

泡沫碳/相变材料复合体研究进展

白天¹ 余立琼² 龚静³ 冯志海²

(1 海军驻北京地区特种导弹专业军事代表室,北京 100076)

(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,北京 100076)

(3 中国运载火箭研究院,北京 100076)

文 摘 介绍了高导热泡沫碳/相变材料复合体应用于热管理系统的研究进展。主要阐述了泡沫碳/石蜡复合相变热管理系统、泡沫碳/硝酸锂相变复合材料、基于泡沫碳/相变复合材料一体化蒸发腔——热能贮存(VCTES)系统的热管理系统应用研究进展,并对泡沫碳/相变复合材料的应用进行了介绍。

关键词 泡沫碳,相变材料,热管理系统,石蜡,硝酸锂

Development of Composites of Carbon Foam/Phase Change Materials

Bai Tian¹ Yu Liqiong² Gong Jing³ Feng Zhihai²

(1 Navy Stationed in Beijing Area of Special Professional Military Representative of the Missile Room, Beijing 100076)

(2 Science and Technology on Advance Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(3 Headquarters of China Academy of Launching Vehicle Technology, Beijing 100076)

Abstract Recent development of the composites of carbon foam/phase change material used in thermal management system (TMS) are described. There are kinds of materials including the TMS with carbon foam/paraffin composite, TMS with carbon foam/lithium nitrate composite and integrated vapor chamber-thermal energy storage(VCTES) system. The applications of the composites of carbon foam/phase change material were introduced.

Key words Carbon foam, Phase change, Thermal management system, Paraffin, Lithium nitrate

0 前言

导热材料在空天飞行器中具有广泛的用途,例如飞行器的引擎换热器;高性能仪表舱中致密电子元器件、指示灯的散热器件(散热片、散热槽等);卫星天基雷达大平面相阵天线、各种飞行器的太阳能镜片等的热控制、热转移系统等。随着航空航天事业的不断发展,各种类型的空天飞行器对系统热控制过程的要求越来越高,系统内的热控制、热平衡能力对各类飞行器的性能具有决定性的影响^[1-2]。热控制过程的主要目标是开发具有高热导率、低密度和低线胀系数的导热材料。

在1993年举行的第21届国际炭素双年度会议上,美国空军Wright实验室的Hager等结合自己的一些前期研究工作通过模型分析预测了韧带式网架结构石墨泡沫的存在。1997年,美国橡树岭国家实验室(ORNL)的碳材料研究人员James W. Klett以合成

中间相沥青为原料,经高温高压发泡成型、炭化和石墨化制备出了轻质、高导热性能的沥青基泡沫碳。该材料是由连续网状石墨化带状结构所形成的,其结构性能和导热性能具有各向同性的特点,比传统的碳纤维增强复合材料和蜂窝铝具有更优异的导热性能。泡沫碳材料的密度可以控制在 $0.15 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$;石墨化泡沫碳的韧带热导率在 $1500 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以上,体相热导率大于 $100 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、最高可以达到 $200 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$;其比热导率(W/ρ)是Cu的5倍左右,Al的4倍左右,线胀系数小于 $2 \times 10^{-6} / \text{K}^{[3-5]}$ 。

利用沥青基泡沫碳的轻质、高孔隙率、高导热性能、一定结构强度、易于与其他材料复合和低线胀系数等性能,针对卫星天基雷达大平面相阵天线和对武器系统高功率设备瞬时操作的热管理应用需求,美国空军Wright-Patterson基地对泡沫碳/石蜡相变复合材料和基于泡沫碳/相变复合材料的VCTES系统进

行了系统的理论研究、模拟和样机演示,同时美国 NASA 喷气动力实验室也对泡沫碳/硝酸锂相变复合材料进行了研究。应用过程中,利用热能贮存系统使系统产生的废热在有效散去前贮存在相变材料内,进而可以针对平均热负荷,而非峰值热负荷设计一个散热系统,这样,最终的热管理系统将较为轻便和紧凑。美国空军研究了泡沫碳材料与高热容量相变材料(PCM)复合用于卫星天基雷达大平面相阵天线的被动式热控制,可以使卫星在近地轨道上运行时由于昼夜交替以及雷达电子装置的开、关过程中引起的温度变化得到很好的控制,提供接近等温的运行环境,并可以减小天线面密度的设计,显著降低天线结构质量^[2]。高功率设备瞬时操作应用相变材料的目的就是尽可能快地利用相变材料的熔化贮存热能。该泡沫碳/相变材料设计工艺的效率可以通过输入热通量过程中轴向温度—时间的变化曲线来评估。美国军方认为该材料在空天飞行器热控制系统中的应用将会对航空航天领域产生巨大的影响。

1 泡沫碳/石蜡复合相变热管理系统

天基雷达大平面相控阵天线在日食(天线背向太阳)期间太冷不能操作,传统的热控方法(如热管机械百叶散热片和被动加热器)趋向增加总体电力需求。减小天线面密度的设计又使天线丧失了通过热交换的形式储存和提取天线结构内热能以在日食过程中使用的能力。新的热控方法在低的面密度的前提下,保持了几乎等温的天线温度,进而获得高的效率和解决天基雷达关键问题的方法。这种设计利用相变材料,探索将熔化和固化的大量潜热进行有效的能量储存,这种相变材料整体被包含在开孔泡沫碳材料中,泡沫碳起到增强热传递的功能。该方法以相变材料为储能介质,解决了相变材料本质上的低热导性。在美国空军的支持下,空军技术学院进行了相关技术的研究与开发工作^[6-7]。

固/液相变材料主要有石蜡、水合盐、硬脂酸、无机盐等。与某些无机盐类相比,石蜡的相变潜热大、相变温度范围广。虽然石蜡有液相生成,需用容器封装,但作为一种相变材料它具有很多优点,如相变潜热高、几乎没有过冷现象、熔化时蒸气压力低、不易发生化学反应且化学稳定性较好、在多次吸放热后相变温度和潜热变化很小、自成核、没有相分离和腐蚀性,价格较低,与无机盐相当,被广泛应用于储能领域。

采用熔点为 54℃、熔化热 146 kJ/kg 的商业石蜡为相变材料,泡沫碳分别采用美国橡树岭国家实验室和 Wright 空军实验室的泡沫碳样品(后者密度较低、孔径较大),采用 K-800 UNI 碳/碳复合体作为上下面板,采用真空—热熔浸渍技术进行浸渍。研究表明宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 5 期

泡沫碳/石蜡相变复合材料的热能贮存效果明显优于采用泡沫铝作为填充材料的复合材料体系。

泡沫碳/石蜡复合体作为热管理系统的一部分应用于机载激光武器系统固态激光器的相关设计研究已经展开。鉴于固态激光构造对热致机械作用尤其敏感,迫切需求适用于各种相关武器系统应用的高能激光动力平台的热管理技术,美国空军 Wright-Patterson 基地设计了一个闭路循环冷却热管理系统(图 1),将泡沫碳/石蜡复合体成功应用于机载激光武器系统固态激光器的热管理系统。激光器工作时的瞬间高温热负荷首先转移到泡沫碳/石蜡复合体,再通过换热器进一步换热。无论激光系统是否运行,换热器连续操作,换热器针对平均热负荷设计,显著减小了系统的尺寸,降低了系统的复杂性。采用泡沫碳/石蜡复合体作为热管理系统的一部分发挥热能贮存作用,仅在最热的时候才发挥作用,以保持整个激光器系统的最佳性能。

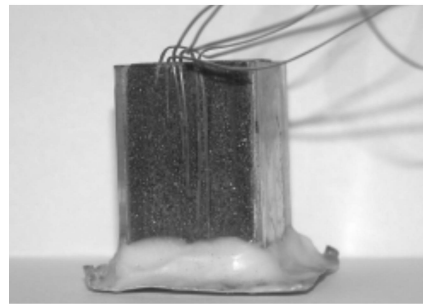


图 1 沥青基泡沫碳/石蜡相变热管理样机

Fig. 1 Sample of carbon foam-paraffin composite

2 泡沫碳/硝酸锂相变复合材料

2007 年,美国 NASA 喷气动力实验室采用高导热沥青基泡沫碳作为填充物,硝酸锂作为相变材料,进行了应用于飞行器热控的热能贮存单元的改进研究(图 2)^[3-5]。三水硝酸锂具有很突出的性质,密度在 1.5 g/cm³ 左右,熔化热 296 kJ/kg,熔点 30℃,液态和固态都具有高比热容,不与 Al 发生反应,处置简单,其热能贮存容量比石蜡高,并且不需要低温环境对融化材料进行冷冻^[8-11]。

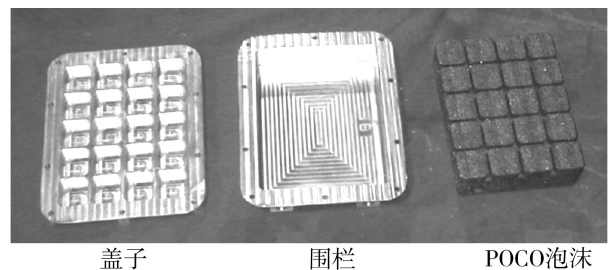


图 2 沥青基泡沫碳/硝酸锂热管理系统样机

Fig. 2 Thermal storage unit of carbon foam-LiNO₃

喷气动力实验室设计了热能贮存设备的样机,加强的盖子用来获得针对电子设备稳定的安装表面。

薄的背板发挥隔膜的作用,以降低相变过程中的压力变化,低密度的 Pocofoam™ 泡沫碳作为填充材料, $\text{LiNO}_3-3\text{H}_2\text{O}$ 作为相变材料,在其中添加 0.3% 的表面活性剂,以浸润泡沫碳。研究表明,样机模块的能量贮存容量为 40 kJ/kg,整个模块具有优异的导热性能,即使是在高的功率水平下,模块依然可以保持很小的温度梯度。

3 基于泡沫碳/相变复合材料的 VCTES 系统

美国空军 Wright-Patterson 基地针对低热循环负荷、高热通量电子热沉积器进行了系统研究,设计了一种一体化蒸发腔——热能贮存(VCTES)系统(图3)。该新型热沉积器内部装填相变材料,借鉴了蒸发腔特征,采用石墨泡沫实现热能迅速贮存。与采用热管进行热吸收不同,蒸发腔发挥了使被冷却设备表面温度更均匀分布的扩热器的作用^[2],相对于纯 Cu,该蒸发腔使系统热导率大幅度提升。这一特征与设计热能贮存设备耦合,使该整体系统可以应用于多种热管理应用,能够保证相变材料短期贮存的高热通量在热源关闭情况下仍然以平均水平散热。该 VCTES 系统的设计融入了所有针对温和到高热通量范围的快速热吸收、轻质、结构紧凑、可靠等优良特质。

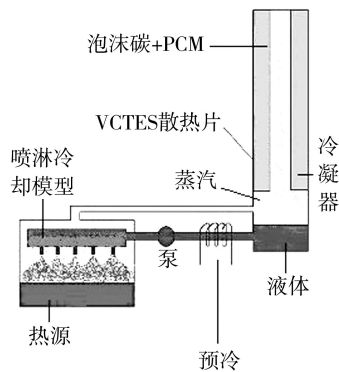


图3 VCTES 系统

Fig. 3 VCTES system

研究表明采用泡沫碳/相变体系的热传导是有效和成功的。在热能贮存柱内使用泡沫碳材料使热能贮存系统的热导率从 0.2 增加到 $135 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [对于高密度的 Poco 泡沫,增加到 $245 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$];热能贮存系统的面积增大,可以实现快速热吸附和散热,每个柱的热通量低,降低了温度梯度。

模型分析表明,采用该整体热管理系统可能获得:(1)高的热能贮存能力(7 MJ),结构紧凑(0.072 m^3 , 57.5 kg);(2)蒸发器和冷凝器之间的温差低(7°C);(3)快速散热能力;(4)环境安全操作;(5)热通量容量高(在 100 cm^2 的面积上 $500 \text{ W}/\text{cm}^2$);(6)能量贮存密度高($97 \text{ MJ}/\text{m}^3$, $0.122 \text{ MJ}/\text{kg}$);(7)蒸发腔自主运行,静默操作。

4 泡沫碳/相变复合材料的应用

4.1 相变制冷反射镜

反射镜是高能激光武器、大型太空望远镜、预警卫星、探测卫星、侦察卫星、气象卫星、激光通信系统、真空紫外线望远镜等光学系统的重要组成部分,其工作性能对系统输出功率和光束质量起着至关重要的作用。尽管现有的反射镜采用了高反射率的镀膜,由于受腔内强激光的直接辐照,其吸收的能量将引起反射镜的局部温升,形成非均匀的温度梯度,产生热畸变,从而影响光束质量。如果高功率激光系统要求强激光的输出功率高、作用时间长,此时激光器反射镜承受极高的激光功率和能量,反射镜的热承受能力和系统光束质量将面临考验,因此减小反射镜的温升和热畸变成为高功率激光系统研制的一项关键技术^[12-13]。

相变致冷反射镜技术是目前国内外主要采取的有效方法之一,在基底背面打蜂窝状的孔或放射性沟槽,并在其中填注相变储能物质来吸收从镜面传导的热量,达到减小镜面温升、降低镜面热变形的目的。采用轻质高导热泡沫碳/相变复合材料预期能够快速有效吸收反射镜传热,降低反射镜表面的温度,有效降低镜面热变形,同时保持装备的轻量化。这将是解决现阶段连续波高能激光器光腔反射镜热畸变的有效手段,满足强激光系统高功率输出和长时间工作的要求。研究相变致冷技术对控制反射镜的温升、减小热畸变以及提高光束质量有重要意义。

4.2 高能量密度电子器件散热器

导弹、卫星等各类航天器中都需要精确的电子设备控制系统,以实现自动化及对空天武器的精确控制和制导。这些电子设备需要在特定的温度条件下工作才能满足使用的要求。并且,随微电子技术和制导技术的发展,电子设备集成程度越来越高,能量密度越来越大,产生的热量越来越多,为确保设备稳定工作,需要对其进行有效的热管理。

目前空天武器系统的 CMOS 类型微处理器的能量密度达到 $50 \text{ W}/\text{cm}^2$,然而随着科技的进步,高性能计算机芯片的能量密度将可能达到 $200 \text{ W}/\text{cm}^2$ 。鉴于高温石墨化的沥青基泡沫碳高热导率和低密度特点,经过高温石墨化的沥青基泡沫碳的比热导率比铜基和铝基材料分别高出 4 倍和 3 倍,采用轻质高导热泡沫碳/相变复合材料作为散热器基材的温控系统,将可以提高电子设备的稳定性,同时降低载荷,甚至推动更高能量密度的微电子元件在空天武器系统上的应用^[14-15]。美国 NASA 和空军已在开发基于泡沫碳/相变复合材料的机载及星载电子设备的温控系统,空间堆、空间相控阵雷达天线的温控系统等。研究表明,采用了泡沫碳/相变复合材料的温控系统可

以对能量密度达 150 W/cm² 的芯片进行有效热管理。

5 结语

高导热泡沫碳对于改进航空航天热管理系统而言是一种性能优异的新材料。高热导率、低密度和高孔隙率的特性使泡沫碳对于保持良好热性能的同时保持潜在显著减重的应用背景是一种理想的材料。其高孔隙率使得相变材料可以填充进其孔隙内,得到一种热能贮存系统,这种热能贮存系统适用于短任务周期、高功率和热负荷周期震荡的应用背景。研究表明,采用了泡沫碳/相变材料热贮存系统的热管理系统的结构质量和体积都可以降低 20% 左右,同时热管理效率提高 10% 以上。

参考文献

[1] Wierschke K W, Franke M E, Watts R, et al. Heat dissipation with pitch-based carbon foams and phase-change materials [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2006, 20 (4): 865-869

[2] Fedden A D. Graphitized carbon foam with phase change material [D]. MS Thesis, Wright-Patterson AFB, Graduate School of Engineering, Air Force Institute of Technology, AFIT/GA/ENY/06-M02, 2006

[3] 余立琼, 李凯, 刘荣军. 强度增强泡沫炭的制备、结构与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2011(4):834-838

[4] 李凯, 栾志强. 沥青基炭泡沫[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(1): 79-80

[5] 李凯, 栾志强, 叶平伟, 等. 新型轻质碳基泡沫材料研制[J]. *材料工程*, 2008(21): 309-312

[6] Quinn Leland H R J, Du J H, Chow L C. Characterization of paraffin-graphite foam and paraffin-aluminum foam thermal energy storage systems [C]//9th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference 5-8 June 2006, San Francisco, California, AIAA 2006-3132

[7] Wirtz R, Narla V, Zhao T W. Non-metallic and structurally efficient thermal energy storage composites for avionics temperature control, part I: thermal characterization [C]//42nd

AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 5 - 8 January 2004, Reno, Nevada, AIAA 2004-0343

[8] Wirtz R, Fuchs A, Narla V, et al. A multi-functional graphite/epoxy-based thermal energy storage composite for temperature control of sensors and electronics [C]//41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 6-9 January 2003, Reno, Nevada, AIAA 2003-0513

[9] Zhao T W, Jiang Y Y, Narla V, et al. Non-metallic and structurally efficient thermal energy storage composites for avionics temperature control, part II: Thermal Characterization [C]//42nd Aerospace Sciences Meeting & Exhibit 5 - 8 January 2004, Reno, Nevada, AIAA 2004-0344

[10] Shanmugasundaram V, Ramalingam M L. Thermal management system with energy storage for an airborne laser power system application [C]//5th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC) 25 - 27 June 2007, St. Louis, Missouri, AIAA 2007-4817

[11] Cao Y D, Rengasamy P. A liquid cooler module with carbon foam for electronics cooling applications [C]//42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Washington D. C. 2004, AIAA 1216-1223

[12] Sun Feng, Yu Wenfeng, Cheng Zuhai. Experimental study of thermal deformation of honeycombed PCM cooled mirror in resonator [J]. *La-sers in Engineering*, 2002, 12(4): 271-280

[13] Apollonov V V, Bystrov P I, Brovalskii Y A, et al. Feasibility of using liquid-metal heat carriers to cool power optics components made of porous structures [J]. *Sov. J Quantum Electron*, 1981, 11(6): 796-798

[14] Silverman E. Multifunctional carbon foam development for spacecraft applications [J]. *SAMPE Journal*, 2005, 41(3): 19-23

[15] Coursey J S, Kim J, Boudreaux P J. Performance of graphite foam evaporator for use in thermal management [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2005, 127(2): 127-134

(编辑 李洪泉)

航天材料及工艺研究所两个项目获国家自然科学基金资助

航天材料及工艺研究所李同起申请的项目“相变储能用高导热骨架碳材料结构调控研究”和张继华申请的项目“基于网络协同作用的低温耐油氢化丁腈橡胶设计、制备及苛刻环境的演化机理研究”获得 2011 年度国家自然科学基金委员会的资助。