

隔热-相变复合热防护构件热防护能力研究

李俊峰¹ 陈红波² 孙理理¹ 王萌¹ 罗正平¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

文 摘 以隔热瓦、氯化锂相变复合材料、硝酸锂定形相变复合材料和季戊四醇定形相变复合材料为原料制备了隔热-相变复合热防护构件及其纯隔热对比样,采用快速升温单侧加热装置测试了其在1200℃下的长时热防护性能。结果表明,相同加热时间7650s,复合热防护构件及纯隔热对比样的背温分别为222.3、644.0℃,复合热防护构件的隔热能力更强。在相近背温条件下,复合热防护构件背温199.5℃时,其控温时间为6780s,而纯隔热对比样背温199.7℃时,其控温时间为3135s,复合热防护构件的控温时间更长。

关键词 隔热,相变材料,复合构件,热防护

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.02.008

Thermal Protecting Performance of Combined Thermal Insulation Part Composed of Ceramic Tile and Phase Change Composites

LI Junfeng¹ CHEN Hongbo² SUN Lili¹ WANG Meng¹ LUO Zhengping¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Institute of Aerospace System Engineering, Beijing 100076)

Abstract The combined thermal insulation part composed of ceramic tile and phase change composites (PCC) was prepared by ceramic tile, LiCl PCC, LiNO₃ PCC, and pentaerythritol PCC. The thermal protecting performance of the combined thermal insulation part and its reference sample were characterized in a single-sided heating test equipment at 1200 °C. The results showed that the back temperature of the combined thermal insulation part is 222.3 °C at the heating time of 7650 s, while the back temperature of the reference sample is 644.0 °C, which indicates that the combined thermal insulation part has better thermal insulation performance. The temperature control time for the combined thermal insulation part is 6780 s at the back temperature of 199.5 °C, while that of the reference sample is 3135 s at the back temperature of 199.7 °C, which indicates the combined thermal insulation part has much longer temperature control time at the close back temperature.

Key words Thermal insulation, Phase change materials, Combined part, Thermal protecting

0 引言

目前高效隔热材料的热导率已经非常低^[1-5],最低可达到0.02 W/(m·K)以下,通过进一步降低高效隔热材料的热导率来提高材料热防护性能变得非常困难。决定热防护材料的热防护能力的主要因素是材料的热导率和储热能力,所以提高热防护材料的储热能力是提高其热防护能力的另一条有效路径。

相变复合材料^[6-9]具有储热能力高、相变过程中材料温度几乎不变等优点,可作为热防护材料。但相变复合材料也存在热导率偏高(≥ 0.5 W/m·K)的缺点,会使热量快速进入相变复合材料,导致相变复

合材料的热防护时间不足。因而,需要将相变复合材料与高效隔热材料进行组合使用,利用高效隔热材料的低热导率[0.02~0.1 W/(m·K)]特性,降低进入相变复合材料的热流密度,将这两种热防护材料进行优势互补,形成相变-隔热复合隔热构件,在热防护结构占用空间不变的条件下,增加相变复合材料的热防护时间。通过不同相变温度的相变复合材料和高效隔热材料的多层组合使用,提高复合热防护构件的整体热防护能力。

相变材料在民用储能领域应用非常多,主要用于聚光太阳能电站、工业余热回收系统、建筑温控

收稿日期:2020-09-10

第一作者简介:李俊峰,1981年出生,博士,高级工程师,主要从事热控材料及特种功能涂层研究。E-mail:jfli1227@126.com

等^[10-14]。高温相变材料具有高储热能力,但在军用领域应用较少,只有少量用于热防护的研究。美国洛克马丁公司BORIS YENDLER等对高温相变材料用于可重复使用热防护罩和火箭金属喷管的热防护系统进行了仿真计算,在热流密度 500 W/cm^2 、时长 300 s 下,可重复使用热防护罩外壁温度可达 $2\,212\text{ K}$, 2.5 cm 厚的氟化锂相变材料内部温度仅为 $1\,672\text{ K}$,在 140 W/cm^2 热流条件下 0.8 cm 厚的相变材料能将火箭金属喷管的温度维持在相变温度点 54 s ,显示出了相变材料在高热流密度条件下的高热防护能力^[15]。

国内在高温热防护的相变复合材料方面,只有航天领域在新型飞行器热防护需求的牵引下,进行过高温相变材料及其相关热防护结构的研究。航天特种材料及工艺研究所针对新型飞行器的隔热需求,制备了无机盐与多孔碳材料复合的高温相变复合结构。航天材料及工艺研究所针对新型飞行器的高温热防护需求,对氯化锂、硝酸钠、硝酸锂等相变复合材料进行了研究^[16-17],本文以隔热瓦、氯化锂相变复合材料、硝酸锂定形相变复合材料和季戊四醇定形相变复合材料为原料制备了隔热-相变复合热防护构件,研究了该构件与其纯隔热对比样在 $1\,200^\circ\text{C}$ 下的长时热防护性能。

1 实验

首先将2块 10 mm 厚的陶瓷隔热瓦、1块 8 mm 厚的氯化锂定形相变复合材料、1块 6 mm 厚的陶瓷隔热瓦、1块 10 mm 厚的硝酸锂定形相变复合材料、1块 10 mm 厚的陶瓷隔热瓦、1块 11 mm 厚的季戊四醇定形相变复合材料按上述顺序用聚硅氧氮烷胶黏剂将其粘接在一起,形成未封装的隔热-相变复合热防护构件,将其在 200°C 固化 5 h 。然后以石英纤维布为封装材料,采用聚硅氧氮烷胶黏剂将石英纤维布粘贴在复合热防护构件的侧面和底面,然后将其在 200°C 固化 5 h 。封装后隔热-相变复合热防护构件的总厚度为 71 mm 。将厚度分别为 15 、 5 、 15 、 5 、 10 、 10 、 5 mm 厚的陶瓷瓦用聚硅氧氮烷胶黏剂粘接在一起,就形成了全部由陶瓷隔热瓦构成的纯隔热对比样,并同样进行封装,封装后总厚度为 71 mm 。上述陶瓷瓦和相变复合材料的平面尺寸为 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 。

采用快速升温的单侧加热测试装置对上述隔热-相变复合热防护构件及其纯隔热对比样进行热防护性能考核。热面温度为 $1\,200^\circ\text{C}$,时长为 $7\,650\text{ s}$,测量试样的背面中心位置温度变化。

2 结果与讨论

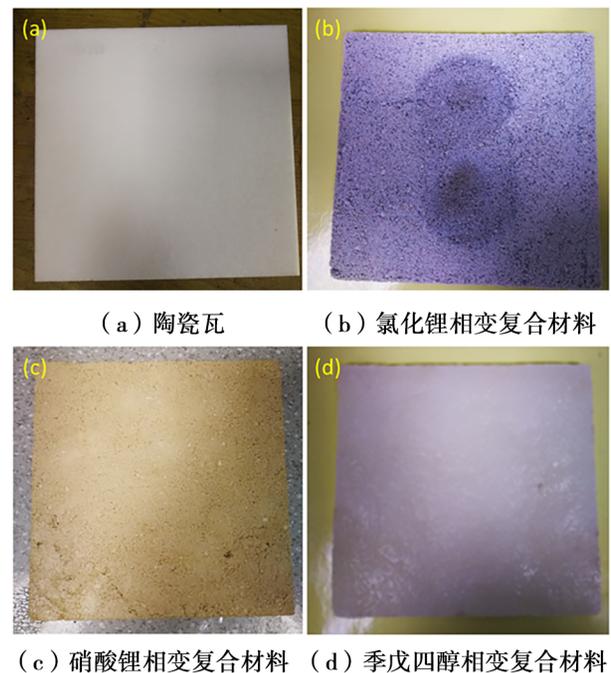
图1给出了隔热瓦、氯化锂相变复合材料、硝酸

锂定形相变复合材料和季戊四醇定形相变复合材料形貌。可以看出,陶瓷瓦和3种相变复合材料均为平整块状结构。陶瓷瓦的密度为 $(0.30\pm 0.02)\text{ g/cm}^3$,热导率为 $0.05\sim 0.10\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。相变复合材料的相变温度、相变焓值和平均密度如表1所示。三种相变复合材料的相变温度从 601.8°C 到 187.9°C ,形成梯度分布,在不同温度下发生相变,进行热量储存和温度控制;相变焓值均较高,在 $178.9\sim 241.7\text{ J/g}$ 之间;密度相近,在 $1.21\sim 1.31\text{ g/cm}^3$ 之间。

表1 相变复合材料性能

Tab. 1 Properties of the phase change composites

相变复合材料	相变温度 $/^\circ\text{C}$	相变焓值 $/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	平均密度 $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
季戊四醇相变复合材料	187.9	178.9	1.31
硝酸锂相变复合材料	252.6	166.7	1.21
氯化锂相变复合材料	601.8	241.7	1.24



(a) 陶瓷瓦 (b) 氯化锂相变复合材料

(c) 硝酸锂相变复合材料 (d) 季戊四醇相变复合材料

图1 隔热瓦和不同种相变复合材料形貌

Fig. 1 Images of the ceramic fiber tiles and some phase change composites

图2是隔热-相变复合热防护构件及其对比样封装前后的形貌。图2(a)是隔热-相变复合热防护构件未封装前的侧面形貌。可以看到,该隔热-相变复合热防护构件共有7层,6个层与层界面,由上至下分别为季戊四醇相变复合材料、隔热瓦、硝酸锂相变复合材料、隔热瓦、氯化锂相变复合材料、隔热瓦、隔热瓦。图2(b)是纯隔热对比样的侧面形貌。该对比样也是由7层隔热瓦组成,6个层与层界面。二者具有同样的界面数,保证了二者界面热阻相近,将界面热阻对二者热防护性能的影响降到最低。为了增加

复合热防护结构在高温考核过程中的结构稳定性,采用石英纤维布对其封装。图2(c)(d)是隔热-相变复合热防护构件及其对比样封装后的形貌。可以看到封装后的样件结构平整。封装后隔热-相变复合热防护构件的总厚度为71 mm,平均密度为0.72 g/cm³,而其对比样的厚度为71 mm,平均密度0.41 g/cm³。

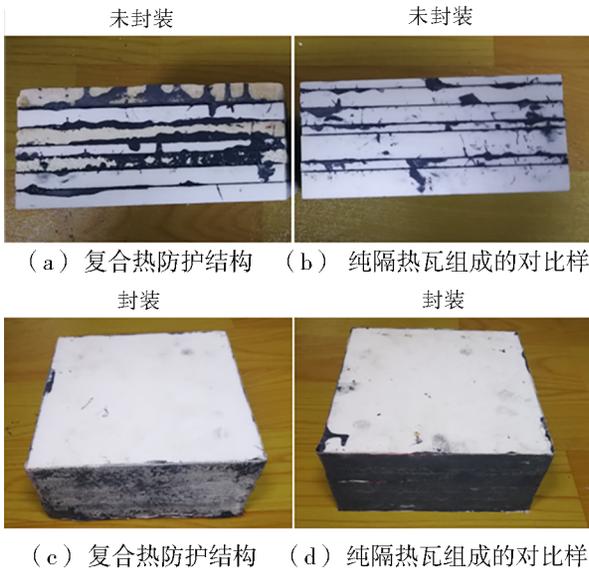


图2 复合热防护结构及其对比样的形貌

Fig. 2 Images of the combined thermal insulation composite part and its reference part

隔热-相变复合热防护构件的加热面是其陶瓷瓦一侧,季戊四醇相变复合材料一侧是其背面,测温点位于背面中心位置。纯隔热对比样中15 mm厚隔热瓦一侧是其加热面,另一侧是其背面,测试点也位于背面中心位置。图3给出了隔热-相变复合热防护构件及其纯隔热对比样在单侧加热测试过程中的温度曲线。可见,样件表面温度经150 s升温到1 200℃后,二者的加热面均稳定地保持在(1 200±5)℃。

隔热-相变复合热防护构件的背温在整个测试过程升温都较为缓慢,到7 650 s测试结束时,其背温为222.3℃,如表2所示。而纯隔热对比样在2 500 s以前,升温速度也较为缓慢,2 500 s时比复合热防护构件背温高43.8℃,2 500 s之后纯隔热对比样升温速度加快,到7 650 s测试结束时,其背温为644.0℃。对比二者7 650 s时的背温,可以发现纯隔热对比样的背温比复合热防护构件的背温高421.7℃。对比二者在相近背温时的控温时间,可以看到复合热防护构件背温199.5℃时,其控温时间为6 780 s,而纯隔热对比样背温199.7℃时,其控温时间为3 135 s,复合隔热构件具有更长的控温时间。复合隔热构件与纯隔热对比样的体积相同,复合热

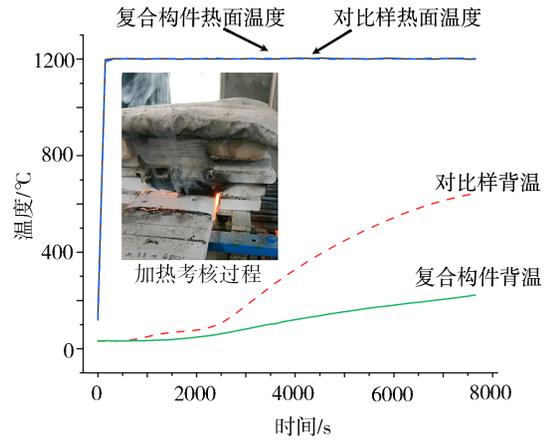


图3 隔热-相变复合热防护构件及其对比样温升曲线

Fig. 3 Temperature curves of the combined thermal insulation composite part and its reference part

防护构件的密度更高,是纯隔热对比样的1.75倍,即复合隔热构件的质量是纯隔热对比样的1.75倍,复合隔热构件更重。但是二者在同样背温下的控温时间方面,复合热防护构件的控温时间可以达到纯隔热对比样的2倍以上,即在本研究的热环境条件下,复合隔热构件的单位质量控温能力也比纯隔热对比样更优。上述结果说明该复合热防护构件具有优异的热防护能力。

表2 复合隔热构件防热性

Tab. 2 Thermal performances of the combined thermal insulation composite parts

样件种类	热面温度 /°C	背温温度 /°C	控温时间 /s
纯隔热构件	1200.3	644.0	7650
隔热-相变复合构件	1201.6	222.3	7650
纯隔热构件	1200.8	199.7	3135
隔热-相变复合构件	1200.3	199.5	6780

图4给出了复合热防护构件及其纯隔热对比样加热测试后背温面和侧面的形貌。可以看到,测试后二者整体颜色变浅,结构完整,这说明单侧隔热状态下二者具有良好的结构稳定性。复合隔热构件侧面季戊四醇相变复合材料部位有发黑现象,这应该是加热过程难以做到理想的单侧加热,加热设备加热面的热量有少量漏到侧面,从而导致侧面温度偏高,季戊四醇碳化所致。季戊四醇碳化现象应该只存在于侧面这一小部分,因为整个季戊四醇相变复合材料的表面没有发黑现象,且图3中季戊四醇相变复合材料背面中心的表面温升曲线平缓也表明了这一点。

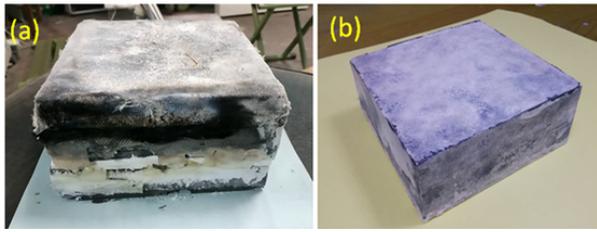


图4 隔热-相变复合热防护构件及其对比样测试后形貌
Fig. 4 Images of the combined thermal insulation composite part and its reference part after testing.

3 结论

以隔热瓦、氯化锂相变复合材料、硝酸锂定形相变复合材料和季戊四醇定形相变复合材料组合制备了复合热防护构件,并将其与纯隔热对比样的热防护性能进行了对比。在相同加热时间7 650 s条件下,复合热防护构件的背温仅为222.3 °C,而纯隔热对比样的背温为644.0 °C,复合热防护构件的隔热能力更强。在相近背温条件下,复合热防护构件背温199.5 °C时,其控温时间为6 780 s,纯隔热对比样背温199.7 °C时,其控温时间为3 135 s,复合热防护构件的控温时间更长。隔热-相变复合热防护构件具有优异的热防护能力,是一种新型的热防护结构形式,在航天、航空、民用热防护等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] ZHAO S Y., ZHANG, B M, HE X D. Temperature and pressure dependent effective thermal conductivity of fibrous insulation[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2009, 48 (2): 440 - 448.

[2] ZHANG, B M, ZHAO S Y. HE X D. Experimental and theoretical studies on high temperature thermal properties of fibrous insulation [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008, 109 (7): 1309 - 1324.

[3] BI C, TANG G H. Effective thermal conductivity of the solid backbone of aerogel[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 64: 452 - 456.

[4] HE J, LI X, SU D, et al. Ultra-Low thermal conductivity and high strength of aerogel/fibrous ceramic composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36 (6): 1487 - 1493.

[5] COHEN E., GLICKSMAN L. Thermal properties of silica aerogel formula[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2015, 137: 081601.

[6] VLADIMIR C, YANNICK A, JOAN J R. Structural and mechanical characterization of graphite foam/phase change material composites[J]. *Carbon*, 2014, 74: 266 - 281.

[7] QIAN T, LI J, MIN X, et al. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 98: 34 - 45.

[8] PENG S, FUCHS A, WIRTZ R A. Polymeric phase change composites for thermal energy storage [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93: 1240 - 1251.

[9] NOMURA T, OKINAKA N, AKIYAMA T. Technology of latent heat storage for high temperature Application: A Review [J]. *ISIJ International*, 2010, 50(9): 1229 - 1239.

[10] FERNANDEZ A G, USHAK S, GALLEGUILLOS H, et al. Development of new molten salts with LiNO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for energy storage in CSP plants [J]. *Applied Energy*, 2014, 119:131 - 140.

[11] CARDENAS B, LEON N. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 724 - 737.

[12] KURAVI S, TRAHAN J, GOSWAMID Y, et al. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 39(4): 285 - 319.

[13] TAMME R, STEINMANN W, LAING D. Thermal energy storage technology for industrial process heat applications [C]. *Proceedings of ISEC2005: 2005 International Solar Energy Conference August 6-12, 2005, Orlando, Florida.*

[14] SHARMAA A, SHUKLA A, CHEN C R, et al. Development of phase change materials for building applications [J]. *Energy and Buildings*, 2013, 64: 403 - 407.

[15] YENDLER B, DANG K, FORREST M. A reusable heat shield using phase change materials, 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 9-12 January 2006, Reno, Nevada:1-10. [16] LI J F, LU W, LUO Z P, et al. . Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage. [J]. *Solar energy materials and solar cells*. 2017, 159: 440-446 .

[17] LI J F, LU W, LUO Z P, et al. Thermal stability of sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage. [J]. *Solar energy materials and solar cells*. 2017, 128: 48-51.