~800 °C、800~1 200 °C 共 3 个主要热解区间; 完全热解前、后, 材料孔隙率分别为 0.568、0.484, 渗透率分别为 10^{-13} 、 10^{-12} m²。计算模型与试验结果吻合较好, 最大相对误差为 9.2%; 热解气体向舱内渗流形成富集区域的现象对材料隔热有负面影响, 但低导热系数和产物气体热阻塞作用仍使材料具备优异的防隔热性能。

关键词: 酚醛树脂基复合材料; 热解动力学模型; 传热-热解模型; 低气压热试验

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtubxb202408006 **文章编号:** 0253-987X(2024)08-0049-11

Research on Construction and Experimental Verification of Heat Transfer-Pyrolysis Model for Phenolic Resin-Based Composite Materials

LI Dong¹, LIU Yunzhao², CHEN Xin³, YANG Yunhua², LIU Hongyu¹

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710049, China; 2. National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China; 3. Science and Technology on

Space Physics Laboratory, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: A heat transfer-pyrolysis model considering the compressible flow of pyrolysis gas was established for phenolic resin-based composite materials to address the issue of neglecting the compressible effect of product gas permeation in the existing models. In order to simulate the compressible flow of pyrolysis gas, the compressible semi-implicit method for pressure linked equations (SIMPLE) was employed to solve the complete Navier-Stokes equations, rather than the incompressible Darcy equation commonly used in the existing models. The calculation method

收稿日期: 2024-01-16。 作者简介: 李冬(1990—)男, 助理教授。 基金项目: 陕西省重点研发专项计划资助项目(2022GXLH-01-04); 国家自然科学基金资助项目(12102056)。

网络出版时间: 2024-03-11

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240308.1800.003>

of pyrolysis degree was improved to enhance the accuracy of material property interpolation in the pyrolysis region during the dynamic evolution of pore structure. A phenolic resin-based composite material, phenolic aerogel composite material, was taken as an example. The pyrolysis kinetics model was derived from thermogravimetric experimental data. Key calculation input parameters of the material are measured before and after complete pyrolysis. The back temperature of the material under heating at 1 000 °C was measured through a 10 kPa low-pressure thermal test. The results indicated that the phenolic aerogel composite material had three main pyrolysis intervals: 200—550 °C, 550—800 °C, and 800—1 200 °C. Before complete pyrolysis, the porosity was 0.568, and the permeability was 10^{-13} m^{-2} . After complete pyrolysis, these values were 0.484, and 10^{-12} m^{-2} respectively. The calculation model showed good agreement with experimental results, with a maximum relative error of 9.2%. The phenomenon of pyrolysis gas permeating into the cabin and forming enrichment areas negatively affected the thermal insulation of the material. However, the low thermal conductivity and the thermal blocking effect of product gas still endowed the material with excellent thermal insulation performance.

Keywords: phenolic resin-based composite material; pyrolysis kinetics model; heat transfer-pyrolysis computational model; low-pressure heating test

航天器再入行星大气层时飞行速度高达 $7 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上,与大气摩擦产生 $\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$ 级的气动热流^[1]。热防护系统是航天器的关键组成部分,维持飞行器的气动外形,阻隔气动热流进入飞行器舱内,保障舱内电子设备热安全,避免设备因超温烧毁^[2]。若飞行器热防护结构出现纰漏,将直接导致飞行器解体,飞行任务失败。

烧蚀耐热材料具有高效、低成本等优点,目前仍是使用最广泛的再入航天器防隔热材料^[3]。烧蚀材料主要分为硅基、碳基和树脂基复合材料,其中,树脂基复合材料兼具防隔热和力学性能好、工艺成熟、成本低等优点^[4-6],主要分为以 AVCOAT 为代表的蜂窝增强型和以酚醛浸渍碳烧蚀体(Phenolic-impregnated carbon ablator, PICA)为代表的纤维增强型等两类^[6]。自 20 世纪 50 年代问世以来,树脂基复合材料成功应用于载人飞船、航天飞机、深空探测器等,有效保障了航天器在地球、火星等不同大气环境的飞行任务。随着树脂基复合材料向低密度、高热解性、低热导率方向发展,许多新型树脂基复合材料问世并取得应用^[7-8],可作为防隔热一体化热防护结构材料^[9]。

在飞行环境中,酚醛树脂基复合材料存在导热-辐射-对流等复杂传热、流动与传质过程,涉及热解反应、产物气体渗流及引射、材料孔隙结构动态演化等多个物理与化学过程,防隔热机理复杂^[10]。在酚醛树脂基复合材料结构设计阶段,需要精确预知不同弹道下材料的防隔热特性。过厚的防隔热层虽然

留有冗余确保隔热性能满足要求,但会增加重量,挤占飞行器有效载荷,这是飞行器总体不愿接受的^[11]。因此,亟需开展酚醛树脂基复合材料的传热-热解机理研究,发展精细的酚醛树脂基复合材料传热-热解预测模型,为树脂基复合材料防隔热结构设计提供数值工具^[12]。

国内外学者相继发展了树脂基烧蚀复合材料的传热计算模型。Mcmanus 等^[13]计算了碳/酚醛复合材料在快速加热过程中的温升曲线,计算模型考虑了酚醛树脂热解对材料热防护性能的影响。Harpale 等^[14]采用尺度桥接分子动力学方法研究了高度交联酚醛树脂的热解机理:温度大于 500 K 时热解反应开始,热解初期主要为从芳香碳环释放的—OH 官能团和—H 原子生成的 H_2O ,热解后期碳环脱离生成 CH_4 、 C_2H_2 等。酚醛热分解反应符合 Arrhenius 定律,通过分子动力学模拟获得的热解速率作为一维宏观尺度导热模型的输入条件,计算了 AVCOAT 在乙炔焰加热下的热解过程,该模型未考虑热解气体流动和对流传热。

Wang 等^[15]应用有限元方法求解一维导热方程,源项考虑了热解、炭化和烧蚀的影响,实现了对 PICA 炭化烧蚀过程的模拟。材料表面温度的仿真值与乙炔焰加热试验结果吻合较好,但是材料烧蚀后退率的预测值与计算结果相差较大。原因可能是模型的完备性、试验测量误差以及一维模型的局限性,文中指出,针对 PICA 的热解烧蚀问题需要开发一个更完善的模型。Li 等^[16]发展了一种酚醛树脂

基复合材料的介观烧蚀模型,该模型考虑了酚醛热解时的质量、动量和能量守恒,能量方程采用了热平衡假设,热解气体流动采用不可压缩 Darcy 公式计算,忽略了热解气体的扩散。根据该模型仿真结果,分析了不同气化系数和纤维体积分数对各相热质传递、热解反应特性、产物气体流动、材料力学性能的影响规律,结果显示纤维体积分数的变化对耦合烧蚀性能有显著影响。Guo 等^[17]提出了考虑升温速率和压力的 PICA 热解模型,在能量守恒方程中添加了气压随时间的变化率,应用有限差分法求解守恒方程,该模型中产物气体流动由 Darcy 公式求解。随着升温速率的增加,热解气体质量流量增加,材料背温下降,炭化层密度降低。温升速率幅值沿材料厚度方向呈指数增加。

张军等^[18]综述了树脂基防隔热复合材料的传热计算模型和高温试验测试方法,现有材料传热模型主要采用有限体积法或有限元法求解能量守恒方程,热解气体在多孔基体内的流动大多采用不可压缩的 Darcy 渗流方程描述。同时指出,现有热解预测模型中材料导热系数等热物性参数主要通过线性插值等简化方法获得,后续应研究如何提高不同热解状态下材料物性参数的准确性。

热解产物气体在材料内部孔隙结构中流动时,与不同位置的多孔骨架换热。为了准确计算材料的温度分布,需要考虑热解气体渗流的影响。另一方面,在低气压飞行环境中,酚醛树脂基复合材料微米孔隙在热解前是与环境气压相近的低压状态,酚醛热解产生气体的渗流实际是在低气压下的可压缩流动,且热解气体流速较低,基于密度基的流动求解方法不再适用。通过文献调研可知,现有酚醛树脂基复合材料的传热-热解计算模型大多采用不可压缩的线性/非线性 Darcy 方程求解热解气体流动,或直接忽略对热解气体流动的求解,这与热解气体实际的可压缩流动情况是有偏差的。另外,材料由于厚度方向的温度梯度较大,在热解过程中逐渐形成明显的分层现象:未热解的原始材料区域、发生热解反应的热解区域,以及完全热解后形成的炭化区域。随着材料温度分布的变化,各区域的界面是动态变化的。准确描述热解区域导热系数、比热容等物性参数,是保证传热计算精度的必要条件。

针对上述现有酚醛树脂基复合材料传热质预测模型存在的不足,本文旨在发展一种考虑热解气体可压缩流动的酚醛树脂基复合材料传热-热解模型。首先,建立酚醛树脂基复合材料的传热与流动

控制方程,采用完整的 Navier-Stokes(N-S)方程描述热解气体在材料孔隙结构中的渗流,通过可压缩压力耦合方程组半隐式方法(SIMPLE)求解 N-S 方程,解决了现有模型中 Darcy 方程求解热解气体渗流程序易震荡的问题。其次,通过引入热解度,给出了热解层物性的插值计算方法。再次,以一种酚醛树脂基复合材料——酚醛气凝胶复合材料为例,通过实验测量与分析,获得了材料的热解动力学模型,以及材料完全热解前后导热系数、孔隙率、渗透率、密度等计算所需参数。最后,开展了酚醛气凝胶复合材料在低气压环境下的热考核试验,通过试验验证本文所发展模型的可靠性。应用模型计算不同加热温度下材料的温度、热解气体压力及密度、热解度等,分析了酚醛气凝胶复合材料的传热-热解机理。

1 传热-热解模型构建

1.1 传热模型

考虑到酚醛树脂基复合材料孔隙直径在 μm 级,固体骨架表面积较大,热解气体流速较低,与固体骨架换热充分。因此,模型采用表征体元尺度(REV)的热平衡假设条件,热解气体与骨架组成的表征体元为最小计算单元,控制方程为

$$\partial_t [\epsilon \rho_s c_s T + (1 - \epsilon) \rho_t c_t T] + \nabla \cdot (\rho_t \mathbf{u} c_t T) = -p(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + \tau : \nabla \mathbf{u} + r \partial_t \rho_s \quad (1)$$

式中: ϵ 为孔隙率; ρ_s 和 ρ_t 分别为固体骨架和热解气体密度; c_s 和 c_t 分别为固体骨架和热解气体比热容; T 为表征体元温度; ∇ 为哈密顿算子;符号 $:$ 为双点积运算符; p 为热解气体压力; $\mathbf{u}$ 为热解气体速度矢量; k_{eff} 为表征体元等效导热系数; τ 为热解气体剪切应力; r 为热解反应热。

式(1)的求解步骤为:①根据材料的热解动力学模型确定热解反应热,即方程式(1)右侧的源项,热解反应分为3个阶段,各阶段热解反应速率均由式(2)所示的 Arrhenius 公式求得,与反应热相乘即为式(1)的化学反应热源项;②根据当前时刻热解度计算物性参数;③将式(1)离散为代数方程组,求得当前时刻温度,根据温度与压力重新计算密度

$$\partial_t \rho_s = A(\rho_s - \rho_c) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = w_g \quad (2)$$

式中: ρ_c 为材料完全热解后的密度; A 为反应指前因子; E 为反应活化能; R 为气体常数。

1.2 热解气体可压缩流动模型

采用可压缩的完整 N-S 方程描述热解气体在酚醛树脂基复合材料多孔结构中的流动,质量与动

量守恒方程分别为^[19]

$$\partial_t \varepsilon \rho_f + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = \omega_g \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \partial_t \rho \mathbf{u} + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \right) = & -\nabla p + \nabla \cdot (\eta \nabla \mathbf{u}) + \\ & \nabla \cdot [\eta (\nabla \mathbf{u})^T] - \frac{2}{3} \nabla (\eta \nabla \cdot \mathbf{u}) + \frac{\eta}{k} \mathbf{u} + \frac{1}{2} C \rho |\mathbf{u}| \mathbf{u} \end{aligned} \quad (4)$$

式中: η 为动力黏性系数; k 为渗透率; C 为多孔介质惯性源项常数; ω_g 为热解气体总的生成速率。压力采用理想气体模型

$$p = \frac{\rho_i R T}{M_g} \quad (5)$$

$$M_g = \omega_i M_{gi} \quad (6)$$

式中: M_g 为热解气体摩尔质量; ω_i 为第 i 组分热解气体所占的百分比; M_{gi} 为第 i 组分气体的摩尔质量。

方程组式(3)~(6)的求解步骤为:①根据热解反应生成物的比例计算热解气体的混合分子量;②根据混合分子量与式(2)求解产物气体的生成速率,根据温度计算热解度,计算物性参数;③求解动量方程,获得压力修正方程的相关系数以及质量流量,再求解式(7)所示的压力修正方程式

$$\begin{aligned} \frac{C_p p'_c}{\Delta t} \Delta V + \nabla \cdot (C_p \mathbf{u}^* p') = & \nabla \cdot (\rho^* \Gamma_p \nabla p') - \\ & \nabla \cdot (\rho^* \mathbf{u}^*) + \frac{\rho_c^0 - \rho_c^*}{\Delta t} \Delta V \end{aligned} \quad (7)$$

得到该迭代步的压力修正值;④修正网格面的质量流量、网格中心速度、压力,与不可压缩流动的修正方式一致。对于可压缩流动,网格面的速度由 Rhie-Chow 插值获得,网格面的质量流量预测值如下

$$m'_i = \nabla \cdot (\rho^* \mathbf{u}^*) \quad (8)$$

修正量如下

$$m'_i = \nabla \cdot (C_p \mathbf{u}^* p') - \nabla \cdot (\rho^* \Gamma_p \nabla p') \quad (9)$$

1.3 辐射边界条件

酚醛树脂基复合材料加热面完全炭化后发射率较高,其向外辐射散热是其防隔热的主要模式之一,约占总热量 20%^[20],辐射边界是否准确关乎模型的计算精度。边界的能量守恒方程离散后可表示为

$$q - k_{\text{eff}} \frac{T_s - T_{\text{cell}}}{d \cdot \mathbf{n}} = \varepsilon_r \sigma T_s^4 \quad (10)$$

式中: q 为热壁热流密度; T_s 为辐射表面温度; T_{cell} 为辐射表面内侧单元的温度; d 为网格距离矢量; $\mathbf{n}$ 为法线方向单位矢量; ε_r 为辐射常数; σ 为发射率。

将式(10)整理化简可得

$$f(T_s) = \varepsilon_r \sigma T_s^4 + \frac{k_{\text{eff}}}{d \cdot \mathbf{n}} T_s - \frac{k_{\text{eff}}}{d \cdot \mathbf{n}} T_{\text{cell}} - q = 0 \quad (11)$$

即这类边界条件可以由关于 T_s 的多项式表示,其求解过程为:在 t 时刻求解非线性方程式(11),获得该边界的温度,将该边界作为第 1 类边界条件,与动量方程、质量守恒方程一同迭代;迭代收敛后,边界温度满足能量守恒条件,采用牛顿迭代法求解该迭代步的辐射边界温度。

2 酚醛气凝胶复合材料物性参数表征

本节以一种新型的酚醛树脂基复合材料——酚醛气凝胶复合材料为例,开展热物性、热解动力学等计算所需参数的测量与表征。并以实测参数为输入,完成模型与试验结果的对比较证。

2.1 孔隙结构参数测量

酚醛气凝胶复合材料是通过溶胶-凝胶法制备,气凝胶基体、掺杂石英纤维增强相复合而成的,具有导热系数低、强度好等优点,是具有广泛应用前景的航天飞行器防隔热一体化结构材料^[21-22]。通过压汞仪(Quanta PoreMaster GT-60)测量酚醛气凝胶复合材料在氧分压较低环境烧蚀前后的密度、孔隙率、比表面积和孔径分布。烧蚀前后材料孔径分布如图 1 所示,材料孔隙直径主要分布在 0.15 μm 左右,少部分孔隙直径分布在 15 μm 左右;由于孔隙骨架收缩,在低氧分压环境酚醛树脂完全热解后,材料大量孔隙直径由 0.15 μm 减小为 0.08 μm 。另外,由于烧蚀后酚醛完全热解产生大量孔隙,孔径分布在 50~90 μm 范围的孔隙数量急剧增大,该范围的孔体积与 0.15 μm 左右的孔隙体积相当。根据压汞仪测量数据分析,酚醛气凝胶复合材料烧蚀前后的孔隙结构参数为:孔隙率分别为 0.568、0.484;表观密度分别为 582.5、514.2 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。另外,利用压差法测量材料烧蚀前后的渗透率分别为 10^{-13} 、 10^{-12}m^2 。

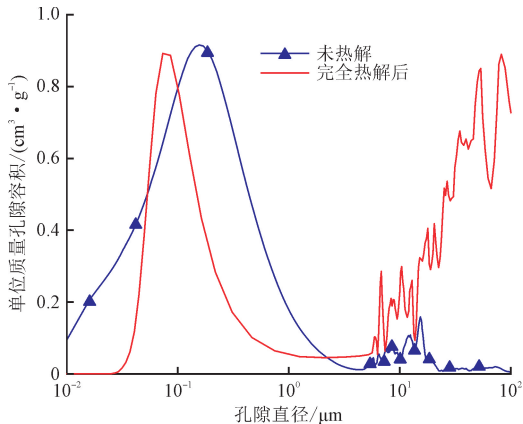


图 1 酚醛气凝胶复合材料烧蚀前后的孔径分布对比
Fig. 1 Comparison of pore size distribution before and after ablation in phenolic aerogel composite materials

2.2 酚醛气凝胶复合材料热解动力学参数表征

利用热质量试验数据计算活化能与指前因子。酚醛树脂基复合材料的热解反应过程包含多个叠加的化学反应,是多级反应,在不同低气压环境的反应级数不同^[23]。对酚醛树脂热解的多级反应简化,将反应级数取为 1^[14,24-25],热解反应动力方程如下

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

式中: α 为酚醛树脂转化率; $d\alpha/dT = f(T)$ 曲线的极值 $(d\alpha/dT)_m$ 对应最大反应速率;根据式(12),指前因子 A 的计算式如下

$$A = \frac{\beta}{1 - \alpha_m} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) \quad (13)$$

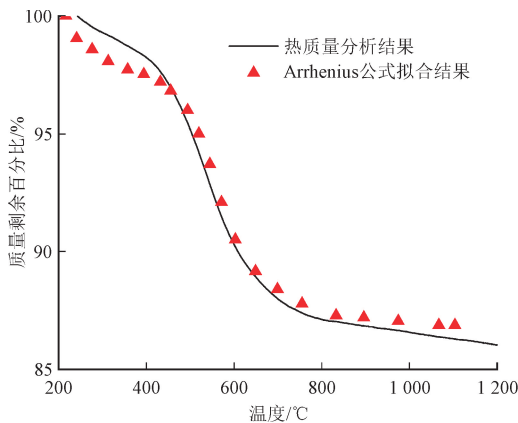
式(12)对 T 求导得

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A(1 - \alpha)E}{\beta RT^2 \exp(E/RT)} - \frac{A}{\beta \exp(E/RT)} \frac{d\alpha}{dT} \quad (14)$$

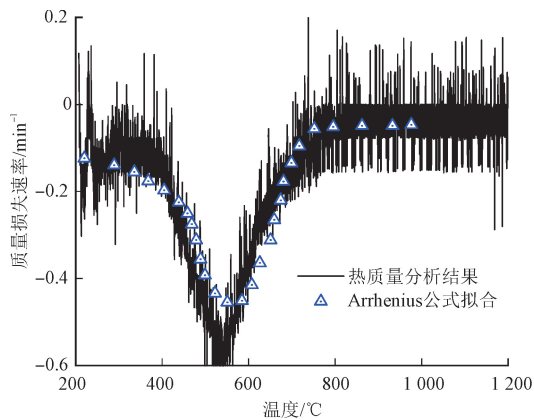
$d\alpha/dT = f(T)$ 曲线的极值对应斜率为 0,即 $d^2\alpha/dT^2 = 0$,代入式(14),可得反应活化能为

$$E = \frac{RT_m^2}{1 - \alpha_m} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m \quad (15)$$

应用同步热分析仪 (NETZSCH STA 449) 对酚醛气凝胶复合材料进行热质量分析,温度为 200~1 200 °C,升温速率为 10 °C · min⁻¹。质量损失百分比及质量损失速率如图 2 所示,第 1 阶段反应温度为 200~550 °C;第 2 阶段反应温度为 550~800 °C,此阶段反应速率最大,最大值为 0.58 min⁻¹,对应温度为 550 °C;第 3 阶段反应温度为 800~1 200 °C。将测量数据代入式(13)与(15),可得 3 个阶段的指前因子和反应活化能分别为: $A_1 = 0.000\ 26\ s^{-1}$, $E_1 = 2\ 499\ J \cdot mol^{-1}$; $A_2 = 0.11\ s^{-1}$, $E_2 = 30\ 911\ J \cdot mol^{-1}$; $A_3 = 0.000\ 19\ s^{-1}$, $E_3 = 4\ 920\ J \cdot mol^{-1}$ 。图 2 为根据 Arrhenius 公式拟合获得的结果与热质量分析结果对比,最大误差为 1.12%。



(a) 质量损失曲线



(b) 质量损失速率曲线

图 2 酚醛气凝胶复合材料热质量分析结果

Fig. 2 Results of thermogravimetric analysis for phenolic aerogel composite materials

酚醛树脂热解反应分为 3 个阶段。第 1 阶段主要反应为:树脂高分子解聚产生苯酚及其甲基取代物(摩尔分数为 50.1%),羟基和亚甲基官能团发生交联生成水(摩尔分数为 49.8%)和少量 CO。第 2 阶段主要反应为:交联键断裂、苯环重排生成 H₂(摩尔分数为 59.4%)、CH₄(摩尔分数为 14.9%)、CO(摩尔分数为 12.7%)、水(摩尔分数为 12.7%)以及极少量的 CO₂ 和丙烷。第 3 阶段主要反应为:不稳定的芳香碳经缩合反应转变成相对稳定的碳结构,释放大量的 H₂(摩尔分数为 85.7%)、少量 CO(摩尔分数为 9.5%)、水(摩尔分数为 4.7%)和极少量的 CO₂^[26]。

2.3 热解度及物性参数插值计算

现有热解度主要是根据材料热解后的质量减少量与反应临界温度来定义,计算值可能偏高。本研究提出了以区间热解度、当前温度等参数计算热解度的方法,可以避免热解度被误判而偏高的情况。热解度在原始层为 0,在炭化层为 1。根据 2.2 节热质量分析结果,3 个阶段热解反应结束后,材料总质量下降 14%。其中,第 1 阶段反应质量损失占比为 2.5%,热解度区间为 [0, 2.5/14];第 2 阶段反应质量损失占比为 10.5%,热解度区间为 [2.5/14, 13/14];第 3 阶段反应质量损失占比为 1.5%,热解度区间为 [13/14, 1]。热解度定义为

$$J = \frac{T_{\text{now}} - T_{\text{stepbegin}}}{T_{\text{stepend}} - T_{\text{stepbegin}}} (J_{\text{end}} - J_{\text{begin}}) + J_{\text{begin}} \quad (16)$$

式中: T_{now} 为当前时刻温度; $T_{\text{stepbegin}}$ 为该阶段反应起始温度; T_{stepend} 为该阶段反应终了温度; J_{begin} 为该阶段最小热解度; J_{end} 为该阶段最大热解度。

物性参数可由原始层及炭化层的热物性与热解

度计算

$$\phi = J\phi_c + (1 - J)\phi_o. \tag{17}$$

式中： ϕ 、 ϕ_c 和 ϕ_o 分别为热解层、炭化层和原始层的热物性参数，代表定压比热容、导热系数、渗透率、孔隙率等。

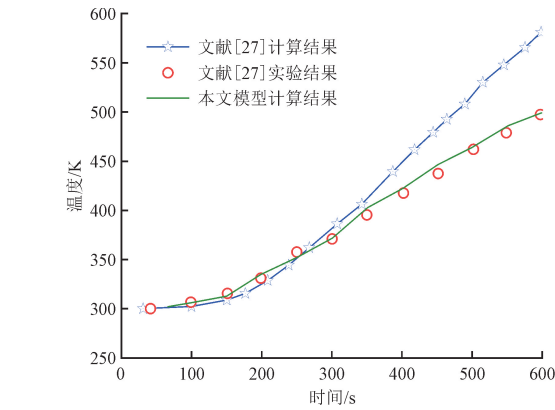
3 模型验证

与文献试验结果对比，验证所建立酚醛树脂基复合材料传热-热解计算模型的可靠性；然后开展酚醛气凝胶复合材料低气压热试验，分析试验数据，与仿真结果对比，进一步验证模型的准确性。

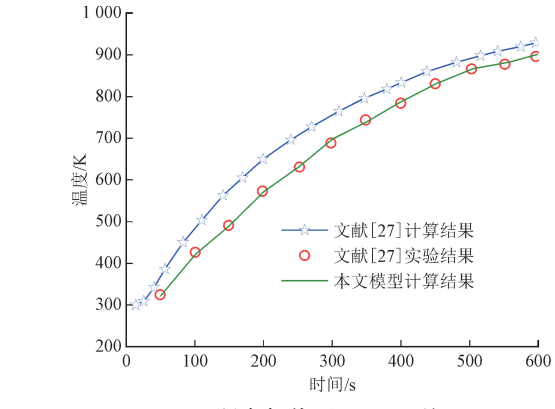
验证算例的部分物性参数如表 1 所示，边界条件等参见文献[27]。本文计算结果与文献[27]的仿真与试验结果对比如图 3 所示。

表 1 验证算例的主要参数^[27]

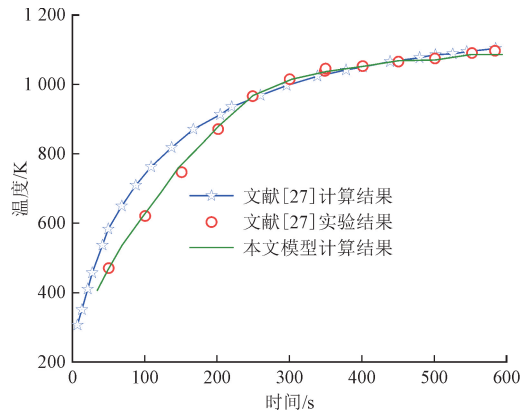
Table 1 Main input parameters for the validation case ^[27]	
参数	数值
原始层密度/(kg·m ⁻³)	512.59
炭化层密度/(kg·m ⁻³)	320.37
原始层导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.242
炭化层导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.523
表面发射率	0.65
初始温度/K	300



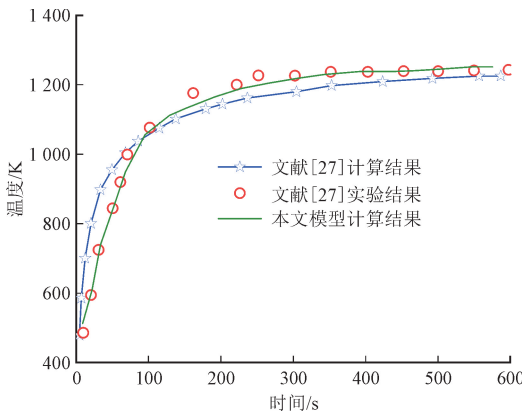
(a) 距离加热面 2.9 cm 处



(b) 距离加热面 1.0 cm 处



(c) 距离加热面 0.5 cm 处



(d) 距离加热面 0.1 cm 处

图 3 本文模型计算结果与文献[27]试验及仿真结果对比
Fig. 3 Comparison of the computational results of the proposed model with experimental and simulation results from Ref. [27]

图 3(a)~(d) 分别为距离加热面 2.9、1.0、0.5 和 0.1 cm 处的温度。与试验结果对比，本文模型计算最大误差仅 2.07%，而文献中的仿真与试验结果对比的相对误差最大为 16.68%。可以看出，本文提出的树脂基复合材料传热-热解预测模型具有较好的精度。

为了进一步验证本文模型的计算精度，对酚醛气凝胶复合材料开展低气压热试验。试件尺寸为 100 mm×100 mm×28 mm，用隔热材料将试验件底部及四周做近似绝热处理。试验过程中气压维持在 10 kPa，试件初始温度为 16℃，上表面温度从 16℃ 用时 68 s 升至 1 000℃，并保持不变至试验结束。在试件上表面和下表面各安装 1 支 K 型热电偶。试验前后的酚醛气凝胶复合材料如图 4 所示，试验后材料呈现黑色，表明酚醛树脂已完全炭化，由于试验环境气压为 10 kPa，加热过程中材料仍处于有氧气氛中，材料上表面附近温度较高区域，热

解形成的炭发生氧化反应生成 CO 等。因此,试验后试件上表面附近的区域呈现石英增强纤维的白色。



图 4 试验前后的酚醛气凝胶复合材料

Fig. 4 Diagram of the material before and after the experiment

试件上表面为加热面,加热面温度如图 5 红色实线所示。由于酚醛气凝胶热解产物气体经加热面流出,对试验件加热面热电偶测点温度造成扰动。另外,部分热解气体附着石英灯外表面,影响石英灯输出功率。上述 2 种情况是造成试件加热面温度曲线震荡的原因。如若试件上表面加盖一层隔热薄板,可大幅降低试件加热面的温度波动,但可能影响热解气体溢出,故试验中未在试件加热面加盖隔热薄板。应用本文所建立的传热-热解预测模型对上述试验过程进行仿真,试验与仿真获得的试件背温如图 5 所示,两者吻合较好,最大相对误差为 9.2%,平均相对误差为 2.2%,验证了本文模型的精度。

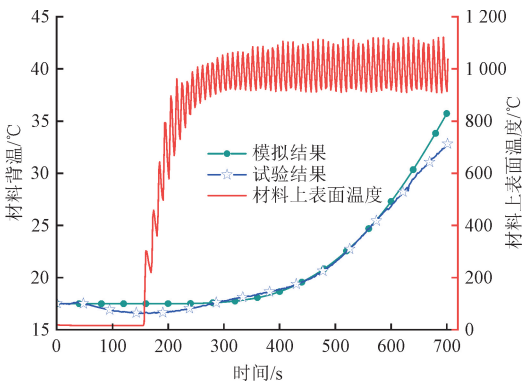


图 5 本文模拟结果与试验结果对比

Fig. 5 Comparison of simulation results obtained by the proposed model with the present experimental data

4 结果与讨论

4.1 温度对材料传热特性的影响规律

应用本文数值模型分别计算 800、1 000、1 200 和 1 400 K 加热温度下酚醛气凝胶复合材料的传热-热解特性。设材料在厚度方向(x 方向)的温度为 T ,以 1 400 K 加热条件为例,材料在 100、400、900 和 1 400 s 的温度分布如图 6 所示。

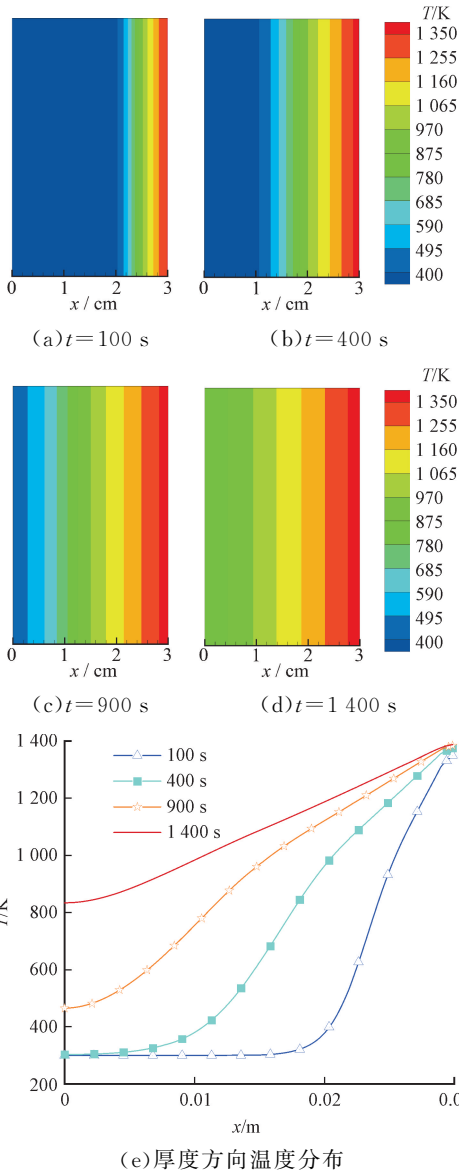
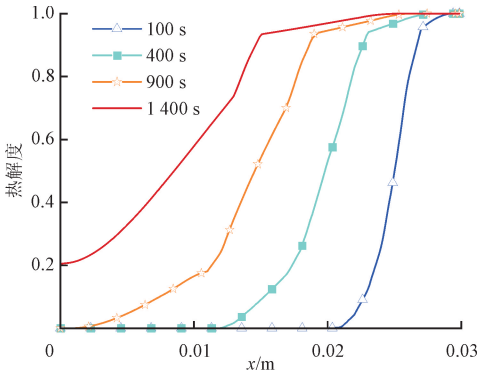


图 6 加热温度为 1 400 K 时的温度分布

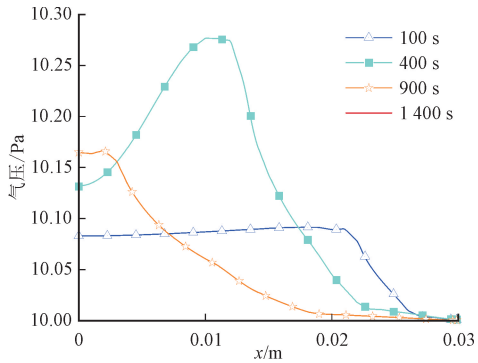
Fig. 6 Temperature of material with heating at 1 400 K

厚度方向(即 x 方向)热解度、热解气体压力、密度、流速如图 7 所示。由图 7(c)中各时刻热解气体密度峰值对应的 x 可知,100~1 400 s 的热解区域位置分别距离加热面 2.7、2.3、1.9 和 1.5 cm,热解反应中心与加热面之间酚醛气凝胶几近完全热解,此区域的温度近似线性分布。酚醛气凝胶的第 2 阶段热解反应量最大,占总热解量的 72.4%,根据图 7(b)和(c),前 400 s 材料经历第 2 阶段热解,释放较多气体。由于此时热解区域气压较大,故热解气体在压差作用下向两侧流动,400 s 时向下表面的流速最大,在下表面与热解区域之间出现产物气体富集的区域,较高温度热解气体向低温区域的渗流对材料隔热性能产生负面影响。

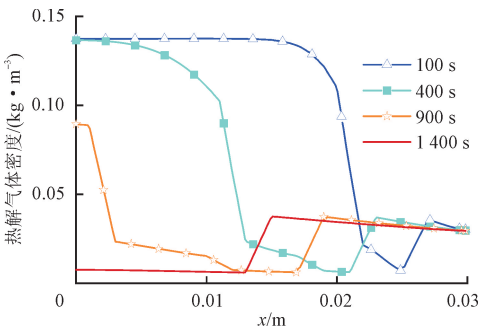
靠近材料下表面热解气体富集区域产生的原因是:材料内气压最高的区域处于第 2 阶段热解反应,热解产物气体在压差作用下分别向材料下表面和上表面流动。材料下表面紧贴安装面,为无滑移壁面边界,上表面与外环境联通,为压力出口边界条件。由于流至下表面区域的热解气体压力不及热解区域压力,被较高气压堵塞,因此形成热解气体富集区。900 s 后,随着材料温度的升高,热解反应接近完成,材料内热解气体较之前大幅减少,热解区域压力不再高于富集区域,下表面附近的热解气体得以在压差驱动下不断流出,靠近下表面的气体富集区域减小。至 1 400 s,未热解反应物剩余较少,材料内部气体压力接近环境压力 10 kPa,材料内热解气体流速接近 0,热解气体富集区域消失。



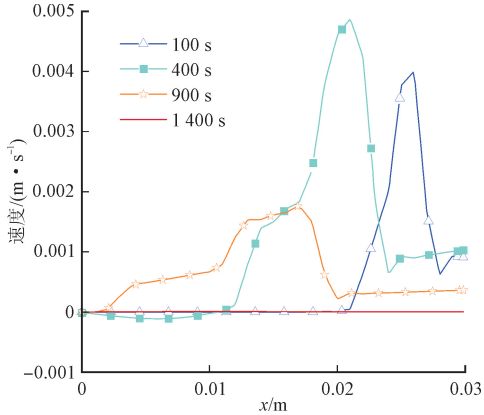
(a)热解度



(b)热解气体压力



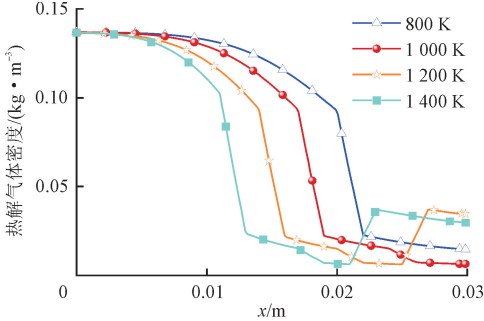
(c)热解气体密度



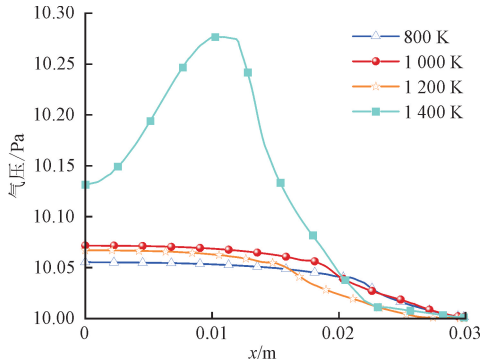
(d)热解气体沿材料厚度方向流速

图 7 加热温度为 1 400 K 时物理量随厚度方向的变化曲线
Fig. 7 Curves of physical quantities with respect to thickness at different time when the heating temperature is 1 400 K

不同加热温度下 400 s 时材料的热解气体密度和气压沿厚度方向的分布如图 8 所示。



(a)热解气体密度



(b)热解气体压力

图 8 不同加热温度 400 s 时热解气体压力与密度
Fig. 8 Pressure and density of pyrolysis gas at 400 s

由于 1 400 K 加热下此时材料大部分区域正处于第 2 热解阶段,反应速率高,因此热解区域气压较高,热解气体不断富集。当材料大部分区域不处于第 2 热解峰时,热解反应速率较低,产物气体量较少,材料内气压较低,热解气体富集区域与热解区域的压力基本相等,富集过程停滞,例如图 8(a)中 800~1 200 K

加热温度 400 s 时的情况。当热解反应速率较高时,产物气体向材料上表面的流动阻力较大,产生壅塞效应,靠近上表面压力升高,例如图 8(b)中 1 400 K 加热温度、400 s 时的情况。较其他工况,1 400 K 工况加热温度最高,较早进入第 2 热解阶段,此工况热解速率较高,热解区间约为 0.01~0.024 m,此区域气压较高。

不同加热温度条件下酚醛气凝胶复合材料背温随时间的变化曲线如图 9 所示,酚醛气凝胶较高的热阻延缓了升温速率,300 s 后背温开始升高,温升速率逐渐增加,加热温度越高,温升速率增加越快。

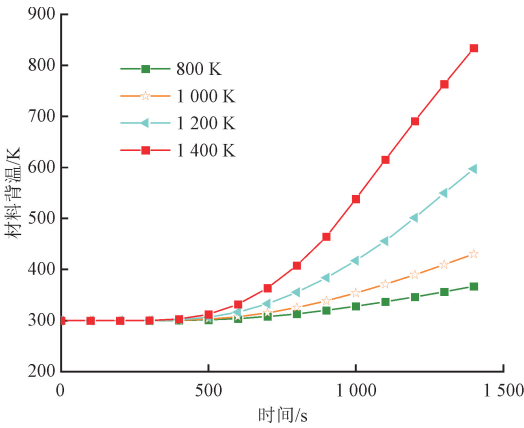


图 9 不同加热温度下的材料背温

Fig. 9 Back temperatures with different heating temperatures

4.2 热解气体流动对材料温升的影响

本节应用酚醛气凝胶复合材料传热-热解预测模型探讨热解气体在材料隔热效果中的贡献占比。材料上表面热流密度为 $89\,684.37\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$,四周与底部绝热,有无热解过程的材料底部温升如图 10 所示。酚醛气凝胶热解产生的气体向材料上表面流动过程中与材料固体骨架换热,吸收了部分材料的热

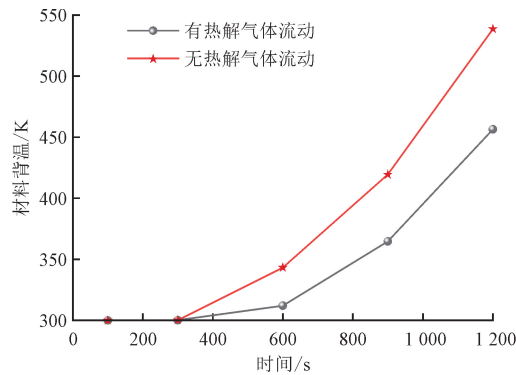


图 10 酚醛气凝胶热解对材料温升的影响

Fig. 10 Effect of phenolic aerogel pyrolysis on temperature rise

量。随着热解气体经加热面流出材料表面,阻碍了热量由加热面向材料下表面的传递。热解气体渗流对材料的温升有抑制作用,1 200 s 时,有热解的情况与不考虑热解的情况相比,材料背温降低了 21%。

5 结 论

本文针对现有酚醛树脂基复合材料传热-热解模型存在的热解气体渗流模型与实际过程偏离、热解度定义可能存在数值偏高等问题,建立了一种酚醛树脂基复合材料传热-热解数值模型,其中热解气体在材料多孔结构中的流动采用可压缩 N-S 方程描述;改进了热解度的计算方法;以酚醛气凝胶复合材料为例,通过热质量试验数据推导了材料的热解动力学模型;与文献数据对比验证了模型的准确性,开展酚醛气凝胶复合材料低气压热试验,进一步验证了所发展模型的精度;研究了热解气体流动与加热温度对材料传热特性的影响规律。本文主要结论如下。

(1) 酚醛气凝胶复合材料存在 200~550℃、550~800℃、800~1 200℃ 共 3 个主要热解区间,指前因子和反应活化能分别为: $A_1 = 0.000\,26\text{ s}^{-1}$, $E_1 = 2\,499\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $A_2 = 0.11\text{ s}^{-1}$, $E_2 = 30\,911\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $A_3 = 0.000\,19\text{ s}^{-1}$, $E_3 = 4\,920\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。完全热解前、后,材料孔隙率分别为 0.568、0.484,渗透率分别为 10^{-13} 、 10^{-12} m^{-2} ,表观密度分别为 582.5 、 $514.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(2) 本文所提出的酚醛树脂基复合材料传热-热解计算模型与文献试验数据对比,最大相对误差为 2.07%。酚醛气凝胶复合材料 10 kPa、1 000℃ 加热试验结果表明,完全热解后材料炭化形成碳多孔结构,加热面附近炭化层在低压有氧环境中完全氧化,仅剩石英增强纤维。与本文试验获得的材料背温数据对比,所提出模型的最大相对误差为 9.2%。

(3) 热解气体渗流对酚醛气凝胶复合材料的温升有抑制作用,以 $89\,684.37\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 热流密度加热 1 200 s 为例,与不考虑热解气体渗流的情况相比,考虑气体渗流后材料背温降低了 21%。热解过程会出现产物气体在材料低温区域的富集现象,由于热解区域的压力较高,产物气体长时间停滞富集区域,这对材料隔热性能产生一定负面影响。随着热解接近完成,热解区域压力降低,富集现象消失。

参考文献:

[1] 郭珂,秦绪国,杨依峰,等. 再入飞行器关键技术发

- 展与展望 [J]. 中国航天, 2023(8): 16-22.
- GUO Ke, QIN Xuguo, YANG Yifeng, et al. Development and prospect of key technologies for re-entry vehicles [J]. Aerospace China, 2023(8): 16-22.
- [2] UYANNA O, NAJAFI H. Thermal protection systems for space vehicles: a review on technology development, current challenges and future prospects [J]. Acta Astronautica, 2020, 176: 341-356.
- [3] 冯志海, 师建军, 孔磊, 等. 航天飞行器热防护系统低密度烧蚀隔热材料研究进展 [J]. 材料工程, 2020, 48(8): 14-24.
- FENG Zhihai, SHI Jianjun, KONG Lei, 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.
- [4] 赵云峰, 潘玲英. 航天先进结构复合材料及制造技术研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(4): 29-36.
- ZHAO Yunfeng, PAN Lingying. Research progress of aerospace advanced polymer matrix composites and manufacturing technology [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(4): 29-36.
- [5] FAHY W P, CHANG A, WU H, et al. Recent developments of ablative thermal protection systems for atmospheric entry [C]//AIAA Scitech 2021 Forum. Reston, VA, USA: AIAA, 2021: AIAA 2021-1474.
- [6] STACKPOOLE M, GASCH M, VENKATAPATHY R, et al. The state of the art: ablative thermal protection systems [EB/OL]. (2022-03-24) [2023-11-12]. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20220004752>.
- [7] 程海明, 洪长青, 张幸红. 低密度烧蚀材料研究进展 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(5): 1-11.
- CHENG Haiming, HONG Changqing, ZHANG Xinghong. An overview on low-density ablators [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(5): 1-11.
- [8] 师建军, 孔磊, 王筠, 等. 先进树脂基轻质烧蚀隔热复合材料 [J]. 西北工业大学学报, 2018, 36(S1): 93-97.
- SHI Jianjun, KONG Lei, WANG Yun, et al. Advanced lightweight ablative thermal protection composites based on novel hybrid resins [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2018, 36(S1): 93-97.
- [9] 谢永旺, 夏雨, 许学伟, 等. 航天飞行器热防护系统研究概况及其发展趋势 [J]. 空天技术, 2022(4): 73-86.
- XIE Yongwang, XIA Yu, XU Xuewei, et al. Research status of thermal protection system for spacecraft and its development trend [J]. Aerospace Technology, 2022(4): 73-86.
- [10] HUANG Jie, GUO Jin, HUANG Haiming, et al. Components of thermal protection mechanism of carbon/phenolic composites exposed to severe aerodynamic heat [J]. Polymer Composites, 2023, 44(1): 136-147.
- [11] 张斌, 许爱军, 代国宝, 等. 美国 X-43A 高超声速飞行器先进制造技术分析 [J/OL]. 战术导弹技术: 1-5 [2024-01-09]. <https://doi.org/10.16358/j.issn.1009-1300.20220567>.
- ZHANG Bin, XU Aijun, DAI Guobao, et al. Analysis of advanced manufacturing technology for X-43A hypersonic vehicle in USA [J/OL]. Tactical Missile Technology: 1-5 [2024-01-09]. <https://doi.org/10.16358/j.issn.1009-1300.20220567>.
- [12] 国义军, 石卫波, 曾磊, 等. 高超声速飞行器烧蚀隔热理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [13] MCMANUS H L N, SPRINGER G S. High temperature thermomechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites: I Analysis [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(2): 206-229.
- [14] HARPALE A, SAWANT S, KUMAR R, et al. Ablative thermal protection systems: pyrolysis modeling by scale-bridging molecular dynamics [J]. Carbon, 2018, 130: 315-324.
- [15] WANG Yeqing, RISCH T K, KOO J H. Assessment of a one-dimensional finite element charring ablation material response model for phenolic-impregnated carbon ablator [J]. Aerospace Science and Technology, 2019, 91: 301-309.
- [16] LI Weijie, GE Jingran, LIANG Jun. Influence factors on the multi-field coupling performances of charring ablators on the basis of a mesoscopic ablation model [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 161: 114126.
- [17] GUO Jin, HUANG Jie, HUANG Haiming, et al. Pyrolysis layer model of polymer matrix composites with heating rate and pressure [J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2022, 28: 101068.
- [18] 张军, 李伟, 方国东, 等. 树脂基防隔热复合材料高温响应分析方法研究进展 [J]. 宇航学报, 2020, 41(6): 739-748.
- ZHANG Jun, LI Wei, FANG Guodong, et al. Review of high temperature response analysis of resin matrix thermal protection and insulation composites [J]. Journal of Astronautics, 2020, 41(6): 739-748.
- [19] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.

- [20] 时圣波, 梁军, 刘志刚, 等. 高硅氧/酚醛复合材料烧蚀环境下的吸热机理 [J]. 固体火箭技术, 2013, 36(1): 113-118.
- SHI Shengbo, LIANG Jun, LIU Zhigang, et al. Endothermic mechanism of silica/phenolic composite under ablative environment [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(1): 113-118.
- [21] 严蛟, 邝旻翹, 胡宏林, 等. 间苯二酚-甲醛基酚醛/碳气凝胶微观结构调控研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 36(12): 205-214.
- YAN Jiao, KUANG Minxuan, HU Honglin, et al. Research progress in tailoring the microstructure of resorcinol-formaldehyde organic/carbon aerogel [J]. Materials Reports, 2022, 36(12): 205-214.
- [22] 师建军, 孔磊, 左小彪, 等. 酚醛/SiO₂ 双体系凝胶网络结构杂化气凝胶的制备与性能 [J]. 高分子学报, 2018(10): 1307-1314.
- SHI Jianjun, KONG Lei, ZUO Xiaobiao, et al. Preparation of PR/SiO₂ hybrid phenolic aerogel with bi-component gel networks [J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(10): 1307-1314.
- [23] BAHRAMIAN A R, KOKABI M, FAMILI M H N, et al. Ablation and thermal degradation behaviour of a composite based on resol type phenolic resin: Process modeling and experimental [J]. Polymer, 2006, 47(10): 3661-3673.
- [24] 时圣波. 高硅氧/酚醛复合材料的烧蚀机理及热-力学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [25] SHI Shengbo, WANG Yifan, YAN Li, et al. Coupled ablation and thermal behavior of an all-composite structurally integrated thermal protection system: fabrication and modeling [J]. Composite Structures, 2020, 251: 112623.
- [26] BESSIRE B K, LAHANKAR S A, MINTON T K. Pyrolysis of phenolic impregnated carbon ablator (PI-CA) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1383-1395.
- [27] LI Weijie, HUANG Haiming, TIAN Ye, et al. A nonlinear pyrolysis layer model for analyzing thermal behavior of charring ablator [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 98: 104-112.

(编辑 刘杨 陶晴)