

## 有关烧蚀复合材料某些热分解 参数的实验研究

狄 连 顺

(航天技术系)

**摘 要** 本文对高硅氧—酚醛树脂模压材料和石棉—酚醛树脂模压材料(5—Ⅰ<sup>#</sup>)进行了实验研究,确定了材料开始分解的温度和分解结束的温度,分解过程中材料密度的变化以及材料的相对分解速率函数等。为了便于电子计算机计算,用最小二乘法将密度和相对分解速率函数拟合成一些近似公式。

文章中提供的数据及公式可以作为进行材料烧蚀计算的根据。

**关键词** 材料, 非金属复合材料, 热分解研究

### 1. 引 言

随着航天和导弹技术的发展,烧蚀复合材料得到了越来越广泛的应用,如固体火箭发动机的燃烧室和喷管的内衬,空间液体火箭发动机的烧蚀冷却材料,航天飞机的外蒙皮,可回收卫星的外壳等。

采用烧蚀复合材料的各航天器在进行设计计算以及传热烧蚀计算时,离不开材料开始和终止分解的温度,分解过程中材料物性(如密度、导热系数及比热)的变化,材料可分解份量以及相对分解速率函数等。以上这些参数如果取的不准确,则直接影响到计算结果的精度。

到目前为止,尚未发现这方面较为完整的资料。由于实验设备的限制,我们仅对材料的密度、相对分解速率函数、分解起止的温度以及材料可分解份量等进行了研究实验,并得到了相应的实验结果。但还有一些重要参数,如比热,导热系数、分解热,分解产物的成份等,没有进行实验研究。

## 2. 实验设备

本研究仅采用一些简单的设备, 这些设备有: 热分解炉—箱式电阻炉 SX—2.5—10。它作为热源, 给材料分解提供热量。温度控制器—KSW—4D—11, 可控制温度到  $1100^{\circ}\text{C}$ , 它的低温 ( $<500^{\circ}\text{C}$ ) 控制精度为  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , 高温 ( $>500^{\circ}\text{C}$ ) 控制精度为  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , 其作用是保持温度为常数。光学天平—3DG—160—1, 用它来测量分解过程中材料的损失量。其精度为  $\pm 0.01$  克。此外还有一只跑表, 用来计时, 坩埚三只, 用来盛放试验材料。

试验中采用的原材料为高硅氧—低压钡酚醛模压材料及石棉—酚醛模压材料。考虑到使传热的影响减到最小, 我们采用了这些材料的粉末作为试剂。

## 3. 实验结果

### 1. 材料的可分解份量

材料中可分解的主要部分是树脂。可分解份量记作  $f_{dp}$ , 它是分解的总损失量与材料起始量之比。

表 I

项 目	1#	2#	3#	4#	5#	6#
起始量	28.35	28.39	26.21	8.00	8.57	7.52
损失量	12.24	12.72	11.30	3.76	3.98	3.45
$f_{dp}$	0.43	0.42	0.42	0.47	0.47	0.46

试验结果如表 I 所示, 其平均值为  $0.45 \pm 0.04$ , 它的可信度为 95%。

### 2. 分解的起止温度

分解开始的温度记作  $T_B$ , 分解终止的温度记作  $T_E$ 。实验结果见表 II 及图 1。

由图 1 可以看出, 该曲线是双峰型的。在  $300^{\circ}\text{C}$  以前出现第一个峰值。在这个温度左右, 随着温度的增加, 损失量由大到小, 约在  $300^{\circ}\text{C}$  左右, 相对损失量达到最小值。这种现象不属于材料中树脂的分解, 而是材料中所含的水份及易挥发成份蒸发引起的。在  $300^{\circ}\text{C}$  以上材料的损失量又开始增加, 出现第二个峰值, 以后相对损失量又开始下降。这种现象属于材料的热分解现象。该峰值以后, 相对损失量下降是由于材料中可分解成份减少所致。直到最后相对损失量趋近于零。因为我们的实验是在空气中进行的, 所以要求得到相对损失量为零的点是困难的。这是由于高温氧化的原因, 材料总有一定的损失。

表 II

高硅氧-酚醛树脂		石棉-酚醛树脂	
温度(°C)	平均相对损失量	温度(°C)	平均相对损失量
170	0.049	200	0.083
250	0.029	250	0.033
300	0.020	300	0.036
350	0.031	350	0.066
400	0.057	400	0.072
500	0.080	500	0.064
600	0.064	600	0.067
700	0.048	700	0.056
800	0.038	800	0.027
900	0.032	900	0.015
		950	0.003

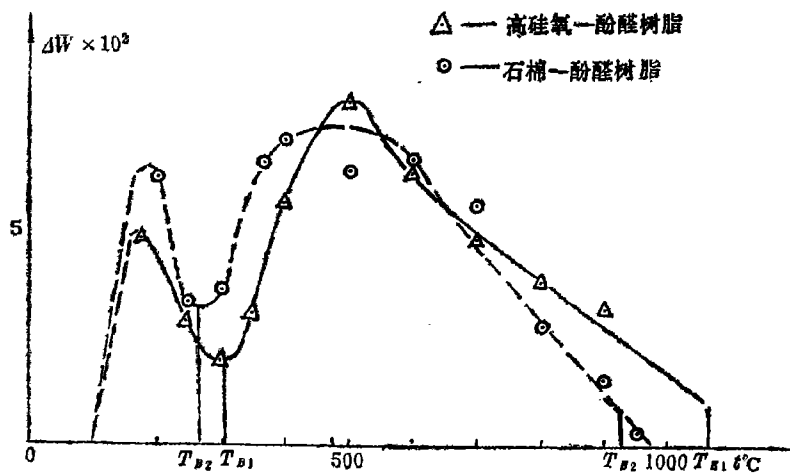


图 1 材料的热分解曲线

我们定义朝第二个峰开始上升的温度为材料开始分解的温度  $T_B$ ；同时定义由第二峰值下降到该峰值的10%时的温度为分解终止的温度  $T_E$ 。由上述定义，通过实验得到：

对于高硅氧-酚醛树脂材料

$$T_B \doteq 600K$$

$$T_B \doteq 1320K$$

对于石棉—酚醛树脂材料

$$T_B \doteq 560K$$

$$T_B \doteq 1200K$$

### 3. 材料分解时密度的变化

当材料分解时，材料中所含树脂的量逐渐减少，故其密度下降。实验结果见表Ⅱ及图2。由于起始材料中树脂含量的不同，其初始密度也不同。为了使所得结果能适用于不同起始密度的材料，我们采用相对密度的概念，即

表 Ⅱ

高硅氧—酚醛树脂			石棉—酚醛树脂		
温度(°C)	$\rho_i$	$\bar{\rho}$	温度(°C)	$\rho_i$	$\bar{\rho}$
常温	1,727	1,0	常 温	1,689	1,0
400	1,510	0,874	400	1,509	0,893
650	1,301	0,751	600	1,240	0,734
800	1,248	0,723	800	1,095	0,648
950	1,080	0,625	950	1,031	0,610

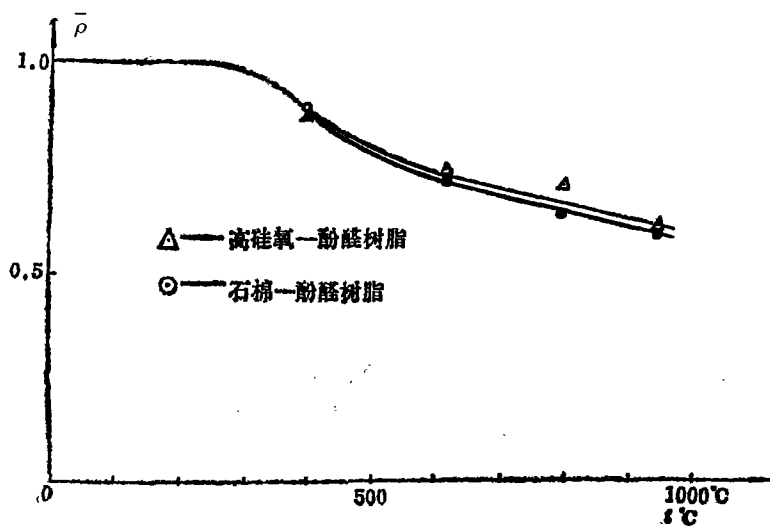


图 2 材料密度随温度的变化

$$\bar{\rho} = \rho_i / \rho_0$$

式中  $\rho_i$ —某温度下材料的密度,  $\rho_0$ —材料的初始常温密度。

通过本实验也可以确定材料完全碳化, 即材料中树脂全部分解完后的密度:

高硅氧—钡酚醛树脂材料  $\rho_c = 1.080 \sim 1.060 \text{g/cm}^3$ , 石棉—酚醛树脂材料  $\rho_c = 0.920 \sim 1.031 \text{g/cm}^3$ 。

#### 4. 材料的相对分解速率函数

相对分解速率函数记作  $F_{dp}$ , 它是当温度每升高一度时单位初始材料的分解量。实验结果见图3及表IV。

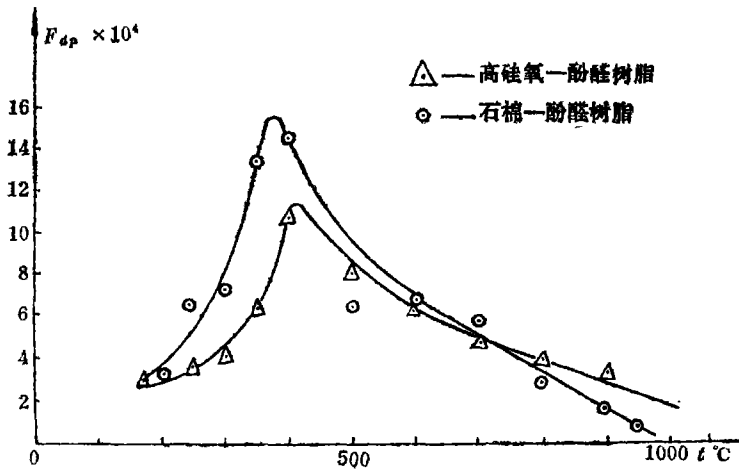


图3 相对分解速率函数实验曲线

#### 5. 最小二乘法拟合公式

为了使所得的实验结果适用于电子计算机计算, 我们将密度变化及相对分解速率函数拟合成近似公式。

在分解过程中材料密度变化的公式如下: 高硅氧—钡酚醛树脂模压材料的密度公式

$$\bar{\rho} = 2.094e^{-0.0011T} \quad (1)$$

石棉—酚醛树脂模压材料的密度公式

$$\bar{\rho} = 1.433e^{-0.000721T} \quad (2)$$

材料的相对分解速率函数公式

高硅氧—钡酚醛树脂模压材料的相对分解速率函数近似公式为

$$\text{当 } T \leq 680\text{K时, } F_{dp} = 0.24 \times 10^{-4} e^{0.00561T} \quad (3)$$

$$\text{当 } T \geq 680\text{K时, } F_{dp} = 49.8 \times 10^{-4} e^{-0.00235T} \quad (4)$$

石棉—酚醛树脂模压材料的相对分解速率函数近似公式为

$$\text{当 } T \leq 650\text{K时, } F_{dp} = 0.37 \times 10^{-4} e^{0.00019T} \quad (5)$$

$$\text{当 } T \geq 650\text{K时, } F_{dp} = 0.02711e^{-0.0044T} \quad (6)$$

表 IV

高硅氧—钡酚醛树脂		石棉—酚醛树脂	
温度(°C)	$F_{dp}$	温度(°C)	$F_{dp}$
170	$3.06 \times 10^{-4}$	200	$3.31 \times 10^{-4}$
250	$3.63 \times 10^{-4}$	250	$6.51 \times 10^{-4}$
300	$4.00 \times 10^{-4}$	300	$7.16 \times 10^{-4}$
350	$6.20 \times 10^{-4}$	350	$13.27 \times 10^{-4}$
400	$10.60 \times 10^{-4}$	400	$14.43 \times 10^{-4}$
500	$8.00 \times 10^{-4}$	500	$6.38 \times 10^{-4}$
600	$6.40 \times 10^{-4}$	600	$6.72 \times 10^{-4}$
700	$4.80 \times 10^{-4}$	700	$5.58 \times 10^{-4}$
800	$3.80 \times 10^{-4}$	800	$2.73 \times 10^{-4}$
900	$3.20 \times 10^{-4}$	900	$1.50 \times 10^{-4}$
950	$3.40 \times 10^{-4}$	950	$0.62 \times 10^{-4}$

#### 4. 结 论

我们通过实验研究得到了有关材料的可分解份量 $f_{dp}$ ，材料的相对密度 $\rho$ ，碳化层材料的密度 $\rho_c$ ，材料分解的起止温度 $T_B$ 、 $T_E$ 以及材料的相对分解速率函数 $F_{dp}$ 等。所有这些参数对于烧蚀计算是非常有用的。以上实验研究仅仅是初步的，且只对两种材料做了实验。其结果也可能是粗糙的，但着手进行这样的实验是非常必要的，也是材料工作者的重要职责。

## Experimental Investigation on Some Pyrolytic Parameters of Ablative Composite Materials

Di Lianshun

### Abstract

In this paper, silica-phenolic resin and the asbestos-phenolic resin (5- I#) reinforced plastics are researched experimentally. Some pyrolytic parameters

of these ablative composite materials are determined. The approximate formulae of the density and the pyrolytic rate function are determined by the least square method.

The data and these formulae used in this paper can be used as a basis for the calculation of the ablative materials.

**KEY WORDS** Material, Non-metal composite material, Pyrolytic research