

定向高导热碳材料及其热管理结构设计

李同起 胡子君

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 针对高超声速飞行器的特点,分析了热防护系统中应用高导热材料实现热管理的必要性。通过对碳材料石墨片层结构的热传导机理及其各向异性特征进行分析和讨论,提出了利用高导热碳材料进行疏导式热管理的思路,并根据碳材料的结构特点设计了几种可能的热管理结构模型。

关键词 定向高导热,碳材料,热疏导,热管理系统

Carbon Materials With High Directional Thermal Conductivity and Their Structure Design of Thermal Management System

Li Tongqi Hu Zijun

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The necessity of application of thermal management materials with high thermal conductivities in thermal protection system of hypersonic aircrafts is analyzed considering the characteristics of their thermal environments. By discussing the heat transfer mechanism in graphitic structure and the anisotropic thermal conductivity, the idea for leading thermal management is advanced by using carbon materials of high thermal conductivities and, based on the structure features of carbon materials, several possible thermal management models are designed with these carbon materials as heat transfer media coupled with or without fluid in them.

Key words High directional thermal conductivity, Carbon material, Thermal leading, Thermal management system

1 前言

新型高超声速飞行器在服役过程中需要经受长时间(1 000 s以上)中低密度热流(1 MW/m²量级)的持续加热,总加热量很高;同时,这种飞行器复杂的非对称外形造成了大面积热防护系统在经受中低密度热流加热中,许多特殊部位还经受相对的强加热,致使不同部位的温度极其不均匀。高超声速飞行器的热环境特征对传统的烧蚀型和非烧蚀的隔热型热防护系统提出了严峻的挑战,为此美国空军推进实验室提出了热管理的概念,用以综合控制不同部位的热流,使高温区热流流向低温区,从而降低高温区热防护的难度。

就热管理系统的热防护机理而言,任何可以应用

于高温环境的高导热材料都可以用于该系统。高温热管是一种有效的热管理部件,由金属合金或难熔化合物制成的细管和内部填充的、在服役温度下可以以流体状态存在的介质构成^[1-2]。高温热管在应用于热管理系统时,热管中介质在温差的驱动下进行物料传递,将热量由高温区带到低温区,从而实现对热量流动进行控制的综合管理。但特定热管的服役温度范围较窄,只能应用于特定的温度区间内,因此其应用受到了一定的限制。

碳材料具有很高的理论热导率,并可以通过专门设计制成具有定向导热的材料;同时碳材料由于可以应用于高达3 000 的无氧环境中,有望在高超声速飞行器的热管理结构中起主要作用。本文将从碳材

收稿日期:2006-06-08

作者简介:李同起,1977年出生,博士,主要从事新型碳材料和热防护材料的应用和基础研究

料的高导热机理出发,结合目前已经获得的高导热碳材料,探讨碳材料在热管理系统中应用的可行性,并设计几种可能的热管理结构。

2 碳材料的导热机理和高导热特性

2.1 定向高导热碳材料的导热机理

碳材料的定向高导热特性源于碳材料内部沿石墨片层方向的高导热 [理论值为 $2 \text{ kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 特性和垂直于石墨片层方向的低导热 [理论值为 $6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 特性^[3]。石墨片层和石墨片层叠结构如图 1 所示。在石墨片层中热量的传递主要是通过声子在 SP^2 杂化碳键结合到一起的碳原子网络结构上快速传递而实现的,通过理论推导可以得出其热导率的表达式:

$$= \frac{1}{3} C \bar{v} l \quad (1)$$

式中, C 为单位体积热容量, \bar{v} 代表声子的平均速率, l 代表声子的平均自由程,在高温下主要由它们的碰撞过程决定,但也受晶体内的孔隙、裂纹、杂质和缺陷等的影响。

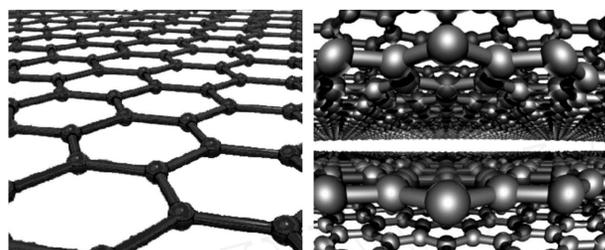


图 1 石墨片层和石墨片层叠结构示意图

Fig 1 Schematic diagrams of graphene layer and stacked layers of graphite

在垂直于石墨片层方向,石墨片层间依赖离域的“大 π 键”形成的范德华力结合到一起,片层间理论间距为 0.3354 nm ,远大于石墨片层中相邻碳原子的间距 (0.142 nm),因此在该方向上热阻较大,热导率较低。

由以上分析可知,碳材料的热导率与内部石墨微晶大小 L_c 密切相关: L_c 越大,热导率越高。这意味着碳材料的内部结构越趋于理想石墨的完美结构,其热导率越高。在保证石墨片层方向上结构趋于完美石墨片层结构的同时,加大片层间的间距或在片层间加入高热阻成分均可以提高碳材料在热传导方向和垂直于热传导方向的热导率各向异性度。

在实际制备高导热碳材料时,随着平行于石墨片层方向热导率的提高(结构缺陷减少),石墨片层间的间距不断减小,增大了垂直于石墨片层方向上的热导率,造成其热导率各向异性度降低。解决这个问题一个有效途径是形成细长型碳材料(如碳纤维、纳米碳管等),即在轴向形成结构取向良好的高导热材料,垂直于轴向方向仅仅依靠物理搭接实现低热导率,从而获得各向异性程度很高的材料。图 2 给出了由石墨片层卷绕形成纳米碳管的示意图。经过理论计算,单根纳米碳管在常温下的热导率高达 $6.6 \text{ kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是目前已知材料中最高的^[4]。

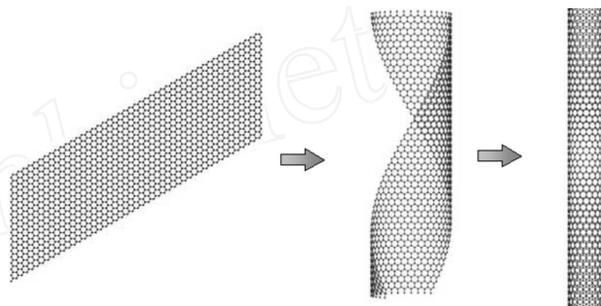


图 2 由石墨片层卷绕形成碳纳米管示意图

Fig 2 Schematic diagram of carbon nanotube formation from graphene layer

2.2 高导热碳材料

经过研究,已获得了多种具有高热导率的碳材料,包括中间相沥青碳材料(中间相沥青基泡沫碳、碳纤维、炭带、C/C 复合材料等)、热解碳材料(高取向热解石墨 HOPG、气相生长碳纤维 VGCF、纳米碳管 CNT 等)及其他碳材料(如聚丙烯腈碳纤维)等。表 1 给出了各种碳材料达到的最高热导率值。

表 1 高导热碳材料的常温最高热导率

Tab 1 Present highest thermal conductivity of various carbon materials at room temperature $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

中间相沥青		气相碳源			聚合物 Celanese	复合材料		
K-1100 碳纤维 CF_I	泡沫碳 $\text{CF}_{II}^{(1)}$	高取向热解 石墨	气相生长碳 纤维 VGCF	(10,10) 型纳米 碳管 CNT	聚丙烯腈 (PAN) 碳纤维	中间相 C/C	$\text{B}_4\text{C}/\text{MPCF}_I$	高聚物 /CNT
1170 ^[5]	$>180^{(2)}/285^{(3)}$ $>1500^{(4)}$	1600~2000 ^[7]	1950 ^[8]	2000 ^[5]	175 ^[9]	746 ^[10]	1100 ^[11]	1200

注: 1)理论热导率为 $2 \text{ kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[3]; 2)增密前; 3)增密后; 4)泡沫碳孔壁的估测热导率^[6]; 5)理论热导率为 $6.6 \text{ kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[4]。

表 2 几种碳材料的微晶参数和估测的热导率

Tab 2 Comparison of microstructure parameters and estimated thermal conductivity of several carbon materials

材料	热处理温度 /	d_{002} / nm	L_a / nm	L_c / nm	碳主体估测热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
沥青碳纤维	3000	0.3364	102	66	1060
气相生长碳纤维	2800	0.3366	40	37	1950
Conoco - D 泡沫碳	2800	0.3360	20	51	> 1500
ARA24 - D 泡沫碳	2800	0.3354	18	82	> 1500

由表 1 可以看出,目前已经制备的高导热碳材料的热导率均超过了 $150 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$,而有些材料(如 VGCF、CNT、MPCF 等)的热导率已经超过 $1 \text{ kW} / (\text{m} \cdot \text{K})$,这为碳材料用作热管理材料奠定了基础。中间相沥青基泡沫碳材料是一种密度较低 ($< 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$) 的新型高导热碳材料,虽然其热导率较低 [$< 200 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$],但由表 2 所示的估测泡沫壁的热导率推测,经过合理的增密处理后有望获得高达 $1 \text{ kW} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 的低密度高导热碳材料。

作为高超声速飞行器热防护系统中的热管理材料,除了具有较高的热导率外,还应具有较低的密度,即具有高的比热导率。表 3 给出了文献 [11] 中归纳的一些常用高导热材料与碳材料比热导率的对比情况。可以看出,虽然金属材料 (Cu、Al 等) 的热导率较一般中间相沥青基泡沫碳材料高,但其比热导率远远低于后者。这些金属材料制成泡沫材料后,虽然比热导率有所提高,但仍远远小于泡沫碳材料。就高导热碳材料(其理论密度为 $2.267 \text{ g} / \text{cm}^3$)而言,它的密度一般都小于 $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$,从而碳材料的比热导率可以高达 $1 \text{ kW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$,是金属铝的近 200 倍。因此,具有高导热特性的轻质碳材料有望在未来的高超声速飞行器热防护系统中发挥重要的作用。

表 3 沥青基泡沫碳与其他高导热材料的热性质对比

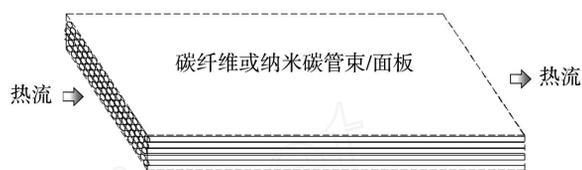
Tab 3 Thermal properties of pitch-derived carbon foams compared with other thermal management materials

材料	密度	热导率	比热导率
	$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$/\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	$/\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$
ARA24 - D 泡沫	0.57	149	261
Conoco - D 泡沫	0.59	134	227
Cu	8.9	400	45
Al	2.77	150	54
铝蜂窝	0.19	约 10	52
泡沫铝	0.5	12	24

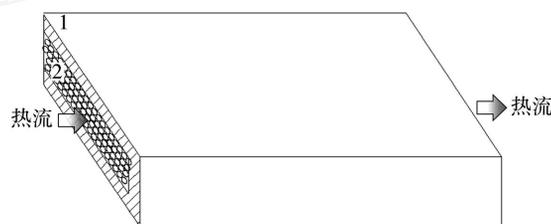
3 定向高导热结构的设计和应用

由于碳材料具有良好的热传导各向异性,可以用来制成具有特定方向高导热而其他方向低导热的热疏导结构。如利用高定向热解石墨在石墨片层方向高的热导率和垂直于石墨片层方向低的热导率特性直接制成具有一定形状的定向疏导结构。

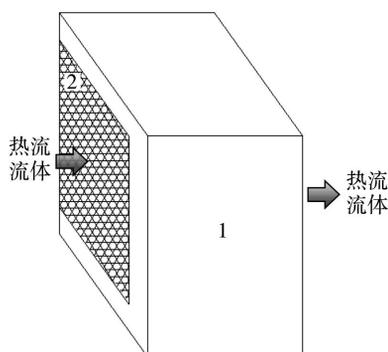
对于细长型碳材料(如中间相沥青基碳纤维、纳米碳纤维、纳米碳管等),它们的高导热特性发生在轴向方向,因此可以将这些材料制成纤维/管,或者利用它们的集束再制成板材,可以实现热量的定向传递,如图 3(a)所示。在具体服役过程中,为防止少量的热量从垂直于纤维(管)束/面板的方向传出,可以在垂直于纤维(管)束/面板方向和冷面增加高效隔热材料[图 3(b)],从而实现热量流动的定向管理。



(a) 由纤维或碳管形成的定向导热结构



(b) 定向高导热碳材料与高效隔热形成的组合



(c) 低密度高导热泡沫碳材料为主体

图 3 以高导热碳材料为主体形成的热管理结构

Fig 3 Thermal management systems constructed with carbon materials of high thermal conductivity as principle part
1 为隔热材料; 2 为高导热碳材料。

(下转第 22 页)

较差,所以材料的压缩强度降低。

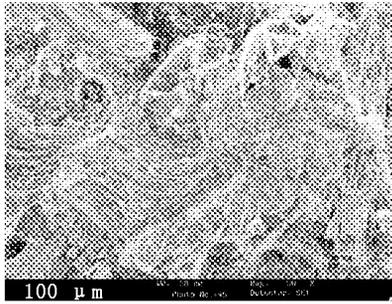


图 6 拉伸试样的断面 SEM 照片
Fig 6 SEM micrographs of specimen

4 结论

通过对几种不同工艺制备的试样微观结构和力学性能的分析 and 比较看出,经过预增密处理的坯料,其初始密度、碳纤维含量显著提高,由此制备的 C/C 复合材料强度明显提高。SEM 的观察结果显示,经预

增密处理的坯料中,孔隙分布趋向均匀化,避免了因过大孔隙的存在,基体碳难以完全填充的弊端。同时也改变了纤维的分布形貌,对提高材料强度发挥了主要作用。

参考文献

- 1 郭正,赵稼祥. 碳/碳复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 1~7
- 2 Sohn K Y, SotrMn Oh, Lee Jai Young. Failure behavior of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition. Carbon, 1998; 26(2): 157~162
- 3 Pollock P B. Tensile failure in 2D carbon/carbon composites. Carbon, 1990; 28(5): 717~732
- 4 Montaudon Fenot M, Christin F et al. Novoltex textures for thermo-structural materials. AIAA-1-848
- 5 Waterbury M C, Dual L T. Determination of fibre volume fractions by optical numeric volume fraction analysis. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1989; 8(2): 636~637

(编辑 任涛)

(上接第 18 页)

中间相沥青基泡沫碳是一种高导热的轻质碳材料,孔隙率 > 80%,且孔隙的 90%以上都为通孔^[12],因此泡沫碳在用作热管理材料时,还可以同时在热流方向通入流体,使热量更有效地得到定向输送,如图 3(c)所示。

4 结语

具有定向高导热性能的碳材料同时具有耐高温、耐化学腐蚀、密度小、易加工等优点,是可以应用到未来高超声速飞行器热管理系统中的重要材料;由定向高导热碳材料与高效隔热材料组合形成的定向高导热构件可以大大提高热量在碳材料中传导的各向异性度,因此为高效热管理的实现创造了条件。由定向高导热碳材料构成的热管理部件除了可以应用到高超声速飞行器中,为其提供有效的热防护外,还可以应用到诸如卫星热防护系统、化工设备的热交换设备等需要热管理的领域,因此具有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Krotiuk W J, Crowley C J, Rozzi J C. Propylene loop heat pipe with a lightweight, flexible, deployable radiator. In: AIP Conference Proceedings, 2002; 608: 37~48
- 2 Johnson D C, Palmer J S, Retherford L L. The Lincoln high density radar receiver enclosure: thermal and power systems design. In: Proceedings of the SPIE-the international society for optical engineering, 1999; 3582: 162~167
- 3 Druza A M, Alan M K, Druza C. Analysis of thermal conduction in carbon foams. International Journal of Thermal Sciences, 2004; 43: 689~695

- 4 Berber S, Kwon Y K, Tomnek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Physical Review Letters, 2000; 84(20): 4613~4616
- 5 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京:化学工业出版社, 2004: 133
- 6 Klett J, Hardy R, Romine E et al. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties. Carbon, 2000; 38: 953~973
- 7 日本炭素材料学会,中国金属学会炭素材料专业委员会编译. 新·炭材料入门. 1999: 120
- 8 Heremans J, Beetz C P. Thermal conductivity and thermopower of vapor-grown graphite fibers. Physical Review B, 1985; 32(4): 1981~1986
- 9 Stevens T. Carbon fiber poised to dominate. Materials Engineering, 1990; 107(8): 35~38
- 10 Adams P M, Katzman H A, Rellick G S et al. Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel. Carbon, 1998; 36(3): 233
- 11 Jimbou R, Kodama K, Saidoh M et al. Thermal conductivity and retention characteristics of composites made of boron carbide and carbon fibers with extremely high thermal conductivity for first wall armour. Journal of Nuclear Materials, 1997; 241~243: 1175~1179
- 12 Li T Q, Wang C Y, An B X et al. Preparation of graphitic carbon foam using size-restriction method under atmospheric pressure. Carbon, 2005; 43(9): 2030~2032

(编辑 李洪泉)