

硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料高温隔热性能研究

唐文龙, 田春蓉, 贾晓蓉, 陈贵胜

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要:目的 考察硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料的烧蚀性能、高温隔热性能,同时寻求一种有多重不同隔热材料的密闭体系在高温环境下含有化学热效应的热传导过程的数值解决方法。方法 将硅酸铝纤维/酚醛树脂层压复合材料用于密闭体系隔热,利用酚醛树脂高温热分解吸热的特性实现材料主动抗高温隔热的目的。用2 cm厚的硅酸铝纤维/酚醛树脂板材考察其烧蚀隔热性能。制备多层隔热材料的密闭体系进行火烧试验,火烧试验过程测试耐高温隔热材料背面温度以考察材料的隔热情况。对密闭体系包含化学热的多重隔热体系作出“等效热效应”的假设,建立体系的偏微分方程热传导模型,利用Matlab软件对模型进行数值求解,通过数值求解结果与试验测试温度的对比,验证计算结果的准确性。结果 2 cm厚的硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料在敞开体系经120 min单面烧蚀,其背面温度保持在140℃以下且无破坏痕迹;火烧试验中测得的无机耐高温隔热材料热分解吸热延长了其热穿透时间,密闭体系热传导模型数值解与试验结果最大偏差为37%。结论 硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料具有良好的耐烧蚀和高温隔热性,热等效假设在解决具有化学热效应的隔热体系的传热问题具有合理性和实用性。

关键词: 复合材料; 酚醛树脂; 隔热

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)03-0030-06

High-temperature Insulation Properties of $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ Fiber/Phenolic Resin Composite Material

TANG Wen-long, TIAN Chun-rong, JIA Xiao-rong, CHEN Gui-sheng

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: The heat-resistant and high-temperature insulation properties of $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ fiber/phenolic resin composite material were investigated, and meanwhile a numerical solution to the heat conduction process containing chemical heat effects of a hermetical system with multilayer different heat insulation materials in high-temperature environment was searched. $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ fiber/phenolic resin composite was prepared for heat insulation in the hermetical system, and the active high temperature resistant heat insulation goal of the material was achieved through the endotherm feature of the phenolic resin decomposing at high temperature. The heat insulation properties of the hermetical system with multilayer adiabatic materials were investigated through the fire test. Therein the hermetical system was fabricated with 20 mm thick $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ fiber/phenolic resin material, and the temperature on the back side of the high temperature resistant adiabatic material was tested during the fire test to investigate the heat insulation property of the material. On the assumption that the decomposing heat of the phenolic resin is equivalent to a heat resource in the multilayer adiabatic system containing chemical heat in hermetical system, the heat conduction mathematic model of the hermetical system was established. The Matlab Partial Differential Equation Solver was employed to solve the problem numerically. The numerical results were compared to the test temperature to verify the accuracy of the calculation results. After 120 min of sided ablation in open system, the back

收稿日期: 2015-09-11

作者简介: 唐文龙(1968—),男,重庆人,硕士,助理研究员,主要研究方向为含能材料及复合材料。

surface temperature of $Al_2(SiO_3)_3$ fiber/phenolic resin composite material with a thickness of 2 cm kept below $140\text{ }^\circ\text{C}$ and there was no sign of damage. As measured in the fire test, the endotherm feature of thermal decomposition of the inorganic high-temperature resistant adiabatic material extended the heat penetration time, and the maximum deviation of the numerical solution of the heat conduction model in hermetical system from the test result was 37%. $Al_2(SiO_3)_3$ fiber/phenolic resin composite material has good ablation resistance and high-temperature heat insulation property, and the heat equivalence hypothesis is reasonable and practical in solving the heat conduction problem in heat-insulating system with chemical heat effects.

KEY WORDS: composite; phenolic resin; heat insulation

木材具有质轻、隔热、环境友好等优点,但也具有易变形、易燃等缺点,在某些需要防水、防火的使用环境,木材的使用具有很大的局限性,采用传统的木箱或铁箱包装方式,已难以适应和满足危化品的储运和使用要求^[1-6]。开发一种复合材料使其具有木材之优点,又能克服其缺点的复合材料无疑是包装材料发展要求。以硅酸铝纤维/酚醛树脂复合体系层压复合板材制备高温隔热材料,将该材料用于密闭体系,在发生火灾事故的情况下,可以充分利用酚醛树脂高温热分解吸热的特性,实现材料抗高温隔热功能。笔者依次以碳钢为外壳材料、硅酸铝纤维/酚醛树脂复合体系层压复合板材为中间高温隔热层、聚氨酯泡沫为内层隔热材料构建火烧试验密闭体系,考察硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料高温隔热性能。对于过程有化学热效应的密闭体系火烧试验,其热传导过程的研究较少,但对于无化学热或相变热的材料的热传导数值分析或热传导方程研究则有较多文献。James Baker^[7]早在20世纪80年代即对多层复合材料的热传导方程进行了研究,但其研究是建立在稳态热流、材料无相变或化学变化的条件下。林强^[8]等针对复合材料夹心结构非线性热传导进行了研究,针对复合材料夹芯结构温度场分布的特点,提出一种用于复合材料夹芯结构热传导精细分析的有限单元模型。在考虑材料热传导参数随温度变化的情况下,基于这种有限单元模型建立的复合材料夹芯结构瞬态温度场分析有限元方程为非线性方程。纯粹研究热传导问题数值解方法的文献较多^[9-14],然而这些方法太过复杂,且其研究也是局限于体系无化学热的情况,而使用Ansys或Matlab软件来解决类似的热传导问题则变得简单直接,王逢翔^[15]等就利用Matlab软件对木材单板热压导热数学模型进行了研究,模型描述木材单板热压时温度的变化规律,并使用Matlab软件求得模型的可视化数值解。这些关于材料热传导数值方程或数值模型的研究,都是基于能量守恒机理模型,适用于较低温度、材料内无相变或化学反应的情况,而对于密闭体系在火烧状态下,在更高温度环境下材料内部有化学

变化的情况则更复杂,关于这种条件下材料的热传导模型研究尚未获得可考依据。文中所研究的复合材料在高温下其中的酚醛树脂热分解吸热,通过假设材料稳定等速热分解,将其假设为“内热源”从而作出等效热源处理方式,在此基础上建立多重隔热体系在高温环境下的热传导方程,结合试验的实际情况,利用Matlab软件对模型进行可视化数值求解,研究包含化学热的多重隔热材料在密闭体系的隔热情况,说明材料化学吸热对于高温隔热的具体贡献,期望对于解决类似问题具有一定参考作用。

1 实验

1.2 火烧试验

1.2.1 单体材料的烧蚀隔热试验

采用壁挂式酒精喷灯提供火源,火焰直接喷烧2 cm厚材料表面。采用红外测温仪测试出酒精喷灯尾焰温度在 $850\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,采用HE130X多路温度巡检仪测试材料背面温度随时间响应的情况。

1.2.2 密闭体系火烧试验

火烧试验所用密闭体系结构见图1,密闭体系外观尺寸为 $250\text{ mm}\times 250\text{ mm}\times 250\text{ mm}$,密闭体系外层为5 mm厚碳钢壳体,紧贴壳体的是20 mm厚硅酸铝纤维/酚醛树脂耐高温隔热材料,内层材料为20 mm厚聚

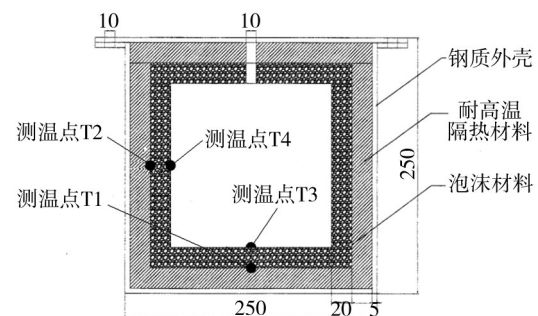


图1 火烧试验密闭体系

Fig.1 Schema of the fire-test box

聚氨酯泡沫材料,密闭体系内腔为空气。火焰条件及测试设备要求按照 GJB 7366—2011,火焰温度保持在 800 ℃,测试时间为 60 min。

测试系统采用 FLUKE2640A 数据采集器(含测试计算机)配 K 型热电偶组成温度测量系统,测量火焰温度及试验件温度。

2 密闭体系高温热传导数值模型建立及计算

2.1 密闭体系物理模型的设定

火烧试验密闭体系由外到内 4 种不同性能的材料依次定义为模块 M、模块 N、模块 P、模块 R,见图 2。对图 2 所示模型做如下设定。

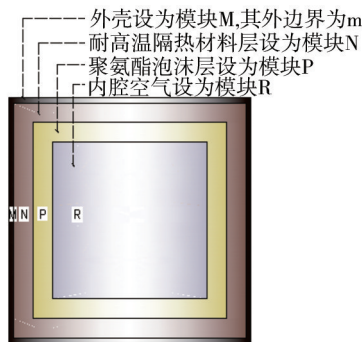


图2 火烧试验密闭体系结构及热传导物理模型

Fig.2 The structure and the heat conduction physical model of the fire-test box

1) 条件 1: 密闭体系在火焰场中,火焰场是均匀的,热流方向由外到内是单向的,系统外边界即边界 m 的温度与火焰温度场温度相等。

2) 条件 2: 假设各层材料之间无缝隙,即不存在对流传热。

3) 条件 3: 无机耐高温隔热材料是逐层稳定碳化,其碳化热设定为内热源 Q 。

2.2 数值模型建立

图 2 所示的物理模型的热传导方程即为其数值模

型,满足如下偏微分方程:

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - \nabla (\kappa \nabla \theta) = Q + H(\theta_{\text{ext}} - \theta) \quad (1)$$

式中: θ 为模块中材料的适时温度(℃); ρ 为各模块材料的表观密度(kg/m^3); c 为各模块材料的比热($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$); κ 为各模块材料的导热系数($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$); Q 为各模块的内热源(W/m^3); H 为对流传热系数($\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$); θ_{ext} 为环境温度(℃); t 为时间(s)。

2.3 数值模型求解

利用 Matlab 求解热传导偏微分方程,先确定模型的边界条件,系统只存在一个外边界,即边界 m。根据模型设定条件,火焰场是稳定、均匀的, m 为第 1 类边界条件,即定温条件(Dirichlet 条件) $r=700, h=1$ 。根据试验的实际情况,如表 1 所示输入方程(1)中各模块所需的参数实际值。

在完成模型求解前,对模块进行几何有限元分解,然后输入解方程的初始值 $\theta_0=29$ ℃,相对容差=0.01,绝对容差=0.001,以及求解自变量阈值(即时间),即可得到相应时刻各模块温度场分布。

3 结果验证及讨论

3.1 硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料烧蚀隔热性能

厚 2 cm 材料经过 120 min 火焰的直接烧蚀,其背面没出现明显变化,其正面受火焰的直接烧蚀。其中酚醛树脂分解,留下硅酸铝纤维。正面没直接受火的部分仅颜色变深,这是酚醛树脂在高温作用下碳化的结果,材料整体没出现被破坏的痕迹,见图 3。

随着材料的不断烧蚀,所测得的材料背面温度趋于接近,因为所留下的陶瓷纤维密度一样,烧蚀后留下的纤维绒成为有效的隔热层。随着烧蚀的进行,测试的背面温度略有下降,并稳定在 140 ℃ 以下,说明传入热量和背面传出的热量逐渐趋于平衡,见图 4。

材料的烧蚀隔热试验结果说明,硅酸铝纤维/酚醛

表 1 火烧试验模型参数

Tab.1 Modeling parameters of the fire test

模块编号	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$c/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$Q/(\text{W} \cdot \text{m}^{-3})$	$H/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$\theta_{\text{ext}}/^\circ\text{C}$
M	7860	460	46	0	0	800
N	670	1093	0.12	-172 213	0	29
P	350	1900	0.05	0	0	29
R	1.1881	1009	0.025	0	0	29

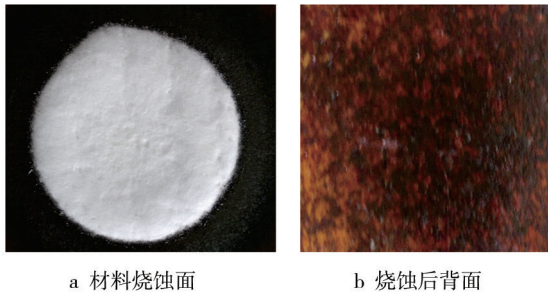


图3 2 cm厚材料单面烧蚀120 min后照片

Fig.3 Photo of the 2 cm thick composite after 120 min sided ablation

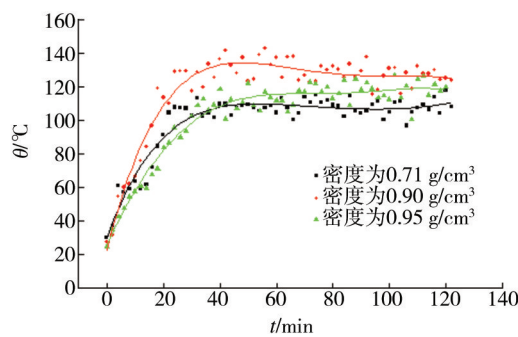


图4 烧蚀过程中材料背面温度测试曲线

Fig.4 Temperature curves of the back surface vs. time during the test of flame ablation

树脂复合材料适于高温隔热,对于在发生火灾事故的情况下,有较好的抗烧蚀隔热作用。

3.2 密闭体系火烧试验热传导分析

模型计算所得到密闭体系内的温度分布情况见图5,实际上是密闭体系在x-y界面上的温度分布。由于试验密闭体系为对称结构,其在x-z,y-z截面的温度分布等同,可见装箱温度分布呈由外向内逐渐降低的趋势。通过模型计算结果,可以给出计算域内任意时刻密闭体系内温度分布情况。

为更好地说明模型建立和计算结果的科学性,对不同时刻计算结果进行插值,得到密闭体系沿x轴的温度分布曲线,见图6。

由图6可见,在某个时刻前,沿x轴向密闭体系内出现温度分布小于初始温度的情况,这与实际情况是不相符的,产生这种计算结果与模型建立的假设条件相关。

模型成立的假设条件3设定模块N无机耐高温隔热材料是逐层稳定碳化,其碳化热设定为内热源,在此假设下Q为恒定值,此假设与系统在试验过程中的热效应有较大不同。材料在碳化过程是吸热的,Q小

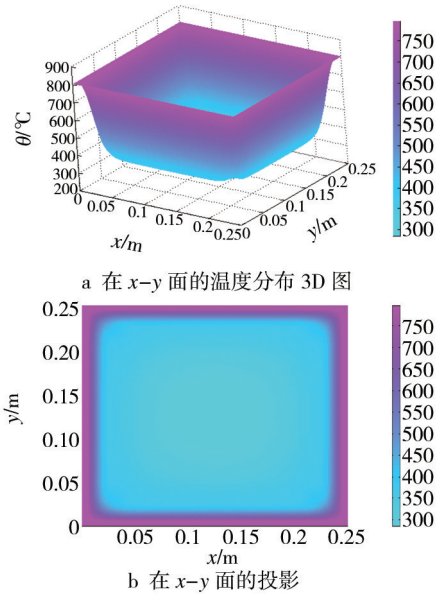


图5 在500 s时刻模型计算的密闭体系温度分布
Fig.5 Temperature field of the fire-test box at 500 s

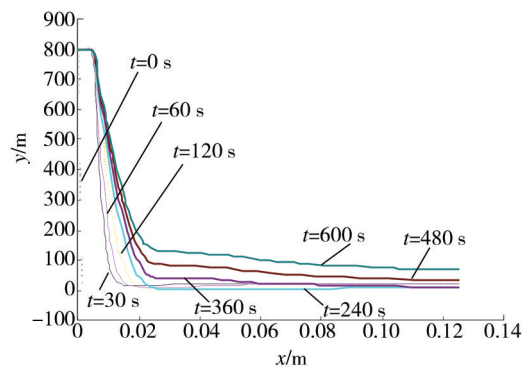


图6 模型计算得到的不同时刻温度沿x轴分布
Fig.6 Curves of temperature vs. x-position resulted from the modeling solutions at variable time

于0,在模型中Q是无方向性的,而实际情况是热量只能由高温处传向低温段,即沿x轴正向传递,热量传递是具有方向性的。假设与实际情况的不一致必定导致向低温段吸热,模型计算值会出现在加热过程中冷段降温的结果。

如图6可见,t=0 s时,系统处于初始状态,系统内各点温度与环境温度相同。这样假设的结果是,计算的温度分布曲线显示在热流穿过测试点之前,冷段的温度低于初始温度。那么只能系统地认为Q为对整个隔热系统的贡献,在所设定的热传导方程中,Q为定值且不能体现其方向性,对所考察的系统而言是“热等效”处理。在热流穿透边界测试点前,测试点及冷段应保持初始温度不变。随着时间的推移,

温度分布会与实际情况逐渐接近,得到等效温度分布。

对测试点的温度随时间的变化,可以通过对不同时刻温度分布插值得到,见图7。

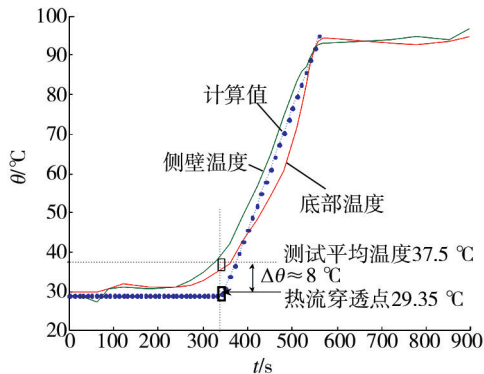


图7 测试点温度测量值与模型计算值的对比

Fig.7 Comparison of the measured temperature vs. model calculated temperature at test time points

材料热穿透点指热流穿透隔热材料,材料背面温度开始上升时刻,从开始加热时刻到热流穿透时刻的时间差即是材料在规定条件下的热流穿透时间。热流穿透时间在一定程度上表征了材料的隔热性能。由模型计算, $t=345$ s时, $x=0.25$ cm, $\theta=29.35$ °C,这时测试点温度刚好开始上升,则模型计算得到由外壳和复合材料的热穿透时间为345 s。

热流穿过无机耐高温隔热材料后,测试点温度开始上升,直到其温度达到内层聚氨酯泡沫材料软化温度。以后由于聚氨酯玻璃化转变等热效应使测试点温度出现“驻留区间”,所以无机耐高温隔热材料的有效保护时间为起始时刻到聚氨酯泡沫软化时刻为止。如图8所示,该时间段为560 s,而此时刻测试点温度为94.79 °C。说明模型的应用区间就是在高温隔热材料对内层泡沫材料的有效保护时间内,超出该时间区间,由于内层泡沫材料的化学热效应,模型不再适用。

由图7所示,模型的计算值与试验测试值基本吻合,在热穿透点以前,温度偏离值较大一些。可能的原因是试验所用模拟密闭体系料块衔接处没有进行密封处理,以致有热流直接“漏入”,使温度有缓升迹象。

在热流穿透点计算值与实测值偏差达到最大时,测得的侧壁温度与底部温度平均值为37.5 °C,与计算值相差约8 °C,则相对偏离值为21%。很显然这种偏离主要还是由于“密封”不严而导致“漏热”所致,如对密闭体系材料衔接处采取密封措施,必能消除“漏热”现象,使计算值与实测温度偏离值减小。

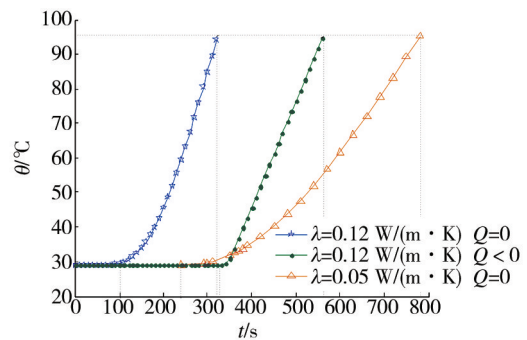


图8 不同性能材料隔热曲线模型计算值

Fig.8 Curves of temperature vs. time for materials with different thermal properties resulted from modeling solution

利用模型可以对材料的各种设定或假设情况的热传导进行计算,从而对材料隔热性能进行评估。从图8可见,对于硅酸铝纤维/酚醛树脂材料“不吸热”的情况,材料热穿透时间大大缩短,只有100 s,而所研制的无机耐高温隔热材料却达到345 s,有效地延滞了热流穿过隔热层的时间,相应地对材料的有效保护时间也明显延长,无机耐高温隔热材料的热流穿透时间甚至比导热系数为0.05 W/(m·K)的材料还长。模型计算结果说明,“主动吸热”的材料设计思想对于材料抗高温隔热起到了主要作用。

4 结语

硅酸铝纤维/酚醛树脂复合材料具有良好的烧蚀隔热性,在高温下其中的酚醛树脂热分解吸热,使材料在高温环境下的热穿透时间延长,有效地实现了材料的抗高温隔热作用。

在假设密闭体系内高温隔热层材料稳定等速热分解的前提下,将其分解热假设为“内热源”。在此基础上建立多重隔热体系在高温环境下的热传导方程,其数值解与试验值较为接近,说明“热等效”假设在解决具有化学热效应的隔热体系的热传导问题具有合理性和实用性。

参考文献:

- [1] 唐文龙,田春蓉,贾晓蓉,等.芳纶纤维布层间增强的硅酸铝/酚醛树脂层压复合材料力学性能研究[J].纤维复合材料,2014,12,32(4):32—36.
TANG Wen-long, TIAN Chun-rong, JIA Xiao-rong, et al. Mechanical Properties Investigation of Al_2SiO_5 Fiber/Phenolic Resin Laminating Composite Interbeddedly Reinforced by Aramid Fibre Cloth[J]. Fiber Composite, 2014, 12, 32 (4) : 32—36.

- [2] 姚恺, 吴雪艳, 高欣宝, 等. 弹药包装对保障能力的影响分析研究[J]. 包装工程, 2007, 28(3): 112—114.
YAO Kai, WU Xue-yan, GAO Xin-bao, et al. Analysis of the Influencing of Ammunition Package on Logistic Ability[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(3): 112—114.
- [3] 刘朝, 史光梅. 抗事故密闭体系结构中木材层的非傅里叶热传导[J]. 工业加热, 2006, 35(2): 16—19.
LIU Chao, SHI Guang-mei. Non-Fourier Heat Conduction in Wood Slab of Accident-resistant Packaging Container[J]. Industrial Heating, 2006, 35(2): 16—19.
- [4] 周本权, 李明海, 陈均, 等. 火灾环境下密封容器内木材热解试验研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 26(Z1): 139—141
ZHOU Ben-quan, LI Ming-hai, CHEN Jun, et al. Test Research on Wood pyrogenation in Sealed Container[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 26(Z1): 139—141.
- [5] 陈军文, 崔利海. 基于弹药能力发展的包装需求与对策分析[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 62—63.
CHEN Jun-wen, CUI Li-hai. Analysis of Packaging Demands and Countermeasures Based on Ammunition Capability Development[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 62—63.
- [6] 王保乾. 有效载荷抗事故密闭体系的环境和环境试验[J]. 环境技术, 1995(4): 7—12.
WANG Bao-qian. Environment and Environmental Tests of Accident-Resistant Container for Payload[J]. Environmental Technology, 1995(4): 7—12.
- [7] JAMES B, JARVIS, RAMARAO I. Heat Conduction in Layered Composite Materials[J]. Journal of Applied Physics, 1985, 3, 57(5): 1569—1573
- [8] 林强, 邱志平. 复合材料夹芯结构非线性热传导分析[J]. 复合材料学报, 2007, 24(6): 147—152.
LIN Qiang, QIU Zhi-ping. Nonlinear Heat Transfer of Sandwich Composite Structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(6): 147—152.
- [9] YANG C Y. Direct and Inverse Solutions of the Two-Dimensional Hyperbolic Heat Conduction Problems[J]. Applied Mathematical Modelling, 2009, 33(6): 2907—2918.
- [10] MOHSEN T, SEYFOLAH S. Analytical and Numerical Solutions of Hyperbolic Heat Conduction in Cylindrical Coordinates[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2011, 25(2): 240—253.
- [11] ALIFANOV O M, ARTIUKHIN E A, Rumiantsev S V. Extreme Methods for Solving Ill-Posed Problems With Applications to Inverse Heat Transfer Problems[M]. New York: Begell House Publishers, 1995.
- [12] JIANG F M, SOUSA A C M. Analytical Solution for Hyperbolic Heat Conduction in a Hollow Sphere[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2005, 19(4): 595—598.
- [13] COLIN BAILEY. Computer Modelling of the Corner Compartment Fire Test on the Large-scale Cardington Test Frame[J]. Journal of Constructional Steel Research, 1998, 48: 27—45.
- [14] SALEH A, AL-NIMR M. Variational Formulation of Hyperbolic Heat Conduction Problems Applying Laplace Transform Technique[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2008, 35(2): 204—214.
- [15] 王逢瑚, 李鹏, 陶毓博. 木材单板热压导热数学模型和可视化数值解的研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(1): 90—93.
WANG Feng-hu, LI Peng, TAO Yu-bo. Study on Mathematical Model and Visualized Numerical Solution of Heat Conduction for Hot-pressing Single-ply Wood[J]. Transactions of materials and Heat Treatment, 2005, 26(1): 90—93.

(上接第29页)

- GUO Yan-feng, WANG Hong-tao, FU Yun-gang et al. Research on Unitary Performance and Cost Evaluation System of Cushioned Package[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(11): 78—80.
- [13] 邢亚从. 基于 Ansys 的电路板组件的跌落仿真[J]. 科技信息, 2007(1): 76—77.
XING Ya-cong. Drop-impact Simulation of PCB Assembly[J]. Science Information, 2007(1): 76—77.
- [14] 祖景平, 薛澄岐. 手机跌落破坏仿真分析研究[J]. 中国制造业信息化, 2006, 5(11): 68—73.
ZU Jing-ping, XUE Cheng-qi. Research on Simulation Analysis of Cell Phone Drop[J]. Manufacture Information Engineering of China, 2006, 5(11): 68—73.
- [15] 孙德强, 孙玉瑾, 郑波波, 等. 六边形蜂窝芯异面类静态压缩力学行为的仿真分析[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 18—22.
SUN De-qiang, SUN Yu-jin, ZHENG Bo-bo. Simulation Analysis of the Out-of-plane Quasi-static Compression of Hexagonal Honeycomb Cores[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 18—22.