

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.023

复合材料线烧蚀率计算模型实验研究

周燕萍¹, 孟祥艳¹, 王雪蓉¹, 王康¹, 甄丽红², 王倩倩¹

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 山东省科技情报研究院, 济南 250101)

摘要:通过对碳纤维增强 S-157 酚醛树脂复合材料进行氧-乙炔烧蚀试验,得到了烧蚀试验中的重要表征参数即线烧蚀率,并利用多元线性回归方法,拟合得到线烧蚀率(D)与热流密度(q)和烧蚀时间(t)两个主要影响因素的数学模型,即 $D=0.612q^{0.0512}t^{0.0242}-1$ 。经检验,该回归模型适用性较好,预测精度较高,为复合材料线烧蚀率的评估建立了快速、有效、可靠的试验方法。

关键词:氧-乙炔烧蚀;多元回归;线烧蚀率;热流密度;烧蚀时间;数学模型

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0101-03

Experimental Research of Calculate Model on Linear Erosion Rate of Composite

Zhou Yanping¹, Meng Xiangyan¹, Wang Xuerong¹, Wang Kang¹, Zhen Lihong², Wang Qianqian¹

(1. Shandong Non-metallic Materials Institute, Jinan 250031, China;

2. Shandong Institute of Science and Technology Information, Jinan 250101, China)

Abstract: The important characteristic parameter, namely the linear erosion rate, was obtained by the research on S-157 PF / CF composite under oxyacetylene flame test conditions. By using multiple linear regression, the mathematic model between the linear erosion rate (D), the two major factors, namely the heat flux density (q) and ablation time (t) is as follows: $D=0.612q^{0.0512}t^{0.0242}-1$. Being verified, the regression model is very applicable and the forecast accuracy is good. So the erosion properties of PF / CF composite can be evaluated with this rapid, effective and accurate method in the oxyacetylene flame test.

Keywords: oxyacetylene flame; multiple regression; linear erosion rate; heat flux density; ablation time; mathematic model

复合材料具有优异的力学性能及耐高温、抗烧蚀等特点,在航空航天领域被广泛用作结构材料和耐热材料。目前,对树脂基耐热复合材料耐烧蚀性能的评价通常采用氧-乙炔烧蚀试验、等离子烧蚀试验、电弧风洞试验等方法,主要表征参数为样品的线烧蚀率和质量烧蚀率^[1]。在氧-乙炔烧蚀试验中,质量烧蚀率相对稳定,而线烧蚀率结果分散性大,甚至出现线烧蚀率是负值,即经过氧-乙炔火焰烧蚀后样品是膨胀的。有研究发现,对酚醛树脂(PF)基复合材料加热至 200~300℃时^[2],材料开始发生复杂的热解反应,内部有机物分解产生大量气体,压力增加,继而在内部压力和材料物理化学性质的综合作用下,膨胀变厚,即原始材料热解形成炭化层时厚度增加,表现为经过烧蚀样品反而增厚。材料热解膨胀大小受材料的物理化学性质、气动加热速率、外部压力、内部压力、温度梯度等状态的影响^[3]。如果在压力作用下,膨胀的炭化层发生屈曲而鼓泡、脱层和碎裂,在长时间烧蚀或是较高热流密度作用下,鼓泡或脱层易被燃气流冲走,这种情况下线烧蚀率为

正值,即烧蚀后样品是下凹的。

氧-乙炔烧蚀试验中,热流密度和烧蚀时间会直接影响材料的烧蚀率。笔者以碳纤维(CF)增强 S-157 PF 耐热复合材料为研究对象^[4],建立了线烧蚀率与热流密度和烧蚀时间的数学模型,提出了预测该类材料线烧蚀率的方法。

1 实验部分

1.1 原材料

CF: T700, 日本东丽公司。

PF: S-157, 山东非金属材料研究所。

1.2 仪器及设备

氧-乙炔烧蚀试验机: YS-IV 型, 陕西电器研究所;

电子天平: BS223S 型, 德国赛多利斯集团。

1.3 试样制备

将 PF 和 CF 按照 1/1 的质量比制成预浸料, 晾置一定时间, 经鼓风烘箱预烘后于平板硫化机上

联系人: 周燕萍, 副研究员, 主要从事材料性能表征技术与研究

收稿日期: 2015-10-22

模压成型,制得尺寸 $\Phi 30\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的圆柱状复合材料烧蚀试样。

1.4 性能测试

烧蚀试验参照 GJB 323A-96,火焰烧蚀角度为 90° ,火焰喷嘴直径为 2 mm 。试样初始表面到火焰喷嘴距离设置为 10 mm 。选取 5 个热流密度和 5 个烧蚀时间,对 PF/CF 复合材料试样进行试验。用千分尺测量试样烧蚀前后的厚度,按式 (1)^[5] 计算各试样的线烧蚀率。

$$D = \frac{\Delta d}{t} = \frac{d_1 - d_2}{t} \quad (1)$$

式中: D ——线烧蚀率, mm/s ;

d_1 ——试样原始厚度, mm ;

d_2 ——试样烧蚀后的厚度, mm ;

t ——烧蚀时间, s 。

2 结果与讨论

表 1 示出不同热流密度 (q) 和烧蚀时间下 (t) PF/CF 复合材料的线烧蚀率 (D) 数据。

表 1 PF/CF 复合材料的线烧蚀率数据

试样 编号	$q/$ ($\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$)	$t/$ (s)	$D/$ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	试样 编号	$q/$ ($\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$)	$t/$ (s)	$D/$ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	1.54	8	-0.0651	14	1.83	25	-0.0210
2	1.54	15	-0.0433	15	1.83	30	-0.0124
3	1.54	20	-0.0351	16	4.21	8	-0.0274
4	1.54	25	-0.0298	17	4.21	15	-0.0093
5	1.54	30	-0.0300	18	4.21	20	-0.0087
6	1.64	8	-0.0640	19	4.21	24	-0.0044
7	1.64	15	-0.0514	20	4.21	30	-0.0037
8	1.64	20	-0.0473	21	4.26	8	0.0121
9	1.64	25	-0.0420	22	4.26	15	0.0162
10	1.64	30	-0.0350	23	4.26	20	0.0260
11	1.83	8	-0.0600	24	4.26	24	0.0362
12	1.83	15	-0.0476	25	4.26	28	0.0192
13	1.83	20	-0.0276				

试验所得线烧蚀率数据多为负数,代表试样是膨胀的。根据文献 [6],结合热流密度和烧蚀时间分别对线烧蚀率所作的图形分析,PF/CF 复合材料的线烧蚀率与热流密度和烧蚀时间可能符合指数关系。由于测得的线烧蚀率是负数,为便于分析建立模型,将所有的线烧蚀率数值加上 1,进行数据统计处理,经检验仍旧符合上述规律。即因变量 $(1+D)$ 与两个自变量 q 和 t 符合式 (2) 的科布-道格拉斯型函数^[7],即

$$1+D=Aq^b t^c \quad (2)$$

式 (2) 是一非线性化模型,将其两边取自然对数转化为线性化模型,即

$$\ln(1+D)=\ln A+b \ln q+c \ln t \quad (3)$$

式 (3) 中有三个未知数 A, b, c ,一个因变量,两个自变量和,因此考虑利用多元线性回归法求出 PF/CF 复合材料的线烧蚀率表征关系式。

用 Shapiro-Wilk 法对 $\ln(1+D)$ 进行正态分布检验,结果在显著性水平 $\alpha=0.05$ 时,样本服从正态分布,符合多元线性回归的要求。应用统计分析工具将被解释变量 $\ln(1+D)$,解释变量 $\ln q$ 和 $\ln t$ 的 25 个状态下的数据进行多元线性回归分析^[8],得到最优回归方程 (4):

$$\ln(1+D)=0.4914+0.0512 \ln q+0.0242 \ln t \quad (4)$$

将线性方程转化为指数方程 (5):

$$D=0.612q^{0.0512}t^{0.0242}-1 \quad (5)$$

回归方程 (4) 的检验结果见表 2。

表 2 线烧蚀率回归方程式的检验结果

项目	T 检验值			相关 系数	复决定 系数 R^2	F 检 验值
	系数 A	系数 b	系数 c			
计算值	10.32	9.00	4.23	0.903	0.816	48.8
临界值 ($\alpha=0.05$)	2.07	2.07	2.07	0.479		3.44
临界值 ($\alpha=0.01$)	2.82	2.82	2.82	0.574		5.72

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 和 $\alpha=0.01$ 下,对回归模型单个回归系数的显著性进行 T 检验,证明是显著的;对求得的回归模型的总体显著性进行 F 检验,也都非常显著,因此说明线烧蚀率与热流密度、烧蚀时间之间的线性关系回归效果显著,模型总体上适用。

由表 2 可知,回归方程 (4) 的相关系数为 0.903,说明该方程是线性相关的。对回归模型的拟合优度检验,一般认为复决定系数 $R^2 > 0.8$,模型对样本数据拟合程度较高,回归方程质量较好,而回归方程 (4) 的 $R^2 = 0.816$,说明回归模型拟合优度较好。

另外,回归方程 (5) 中热流密度 q 和烧蚀时间 t 的指数值说明热流密度 q 对线烧蚀率的影响显著程度要大于烧蚀时间 t 。同样将热流密度 q 和烧蚀时间 t 对线烧蚀率作双因素非重复试验的方差分析,得到同样的结论。

从回归方程 (5) 可知,随热流密度的增大或是随烧蚀时间的延长,线烧蚀率增大趋于缓慢。

对回归方程 (5) 的预测精度进行评价,以预测线烧蚀率 D_i 与实验所得线烧蚀率 D_a 作差值,即 $\Delta D = D_i - D_a$,则误差 $E = |\Delta D|/(1 + D_a)$ 。

改变 PF/CF 复合材料线烧蚀率测试过程的热流密度和烧蚀时间,得到一系列试验值,并将各条件下的热流密度和烧蚀时间数值代入回归模型 (5),得到对应的计算值,计算各组数据的误差 E ,如表 3 所

示。

表3 线烧蚀率计算结果和试验结果的比较

试验条件	试验结果 / (mm · s ⁻¹)	计算结果 / (mm · s ⁻¹)	误差 / %
$q=1\ 548.9\ \text{kW/m}^2, t=30\ \text{s}$	-0.035	-0.032	0.31
$q=1\ 551.5\ \text{kW/m}^2, t=20\ \text{s}$	-0.042	-0.042	0
$q=1\ 829.3\ \text{kW/m}^2, t=10\ \text{s}$	-0.050	-0.049	0.10
$q=4\ 147.5\ \text{kW/m}^2, t=10\ \text{s}$	-0.007	-0.009	0.20
$q=4\ 151.8\ \text{kW/m}^2, t=20\ \text{s}$	0.011	0.008	0.30
$q=4\ 145.6\ \text{kW/m}^2, t=30\ \text{s}$	0.015	0.018	0.30
$q=4\ 243.6\ \text{kW/m}^2, t=30\ \text{s}$	0.029	0.019	0.97
$q=4\ 259.4\ \text{kW/m}^2, t=10\ \text{s}$	-0.057	-0.057	0

由此计算回归方程(5)的平均误差为0.27%,一般认为回归模型的实验值和计算值的平均误差小于10%,模型预测精度较高,即模型和观察值之间的差距较低^[7],接近程度较高。由此可见,回归方程(5)的预测精度较好,是适用的。

3 结论

(1) 通过对影响PF/CF复合材料线烧蚀率试验结果的热流密度和烧蚀时间的研究,应用材料计算学,得到计算线烧蚀率的回归方程。经检验该回归模型适用性较好,适用于PF/CF复合材料在热流密度范围为1 540~4 260 kW/m²,烧蚀时间8~30 s的氧-乙炔烧蚀试验中线烧蚀率结果的计算。

(2) 线烧蚀率结果的实测值和回归模型的预测值吻合较好。应用该关系式计算PF/CF复合材料一定条件下的线烧蚀率,不但可以快速、有效评价PF/CF复合材料的烧蚀性能,而且节约了成本,提高了效率。

参考文献

- [1] 闫连生,傅立坤,刘晓红. 树脂基隔热材料烧蚀性能表征的探讨[J]. 固体火箭技术,2003,26(2):53-56.
- Yan Liansheng, Fu Likun, Liu Xiaohong. Erosion characterization of resin-matrix ablation materials[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2003,26 (2):53-56.

- [2] 袁海根,曾金芳,杨杰,等. 防热抗烧蚀复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2006,4(1):21-25.
- Yuan Haigen, Zeng Jinfang, Yang Jie, et al. Research progress of heat-proof and ablative composite[J]. Chemical Propellant with High Polymer Material,2006,4(1):21-25.
- [3] 易法军,梁军,孟松鹤. 防热复合材料的烧蚀机理与模型研究[J]. 固体火箭技术,2004(4):48-54.
- Yi Fajun, Liang Jun, Meng Songhe. Research on ablative mechanism and model of heat-proof composite[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2004(4):48-54.
- [4] 齐凤杰,李锦文,魏华震,等. 新型酚醛树脂基耐烧蚀复合材料的性能研究[J]. 纤维复合材料,2008,9(3):50-52.
- Qi Fengjie, Li Jinwen, Wei Huazhen, et al. Research on properties of new-type phenolic resin matrix ablative composites[J]. Fiber Composite,2008,9(3):50-52.
- [5] GJB 323A-1996. 烧蚀材料烧蚀试验方法[S]. 北京:国防科工委军标出版社,1996.
- GJB 323A-1996. Method of experiment on ablative materials[S]. Beijing:State Commission of Science and Technology for National Defense Industry Press,1996.
- [6] 尹健,张红波,熊翔,等. 烧蚀条件对混合基体C/C复合材料烧蚀性能的影响[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(1):26-29.
- Yin Jian, Zhang Hongbo, Xiong Xiang, et al. Influences on ablative conditions of mixed matrix C/C composite's properties[J]. Journal of Materials Science and Engineering,2007,25 (1):26-29.
- [7] 张志成. 高超声速气动热和热防护[M]. 北京:国防工业出版社,2003.
- Zhang Zhicheng. Hypersonic aerodynamic heat and thermal protection[M]. Beijing:National Defense Industry Press,2003.
- [8] 赵选民,徐伟,师义民,等. 数理统计[M]. 北京:科学出版社,2002.
- Zhao Xuanmin, Xu Wei, Shi Yimin, et al. Mathematical statistics[M]. Beijing:Science Press,2002.

中国石化再添新型聚乙烯技术

中国石化工程建设有限公司与天津石化、浙江大学、燕山石化、上海化工研究院联合攻关的中国石化“十条龙”科技攻关项目——“气液法流化床聚乙烯工艺成套技术开发”近日通过鉴定。这不仅标志着中国石化又拥有一项新型聚乙烯技术,而且有助于推动我国聚乙烯行业从过程工程向产品工程转变。

该项目采用中国石化集团自主研发的新型钛系高活性聚乙烯催化剂和双活性中心钛钒复合催化剂,开发了多温区流化床反应器、旋流型气液分离器和冷凝液注入喷嘴等专有

设备,完成小试研究、冷模实验、CFD模拟和工业试验,形成具有完全自主知识产权的气液法流化床聚乙烯工艺成套技术。

该成套技术不仅可应用于现有众多气相法聚乙烯装置的技术改造和提升,而且具有流程合理、工艺先进等优点。

该技术采用单一流化床聚合反应器就能生产多种聚乙烯新产品,在POF膜、拉伸套罩膜、拉伸缠绕膜等领域填补了国内空白。

截至目前,该技术已申请37件国内外发明专利,获得国内专利授权14件、国外专利授权8件。(石油商报)