

基于热解过程的 EPDM 变热物性数值传热

黄 波, 李映坤, 陈 雄, 薛海峰
(南京理工大学 机械工程学院, 南京 210094)

摘 要: 针对三元乙丙橡胶(EPDM)类绝热材料热载荷作用下的热解炭化过程,基于热解动力学和多孔介质传质传热理论,建立了芳纶/EPDM 绝热材料热物性参数随温度和时间变化的变热物性模型,并通过与实验的对比,验证了模型的准确性与可靠性。随后对热载荷作用下的烧蚀热响应开展了数值计算,结果表明:热载荷作用初期,材料表面升温迅速,随着能量不断传递,温度推进速率明显降低,炭化层厚度增长减慢,部分材料仍为原始状态;温度对热解反应速率的影响呈指数级,距表面越近反应速率越快,反之则慢。所提出的变热物性模型对绝热材料的烧蚀研究具有一定的参考价值。

关 键 词: 变热物性; 三元乙丙橡胶 (EPDM); 体烧蚀; 多孔介质; 数值传热

中图分类号: V255⁺.3 **文献标志码:** A

Numerical heat transfer of EPDM with variable thermal properties based on pyrolysis process

HUANG Bo, LI Yingkun, CHEN Xiong, XUE Haifeng
(School of Mechanical Engineering,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to study the pyrolysis ablation process of ethylene propylene diene monomer (EPDM) insulator under thermal load, a variable thermal properties model, in which the thermal properties of aramid/EPDM insulator vary with temperature and time, was established based on pyrolysis kinetics, mass and heat transfer theory of porous media. The accuracy and reliability of the present model were verified by comparing with experimental results. Then numerical calculations for the ablation thermal response under thermal load were carried out. Results showed that at the initial stage of thermal loading, the surface of the material heated up rapidly. As the energy continued to transmit, the temperature advancement rate and the charring layer thickness reduced significantly, and the part of the material was still in their original state. The effect of temperature on the pyrolysis reaction rate presented an exponential trend. The closer to the surface reflected the faster reaction rate and vice versa. The variable thermal properties model has certain reference value for the ablation research of thermal insulation materials.

Key words: variable thermal properties; ethylene propylene diene monomer (EPDM); volumetric ablation; porous media; numerical heat transfer

收稿日期:2019-01-07

基金项目:江苏省“六大人才高峰”高层次人才资助项目(2016-HKHT-017)

作者简介:黄波(1995—),男,硕士生,研究领域为双脉冲发动机推进理论工程。

引用格式:黄波,李映坤,陈雄,等. 基于热解过程的 EPDM 变热物性数值传热[J]. 航空动力学报,2019,34(6):1364-1372. HUANG Bo, LI Yingkun, CHEN Xiong, et al. Numerical heat transfer of EPDM with variable thermal properties based on pyrolysis process[J]. Journal of Aerospace Power, 2019, 34(6): 1364-1372.

固体火箭发动机工作过程中燃烧室需长时间承受 3000 K 以上的热载荷和 10 MPa 以上的内压载荷作用,而且随着高能推进剂的使用,以及高比冲发动机的设计,燃烧室内温度和压力载荷必将进一步提升^[1]。为确保发动机可靠工作,燃烧室内绝热层的设计至关重要,隔热结构厚度不足,将导致壳体过度升温,危及发动机结构完整性;反之,隔热结构设计冗余过大,会造成发动机消极质量增加,严重影响固体火箭发动机的工作特性^[2]。因此,对固体火箭发动机绝热材料传热烧蚀过程的研究尤为关键,提出较为准确的绝热材料传热烧蚀过程预测模型,对发动机热防护结构设计具有重要的参考价值。

三元乙丙橡胶(EPDM)具有耐热氧老化性能良好、热分解温度高、热分解吸热量大、密度低等优点,常作为固体火箭发动机燃烧室内绝热材料^[3-4]。目前,国内外研究学者针对 EPDM 类绝热材料的配方、烧蚀机理、烧蚀模型等展开了深入研究。其中在绝热材料烧蚀模型研究方面,周源等^[5]发展了 3 层烧蚀热防护结构的绝热层传热计算方法,计算了绝热材料在发动机燃气环境下的温度场,指出材料热解潜热对绝热层的热防护能力具有较大影响。李强等^[6-7]通过对炭化层微观孔隙结构的观测,建立了热化学烧蚀模型,对 EPDM 绝热材料热化学烧蚀过程展开了数值计算,随后在此基础上考虑气流剥蚀和颗粒侵蚀,建立了耦合烧蚀模型,并仿真研究了影响 EPDM 绝热材料炭化率的各种因素。张杰等^[8]采用热解动力学模型研究了绝热材料的热解问题,计算分析了热解气体的一维流动和绝热材料表面烧蚀过程。刘晓等^[9]基于有限元程序框架 MOOSE,采用化学反应动力学模型对热解过程进行描述,考虑材料热解、热解气体流动及热解气体与炭化层之间的热交换,对炭化烧蚀类绝热材料三维温度场计算问题进行了研究。Xu 等^[10]建立了考虑热解过程中主要化学反应的热化学动态烧蚀模型,模拟了 EPDM 绝热材料的粒子侵蚀过程,仿真结果与实验结果吻合较好,表明了该模型具有较好的准确性。Natali 等^[11]详细地介绍了 EPDM 绝热材料一维传热烧蚀模型的建立过程,重点考虑了材料的烧蚀膨胀现象和热解气体经过多孔炭化层的沉积致密过程,对比分析了不同填料的 EPDM 绝热材料内部温度场和密度变化。王书贤、杨飒等^[12-14]运用界面温度耦合的处理方法,将绝热材料烧蚀过程中的多孔介质区和固体区分开求

解,研究了热解气体的压强和流速分布,及影响材料烧蚀率和炭化层孔隙结构的主要因素。然而,以上针对 EPDM 类绝热材料建立的传热烧蚀模型大都基于常物性或分段常物性假设,忽略了 EPDM 材料热物性参数在发动机工作过程中的变化,影响烧蚀模型预测的准确性。实际上,EPDM 绝热材料的热物性与外界能量作用时间和绝热材料内部温度分布均相关,因此,考虑绝热材料的变热物性能够更加准确地描述绝热材料的传热烧蚀过程。

本文以芳纶/EPDM 绝热材料为研究对象,基于热解层模型,提出了绝热材料密度、比热容、热导率等热物性参数随时间和温度变化的数学模型,结合热平衡法,采用中心差分法求解变热物性传热烧蚀控制方程。在验证了程序的可靠性和准确性之后,对芳纶/EPDM 绝热材料的一维传热问题进行数值模拟,研究在给定热流作用下绝热材料内部热解过程中的温度、密度和热解气体生成率等热响应参数的变化规律,并与常热物性计算结果进行对比。

1 物理模型和控制方程

1.1 物理模型

本文采用热解层模型,即将计算区域划分为炭化层、热解层和原始层的 3 层热解结构,如图 1 所示。绝热材料在热流作用下逐渐升温,同时能量主要以热传导的形式向内部传递,当温度达到热解温度后原始材料开始热解,所产生的热解气体穿过炭化层向外扩散,热解层温度达到炭化温度后热解结束,炭化的芳纶纤维“镶嵌”在热解残渣中固结形成可渗透疏松多孔炭化层^[15]。由于炭化层孔隙率达到 75% 左右,且孔隙之间连通性较好,闭孔率极低^[16],所以认为弥散在炭化层中的热解气体与炭化骨架充分接触,两者间温度一致,炭化层内为局部热平衡状态。

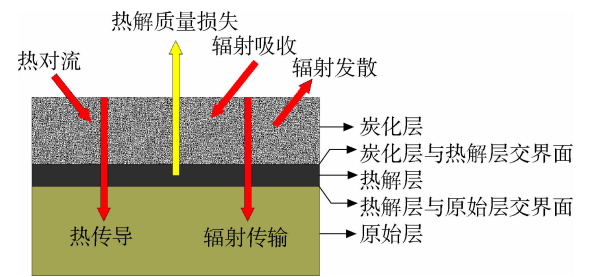


图 1 三层热解层模型

Fig. 1 Three-layer pyrolysis layer model

1.2 控制方程

本文假设芳纶/EPDM 绝热材料的热导率为各向同性,绝热材料内的一维能量守恒方程为

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_{\text{tot}} \tag{1}$$

式中 ρ 、 c_p 、 λ 分别为材料当前密度、比定压热容和热导率,这三者均为时间 t 和材料当前温度 T 的函数; Q_{tot} 表示材料单位时间、单位体积内的总热量,即

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\dot{m}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{pyr}} \tag{2}$$

式中 $Q_{\dot{m}}$ 表示热解气体向外扩散所携带的能量; Q_{rad} 表示试样表面与外界之间的等效辐射换热量; Q_{pyr} 表示绝热材料热解所需的能量,即

$$Q_{\dot{m}} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} H_{\text{gas}} \tag{3}$$

$$Q_{\text{rad}} = - \frac{2 \varepsilon \sigma (T^4 - T_{\text{ref}}^4)}{r} \tag{4}$$

$$Q_{\text{pyr}} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} H_{\text{vir}} \tag{5}$$

式中 H_{gas} 为热解气体显焓,是热解气体当前温度 T 的函数; ε 为材料表面发射率; σ 为斯忒藩·玻尔兹曼常数; T_{ref} 为外界环境参考温度; H_{vir} 为绝热材料的热解潜热。

2 变热物性模型

2.1 热解气体变热物性模型

芳纶/EPDM 绝热材料在热解期间产生多种气体,且热解气体在流动过程中会吸收和释放能量,因此充分了解热解气体的组成和性质是建立准确热解气体模型的前提。根据 Jia 等^[17]的研究,芳纶/EPDM 绝热材料热解气体的主要成分为:2-丁烯(C_4H_8),2-戊烯(C_5H_{10}),3-己烯(C_6H_{12}),苯蒸气(C_6H_6),庚烷(C_7H_{16}),2-甲基-1-己烯(C_7H_{14})。表 1 给出了热解气体主要产物的质量分数分布。

表 1 主要热解产物质量分数分布

Table 1 Mass fraction of main pyrolysis products

热解产物	质量分数/%	热解产物	质量分数/%
C_4H_8	25.3	C_6H_6	6.2
C_5H_{10}	30.9	C_7H_{16}	4.9
C_6H_{12}	16.3	C_7H_{14}	16.4

热解气体主要组分的标准摩尔比定压热容 $c_{p,m,T}^0$ ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) 和标准摩尔焓 $H_{m,T}^0$ (J/mol)

只随温度变化,本文采用美国 JANAF (Joint Army Navy Air Force) 热力数据表计算热力参数,美国国家航空航天局 (National Aeronautics and Space Administration) NASA-9 拟合表达式为

$$\frac{c_{p,m,T}^0}{R_0} = a_0 T^{-2} + a_1 T^{-1} + a_2 + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3 + a_6 T^4 \tag{6}$$

$$\frac{H_{m,T}^0}{R_0 T} = -a_0 T^{-2} + a_1 \frac{\ln T}{T} + a_2 + a_3 \frac{T}{2} + a_4 \frac{T^2}{3} + a_5 \frac{T^3}{4} + a_6 \frac{T^4}{5} + a_7 \frac{1}{T} \tag{7}$$

式中 R_0 为通用气体常数;系数 $a_0 \sim a_9$ 为热力学数据表 (National Institute of Standards and Technology-Joint Army Navy Air Force (NIST-JANAF) Thermochemical Tables) 中的拟合系数,热解气体主要组分的拟合系数可查表获取。

根据能量守恒,气体混合物的热力学能应等于该气体各组分的热力学能之和,气体混合物的焓应等于各组分的焓之和^[18],所以已知温度 T 下组分 i 的标准摩尔焓 $(H_{m,T}^0)_i$,则包含 6 种主要组分的热解气体的显焓为

$$H_{\text{gas}} = \sum_{i=1}^6 \frac{n_i}{n} (H_{m,T}^0)_i = \sum_{i=1}^6 x_i (H_{m,T}^0)_i \tag{8}$$

式中 n 为总物质的量; n_i 为第 i 种组分的物质的量; x_i 为组分 i 的摩尔分数。

对于热解气体中的多原子分子组分,根据 Eucken 热导率修正公式^[19]同时结合已得到的各组分标准摩尔比定压热容随温度变化的函数可推导出主要热解产物的热导率 λ ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 随温度的变化关系

$$\lambda = 0.08328 \frac{(T/M)^{1/2}}{\psi^2 \Omega_k} \left[\frac{4(c_{p,m,T}^0 - R_0)}{15R_0} + \frac{3}{5} \right] \tag{9}$$

式中 M 为各组分的气体摩尔质量; ψ 为碰撞直径; Ω_k 为伦纳德·琼斯参数,称为碰撞积分。热解气体各组分的碰撞直径和碰撞积分可以查询伦纳德·琼斯势参数表获取^[20]。

根据伦纳德·琼斯输运系数计算模型^[20],已知组分 i 的热导率为 λ_i ,则热解气体的热导率 λ_{gas} 为

$$\lambda_{\text{gas}} = \sum_{i=1}^6 \left[\lambda_i \left(1 + \sum_{j=1, i \neq j}^6 A_{ij} \frac{x_j}{x_i} \right)^{-1} \right] \tag{10}$$

其中

$$A_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{k_i}{k_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \tag{11}$$

式中 x_i 和 x_j 分别为组分 i 和 j 的摩尔分数; M_i 和 M_j 分别为组分 i 和 j 的摩尔质量。

2.2 材料密度模型

根据 Arrhenius 方程,热解过程中材料密度的控制方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -A(\rho - \rho_{\text{char}}) \exp\left(-\frac{E}{R_0 T}\right) \quad (12)$$

$$T > T_0, \quad \rho > \rho_{\text{char}}$$

式中 A 为指前因子; E 为热解反应的活化能; T_0 为绝热材料热解反应的临界温度; ρ_{char} 为炭化层密度。根据多组分模型^[21]定义,芳纶/EPDM 绝热材料的炭化层密度 ρ_{char} 为

$$\rho_{\text{char}} = \gamma V \rho_{\text{EPDM}} + (1 - V) \rho_{\text{fib}} \quad (13)$$

式中 γ 为 EPDM 橡胶的热解成碳率; V 为 EPDM 橡胶在原始材料中的体积分数; ρ_{EPDM} 、 ρ_{fib} 分别为 EPDM 橡胶和芳纶纤维的密度。

对材料密度的控制方程在当前时间步内积分,结果如下:

$$\rho_{t+\delta t} = (\rho_t - \rho_{\text{char}}) \cdot \exp\left[-A \cdot \delta t \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_0 T}\right)\right] + \rho_{\text{char}} \quad (14)$$

式中 $\rho_{t+\delta t}$ 为材料在当前时间步 δt 内的当地密度; ρ_t 为材料在上一时间步内的密度。

2.3 材料比热容和热导率模型

热解过程中,热解层内高聚物裂解释放出小分子热解气体并剩余残碳,故而此状态下热解层主要包含未裂解的 EPDM 橡胶基体、芳纶纤维、基体裂解的剩余残碳、大量孔隙和弥散在孔隙中的小分子热解气体,所以该状态下材料密度 ρ 定义为

$$\rho = (1 - V) \rho_{\text{fib}} + (1 - w_{\text{c/EPDM}}) V \rho_{\text{EPDM}} + w_{\text{c/EPDM}} \gamma V \rho_{\text{EPDM}} \quad (15)$$

式中 $w_{\text{c/EPDM}}$ 为已裂解的 EPDM 橡胶基体占当地初始基体的质量分数。由于芳纶/EPDM 绝热材料的原始层密度 ρ_{vir} 为

$$\rho_{\text{vir}} = V \rho_{\text{EPDM}} + (1 - V) \rho_{\text{fib}} \quad (16)$$

则

$$w_{\text{c/EPDM}} = \frac{\rho_{\text{vir}} - \rho}{V \rho_{\text{EPDM}} (1 - \gamma)} \quad (17)$$

即在原始层中 $w_{\text{c/EPDM}} = 0$; 在热解层中, $0 < w_{\text{c/EPDM}} < 1$; 在炭化层中, $w_{\text{c/EPDM}} = 1$ 。由此可知热解过程中芳纶纤维、EPDM 橡胶和热解残碳所占的质量分数分别为

$$\begin{cases} w_{\text{fib}} = \frac{(1 - V) \rho_{\text{fib}}}{\rho_{\text{vir}} - w_{\text{c/EPDM}} V \rho_{\text{EPDM}} (1 - \gamma)} \\ w_{\text{EPDM}} = \frac{(1 - w_{\text{c/EPDM}}) V \rho_{\text{fib}}}{\rho_{\text{vir}} - w_{\text{c/EPDM}} V \rho_{\text{EPDM}} (1 - \gamma)} \\ w_{\text{c}} = \frac{\gamma w_{\text{c/EPDM}} V \rho_{\text{fib}}}{\rho_{\text{vir}} - w_{\text{c/EPDM}} V \rho_{\text{EPDM}} (1 - \gamma)} \end{cases} \quad (18)$$

然后再根据“多组分模型”可得热解过程中芳纶/EPDM 绝热材料的比定压热容 c_{p_TPS} (thermal protection system, TPS) 为

$$c_{p_TPS} = w_{\text{fib}} c_{p_fib} + w_{\text{EPDM}} c_{p_EPDM} + w_{\text{c}} c_{p_c} \quad (19)$$

式中 c_{p_fib} 、 c_{p_EPDM} 和 c_{p_c} 分别为芳纶纤维、EPDM 橡胶和热解残碳的比定压热容。

在绝热材料的传热模型中,炭化层是传质传热的主要场所,直接关系到芳纶/EPDM 绝热材料的抗烧蚀性能,所以对炭化层的结构表征至关重要。炭化层的微观结构为连续相固体骨架分布于所占据的体积空间,其间的孔隙空间多数相互联通,且充满单相或多相介质^[22]。故而孔隙率 P 是多孔介质结构的重要表征参数之一,所以结合有效热导率法^[23]定义热解过程中芳纶/EPDM 绝热材料的热导率 λ_{TPS} 为

$$\lambda_{\text{TPS}} = (1 - V) \lambda_{\text{fib}} + (1 - w_{\text{c/EPDM}}) V \lambda_{\text{EPDM}} + (1 - P) w_{\text{c/EPDM}} V \lambda_{\text{c}} + P w_{\text{c/EPDM}} V \lambda_{\text{gas}} \quad (20)$$

式中 λ_{fib} 、 λ_{EPDM} 和 λ_{c} 分别为芳纶纤维、EPDM 橡胶和热解残碳的热导率。

3 数值计算方法及模型验证

上述芳纶/EPDM 绝热材料热物性参数随温度和时间的数学模型,能够保证绝热材料原始层、热解层和炭化层传热烧蚀控制方程的统一求解,不必对某一结构层次进行单独求解,简化了数学模型,提高了数值运算效率。本文通过热平衡法^[24]保证能量守恒,采用中心差分法对控制方程进行离散,并将上述变热物性传热模型和源项加入离散方程中,得到离散控制方程。计算所需的芳纶/EPDM 绝热材料相关参数如表 2 所示^[1]。

依据上述所描述的传热模型和离散方程编写计算程序,计算流程如图 2 所示,图中 t' 表示计算时间, $\Delta t'$ 表示计算时间的步长。并通过比对实验与仿真结果考核模型和计算方法的可靠性。

以参考文献[11]中的芳纶/EPDM 绝热材料烧蚀实验对变热物性数学模型和数值计算方法进行验证,绝热材料内部深度为 5 mm 和 10 mm 处温度的变化历程如图 3 所示(图中 x 表示材料内部深度),并与常热物性计算结果进行了对比。

表 2 芳纶/EPDM 绝热材料相关参数
Table 2 Aramid/EPDM insulation material parameters

参数	数值
芳纶密度 $\rho_{\text{fib}}/(\text{kg}/\text{m}^3)$	1 440
EPDM 密度 $\rho_{\text{EPDM}}/(\text{kg}/\text{m}^3)$	860
EPDM 所占体积分数 V	0.67
热解成碳率 γ	0.25
指前因子 ^[10] $A/(\text{s}^{-1})$	9.413×10^{13}
热解反应活化能 ^[10] $E/(\text{J}/\text{mol})$	229 540
EPDM 热解潜热 $H_{\text{vir}}/(\text{J}/\text{kg})$	320 000
表面发射率 ϵ	0.85

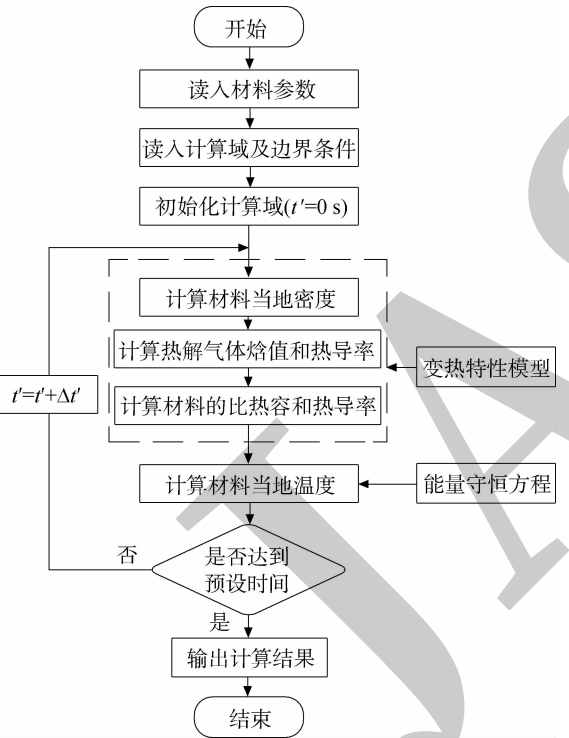


图 2 计算流程图
Fig. 2 Calculation flow chart

从 5 mm 处温度变化历程可以看出,两者相比,变热物性模型计算结果与实验值吻合较好,最大误差仅为 10.61 K。常热物性模型计算结果在前 50 s 与变热物性模型计算结果基本一致,但是在 50~90 s 之间,计算结果差异较为明显,温度最大值绝对误差达到 20.12 K。

另外,从 10 mm 处温度变化历程可以发现,变热物性模型计算结果与实验值吻合较好,最大误差仅为 4.22 K。而 10 mm 处的常热物性模型计算结果在 80 s 吻合较好,之后吻合较差,期间最大误差达 11.31 K。综上所述,变热物性模型计

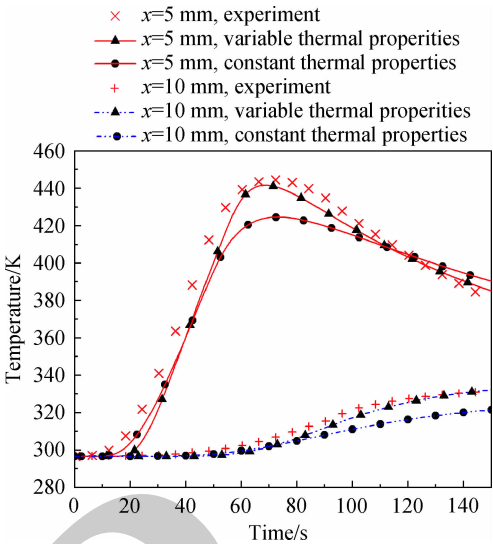


图 3 计算结果与实验结果对比
Fig. 3 Comparison between calculation results and experimental results

算结果与实验结果吻合较好,而常热物性模型计算结果有一定差异,结果表明本文所发展的变热物性模型以及数值计算方法对芳纶/EPDM 绝热材料热解过程中能量传递的热响应预测有较高的准确性。

4 计算结果及分析

采用变热物性模型和数值计算方法对厚度为 30 mm 的芳纶/EPDM 绝热材料热解烧蚀过程进行模拟。试样初始温度为 300 K,表面作用发动机燃烧室内的典型热流密度 $3 \text{ MW}/\text{m}^2$ ^[25], 以此为例进行分析。

4.1 热扩散过程分析

图 4 所示的是各时间点材料内部温度分布,图中 t_{h} 表示热流作用时间, Δt_{h} 表示热流作用时间的步长,后图一致。从图中可清晰地看出,热流作用初始阶段,材料近上表面部分温度上升尤为迅速,随着热流持续作用,能量不断向内部扩散,但是扩散速率却在明显下降,在 70~100 s 过程中,尽管热流仍在作用,材料内部温度上升却极其缓慢。造成扩散速率快速下降这一现象主要是因为芳纶/EPDM 热防护材料热解需要吸收大量能量,同时热解产生的气体从材料内部逸出至外部环境也会携带一部分能量,而且随着材料温度不断提升,与外界环境温度差距逐步拉开,向外辐射能量也越来越多,故而试样内部温度推进速度随时间快速降低。

各监测位置处温度变化曲线如图 5 所示,横

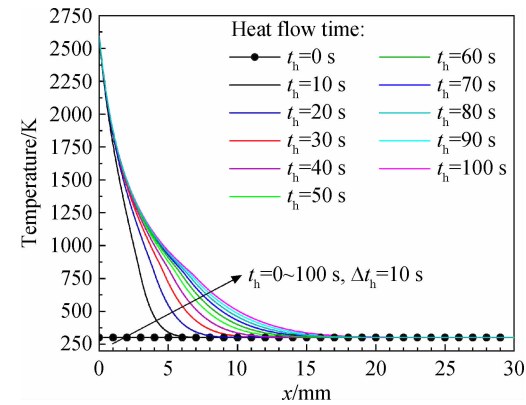


图 4 各时间点材料内部温度分布

Fig. 4 Internal temperature distribution of material at different times

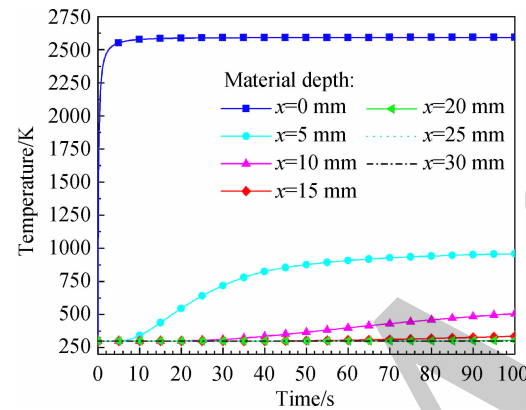


图 5 各监测位置处温度变化曲线

Fig. 5 Temperature change curves at different monitoring locations

坐标表示热流作用时间, x 表示材料内部深度。由图可见, 热流直接作用在上表面, 0.5 s 内温度急剧攀升至 2 090.61 K, 即试样上表面从原始材料层到热解层再到炭化层的变化过程非常迅速, 随后温度依旧继续快速上升, 在 5 s 时刻, 上表面温度就已经接近该条件下最高温, 此后一直稳定在该状态。相比于试样上表面, 试样 5 mm 处温度上升较为缓慢, 热流作用约 6 s 后, 温度才以较低的增加速率开始逐渐上升, 在 60 s 时, 达到该位置处的最高温并维持不变。试样 10 mm 处约从 22 s 温度开始上升, 以较低增速近似均匀上升, 100 s 时温度才达到 506.11 K。而试样 15 ~ 20 mm 位置, 温度升高仅有 36 K。尤其试样 20 mm 往下的位置, 温度近乎不变, 与外界环境温度一致。结果表明, 在同等热流持续作用下, 能量传递过程中的耗散量随时间逐渐增加。

4.2 热解炭化分析

在变热物性模型中, 比热容、热导率和密度等

参数均为温度 and 时间的因变量, 各时间点材料内部热导率 λ_{TPS} 和比热容 $c_{p_ \text{TPS}}$ 分布分别如图 6 和图 7 所示。由图可知, 芳纶/EPDM 绝热材料原始层热导率为 0.36 W/(m · K), 比热容为 1 760.48 J/(kg · K); 炭化层热导率在 0.62 ~ 0.76 W/(m · K) 之间波动, 比热容为 1 341.21 J/(kg · K); 热解层材料参数值介于两者之间。

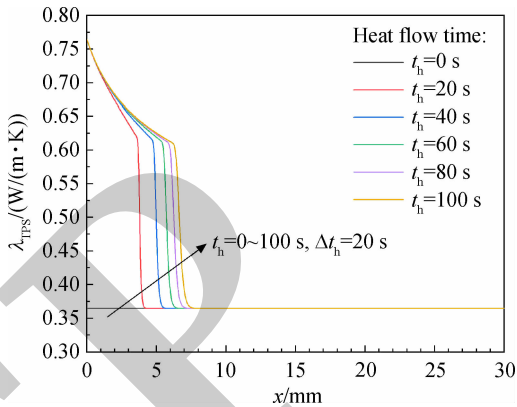


图 6 各时间点材料内部热导率分布

Fig. 6 Internal thermal conductivity distribution of material at different times

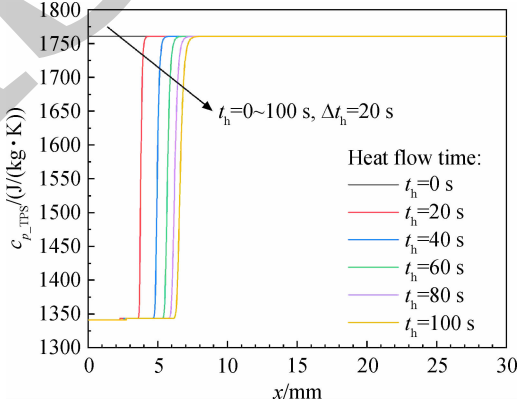


图 7 各时间点材料内部比热容分布

Fig. 7 Internal specific heat capacity distribution of material at different times

各时间点材料内部密度 ρ 分布如图 8 所示, 由图可见, 芳纶/EPDM 绝热材料原始层密度为 1 050 kg/m³, 炭化层密度为 590.44 kg/m³, 热解层密度介于两者之间。所以通过对材料当前密度的判定, 可以明确地区分试样某一位置当前处于何种状态。

图 9 所示的是热解层厚度变化曲线。由图中变热物性模型计算结果可见, 前 20 s 热解层厚度增加较快, 20 s 时热解层厚度为 1.77 mm, 占整个试样的 5.90%。而在接下来的 80 s 内, 热解层厚

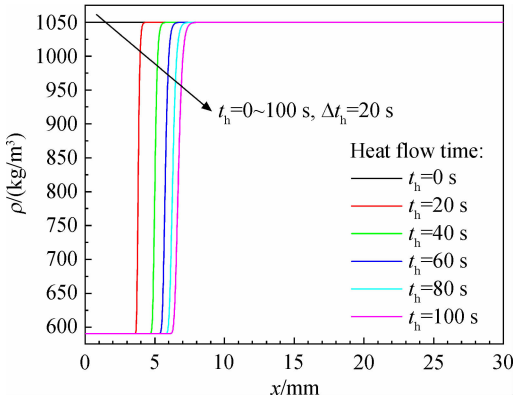


图 8 各时间点材料内部密度分布

Fig. 8 Internal density distribution of material at different times

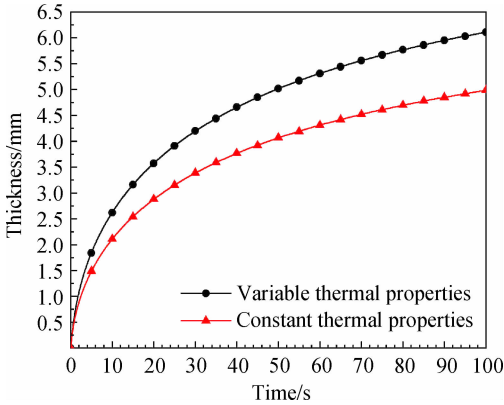


图 10 炭化层厚度变化曲线

Fig. 10 Thickness change curves of charring layer

清晰地反映了这一过程,所以从图 8 和图 9 中可以明显地看到两条曲线几乎是从零时刻开始上升。

4.3 热失重分析

图 11 所示为热失重曲线,即试样在热解炭化过程中损失质量随时间的变化。与图 8 对比可见,损失质量变化趋势与炭化层厚度变化历程较为类似,这是因为,热流作用于试样上表面后,初期炭化层形成较快,即材料当地密度下降较为迅速,热解损失质量随之迅速增加,故而两者较为类似。此外,从图中进一步分析可知,常热物性模型计算的损失质量变化趋势与变热物性模型类似,但是不同时刻的具体计算数值差异较大,常热物性模型计算的损失质量较少。

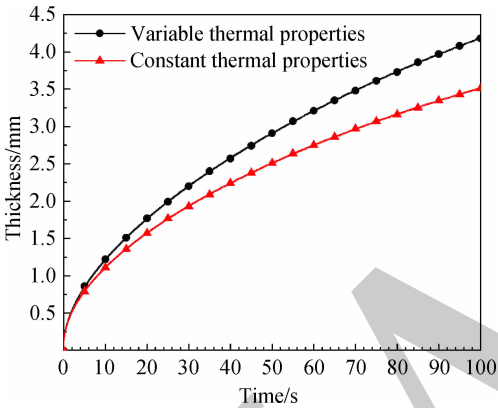


图 9 热解层厚度变化曲线

Fig. 9 Thickness change curves of pyrolysis layer

度近似成线性增长,且平均增长速率与前 20 s 相比偏低,80 s 内热解层厚度仅增加了 2.41 mm。即工作 100 s 时试样内热解层厚度为 4.18 mm,占整个试样的 13.93%。

图 10 所示的是炭化层厚度变化曲线。由图中变热物性模型计算结果可见,炭化层增长趋势与热解层增长趋势类似,前 20 s 炭化层以较高增长率增长至 3.57 mm,后 80 s 炭化层以近似线性的较低增长率增加至 6.11 mm,即工作 100 s 时试样内炭化层占整体的 20.37%。正是由于能量耗散项变大,同时增长的炭化层不断提升炭化层热阻能力,导致试样内能量扩散减缓,热解层和炭化层的增长率均逐渐降低最后趋于稳定。

此外,通过对比常热物性和变热物性计算结果可以发现两者计算结果变化趋势相同,但是不同时刻热解层厚度和炭化层厚度计算结果有一定差异。由于给定热流密度较大,试样上表面温度在极短时间内就达到了该状态下最高温度,图 5

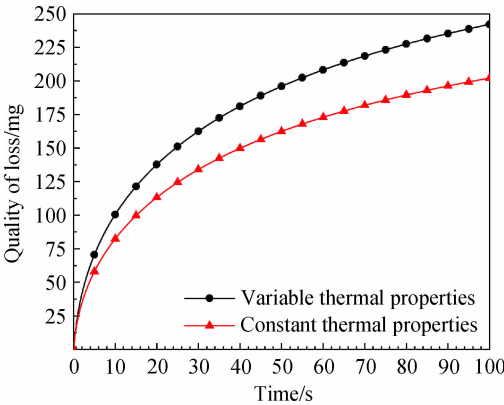


图 11 热失重曲线

Fig. 11 Thermogravimetric curve

热解气体生成率大小直接反映热解反应速率快慢,如图 12 所示不同时刻当地热解气体生成率分布。从图中可知,在试样近上表面部分,热解反应速率较快,材料内部离上表面越远则热解反应速率越慢,且这一趋势非常明显。结合图 4 和 Arrhenius 方程(式(12))对这一现象进行分析,

距试样上表面越近温度越高,反之则低,而温度作为方程中指数的分母项,这直接导致热解气体生成率呈指数下降趋势。

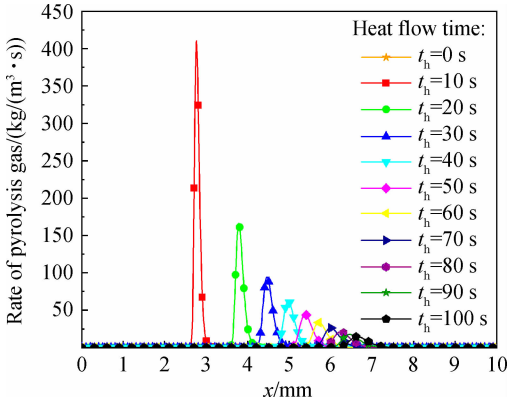


图 12 各时间点材料内部当地热解气体生成率分布
Fig. 12 Local generation rate of pyrolysis gas within the material at different times

5 结 论

本文针对芳纶/EPDM 绝热材料传热烧蚀过程,提出了一种绝热材料比热容、热导率等热物性参数随时间和温度变化的数学模型,采用中心差分法对变热物性传热烧蚀控制方程进行求解。在验证了计算模型的准确性之后,研究了在给定热流作用下芳纶/EPDM 绝热材料内部热解过程热响应参数的变化规律,并与常热物性计算结果进行了对比。研究结论如下:

- 1) 本文发展的变热物性模型计算结果与实验值吻合较好,而常热物性模型计算结果与实验值有一定差异,采用变热物性数学模型,对芳纶/EPDM 绝热材料热解过程热响应预测具有较高的准确性。
- 2) 热流作用初期,材料近上表面部分升温迅速,能量不断向内部扩散,但因为材料热解吸热、热解气体逸出携带能量和不断向外辐射能量导致扩散速率明显下降,材料内部温度推进速率随时间降低。
- 3) 在热流持续作用下,试样上表面在极短时间内就从原始状态经热解到炭化状态,炭化层厚度前期增加较快,而后减慢近似成线性增长,且由于能量耗散和炭化层热阻能力提升,材料 15 mm 以下部分仍处于原始材料状态。
- 4) 材料内部温度对热解反应速率的影响呈指数变化趋势,直接导致近上表面部分热解反应速率极快,而离上表面越远则越慢,且趋势较为明

显,当地热解气体生成率随距离下降极快。

参考文献:

[1] 丘哲明. 固体火箭发动机材料与工艺[M]. 北京:宇航出版社,1995.

[2] DONSKOY A A. Elastomeric heat-shielding materials for internal surfaces of missile engines[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 1996,31(1/2/3/4):215-236.

[3] GEORGE K, PANDA B P, MOHANTY S, et al. Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 8-21.

[4] BHUVANESWARI C M, SURESHKUMAR M S, KAKADE S D, et al. Ethylene-propylene diene rubber as a futuristic elastomer for insulation of solid rocket motors[J]. Defence Science Journal, 2006, 56(3): 309-320.

[5] 周源, 黄志勇, 王斌. 热解型绝热材料烧蚀过程数值仿真[J]. 四川兵工学报, 2015, 36(5): 141-143. ZHOU Yuan, HUANG Zhiyong, WANG Bin. Research on numerical simulation for ablation of pyrolytic insulator[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2015, 36(5): 141-143. (in Chinese)

[6] 李强, 杨飒, 李江, 等. EPDM 绝热材料耦合烧蚀模型[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(1): 114-117, 122. LI Qiang, YANG Sa, LI Jiang, et al. Coupled ablation model for EPDM insulator[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 35(1): 114-117, 122. (in Chinese)

[7] 李强, 冯茜, 李江, 等. 以基于孔隙结构特征的 EPDM 绝热材料热化学烧蚀模型[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(6): 680-683. LI Qiang, FENG Yin, LI Jiang, et al. Thermo-chemical ablation model of EPDM with porous structure characteristic [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2010, 33(6): 680-683. (in Chinese)

[8] 张杰, 孙冰. 基于热解动力学的绝热材料烧蚀研究[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(4): 454-458. ZHANG Jie, SUN Bing. Research on ablation of insulation material based on pyrolysis dynamics[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2010, 33(4): 454-458. (in Chinese)

[9] 刘骁, 国义军, 刘伟, 等. 碳化材料三维烧蚀热响应有限元计算研究[J]. 宇航学报, 2016, 37(9): 1150-1156. LIU Xiao, GUO Yijun, LIU Wei, et al. Numerical simulation research on three-dimensional ablative thermal response of charring ablators[J]. Journal of Astronautics, 2016, 37(9): 1150-1156. (in Chinese)

[10] XU Y H, HU X, YANG Y X, et al. Dynamic simulation of insulation material ablation process in solid propellant rocket motor[J]. Journal of Aerospace Engineering, 2014, 28(5): 04014118. 1-04014118. 21.

[11] NATALI M, PURI I, RALLINI M, et al. Ablation modeling of state of the art EPDM based elastomeric heat shield

ding materials for solid rocket motors[J]. Computational Materials Science, 2016, 111: 460-480.

[12] 王书贤. 绝热材料炭化层孔隙结构及烧蚀气体状态分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(4): 48-51.

WANG Shuxian. Porous structure and ablating gas flow state of insulator carbon layer[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015, 38(4): 48-51. (in Chinese)

[13] 王书贤, 李江, 蔡霞. 气相环境下 EPDM 绝热材料双区体烧蚀模型[J]. 推进技术, 2016, 37(2): 378-385.

WANG Shuxian, LI Jiang, CAI Xia. Bulk ablation model with double zones for EPDM in gas phase environment [J]. Journal of Propulsion Technology, 2016, 37(2): 378-385. (in Chinese)

[14] 杨飒, 何国强, 李江, 等. 炭化层疏松/致密结构的三元乙丙烧蚀模型[J]. 航空动力学报, 2012, 27(5): 1172-1178.

YANG Sa, HE Guoqiang, LI Jiang, et al. EPDM ablation model considering of porous/compact structure of charring layer[J]. Journal of Aerospace Power, 2012, 27(5): 1172-1178. (in Chinese)

[15] 徐义华, 胡春波, 李江, 等. 纤维和 SiO₂ 填料对 EPDM 绝热材料烧蚀性能影响的实验研究[J]. 西北工业大学学报, 2010, 28(4): 491-496.

XU Yihua, HU Chunbo, LI Jiang, et al. Improving performance of EPDM material against ablation through adding suitable fibre-SiO₂ filling[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2010, 28(4): 491-496. (in Chinese)

[16] LIU Y, YANG S, HE G, et al. An overall ablation model of ethylene-propylene-diene monomer based on porous characteristics in char layer[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2016, 8(2): 1-10.

[17] JIA X, LI G, SUI G, et al. Effects of pretreated polysulfonamide pulp on the ablation behavior of EPDM composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(3): 823-830.

[18] 武晓松, 陈军, 王栋. 固体火箭发动机原理[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2010.

[19] 武晓松, 陈军, 王栋, 等. 固体火箭发动机工作过程数值仿真[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.

[20] 陈军, 王栋, 封锋. 火箭发动机燃烧基础[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2015.

[21] CHEN Y K, MILOS F S. Two-dimensional implicit thermal response and ablation program for charring materials [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2012, 38(4): 473-481.

[22] 俞昌铭. 多孔材料传热传质及其数值分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.

[23] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论[M]. 北京: 科学出版社, 1995.

[24] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1998.

[25] 郑亚. 固体火箭发动机传热学[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2006.

(编辑: 王碧琚)