



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101560377 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 200910074633. 6

CN 101408389 A, 2009. 04. 15, 权利要求

(22) 申请日 2009. 06. 04

1-5, 实施例 2.

(73) 专利权人 河北科技大学

审查员 曲在丹

地址 050018 河北省石家庄市裕华东路 70
号

(72) 发明人 崔海亭 邢玉明 吴斌 彭培英
郭彦书 王振辉 崔皓辰

(74) 专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务
所有限公司 13100

代理人 张贰群

(51) Int. Cl.

C09K 5/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1390911 A, 2003. 01. 15,

CN 1935932 A, 2007. 03. 28, 权利要求 1-4 和
9, 附图 1.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

泡沫金属基高温相变蓄热复合材料及其制备
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种泡沫金属基高温相变蓄热复合材料及其制备方法, 涉及蓄热材料技术领域。其特征在于具有泡沫金属骨架材料, 泡沫金属骨架材料上附着有 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料, 高温相变蓄热材料占总重量的百分比为 60%~95%。本发明复合材料具有蓄热放热快、蓄热密度高、导热性能良好、体积收缩较小的优点; 用途广, 可适用于空间站太阳能热动力发电系统、太阳能发电和高温余热回收等多种领域, 特别适用于空间太阳能热动力发电系统的吸热器; 其制备方法简便、复合率高, 易于保证产品质量。

1. 一种泡沫金属基高温相变蓄热复合材料的制备方法,其特征在于具有如下步骤:

a、准备泡沫金属骨架材料,并按一定质量放入到成型容器中;

b、按要求的质量组成准备 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料,拌匀,放入真空加热炉中加热除气除水使其呈熔融状态,加热炉熔化温度为在高 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料的相变温度以上 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$;所述的泡沫金属骨架材料为泡沫金属 Ni 或泡沫金属 Cu 骨架材料;所述的 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料为 LiF 和 CaF_2 的混合物;混合物中 LiF 和 CaF_2 的质量组成比为 $2\sim 1.1:1$;固-液相变蓄热材料占总重量的 $88\sim 95\%$;同时将盛放泡沫金属骨架材料的成型容器一同放入炉内加热;

c、呈熔融状态的 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料按要求的质量组成加入导放有泡沫金属骨架的成型容器中,成型容器的材质为钴基、镍基或铌基的高温合金;在真空加热炉中将泡沫金属基高温相变蓄热材料加热复合,复合过程温度控制在比该 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料的熔点高 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$;

d、复合结束后,将盛放泡沫金属基高温相变蓄热复合材料的成型容器在炉内缓慢冷却,取出后用真空电子束焊接将成型容器端盖密封好。

泡沫金属基高温相变蓄热复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄热材料技术领域。

背景技术

[0002] 高温相变材料的应用主要集中在空间站的太阳能利用、工业余热回收和电力削峰填谷等领域。在空间站太阳能热动力发电系统中,可以利用抛物形的聚能器截取太阳能,将其聚集到吸热/蓄热器的圆柱形腔内,换成热能,其中一部分热能传递给循环工质以驱动热机发电,另一部分热量则被封装在多个小容器内的相变储能材料中通过熔化而吸收储存起来。在轨道阴影期,相变储能材料在相变点附近凝固释热,充当热机热源来加热循环工质,使得空间站处于阴影期时仍能连续工作发电。相变材料蓄热容器是空间站太阳能热动力发电系统吸热-储热器的主要部件。在太阳能热发电厂中,采用水槽形聚光板,将太阳光聚集于太阳能聚集器中,换成热能,一部分用以加热蒸汽发电,另一部分储存起来,待太阳光不足时使用,以保证连续发电。另外,在工业生产会产生大量的热,这些热量通常没有得到利用就被浪费掉,这时就需要一种材料把这些高温余热回收以备日后使用。

[0003] 对于空间太阳能热动力发电系统的吸热器来说,由于受热机循环温度(700℃以上)的限制,要求采用高温潜热蓄热,在对大量相变材料进行了研究后,氟盐成为主要的选择对象,其主要优点是相变潜热高,而且通过不同熔点的氟盐的混合,可以得到具有不同相变温度的蓄热介质,从而在很宽广的温度范围内满足空间太阳能热动力发电循环的要求。氟盐和金属容器材料的相容性也比较好的。美国自由号空间站的太阳能热动力发电系统选用了LiF-CaF₂共晶物作为蓄热介质。

[0004] 氟盐能够满足其热力性能和相容性的需求,但它的一个明显缺点是其热导率较低以及凝固时体积收缩很大(LiF高达23%)。这两个缺点导致阴影期内相变材料凝固收缩时在容器内形成空穴,造成日照期内出现“热松脱”和“热斑”,这两种现象均会造成容器的热疲劳损坏,会较大的影响蓄热材料的传热性能,从而会影响到整个系统的热性能和可靠性。此外,盐类相变材料在高温下有较强的腐蚀性,容器材料必须采用耐腐蚀的高温合金,目前大多着眼于钴基、镍基、铌基等高温合金。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种泡沫金属基高温相变蓄热复合材料及其制备方法,该复合材料具有蓄热放热快、蓄热密度高、导热性能良好、体积收缩较小的优点;用途广,可适用于空间站太阳能热动力发电系统、太阳能发电和高温余热回收等多种领域,特别适用于空间太阳能热动力发电系统的吸热器;其制备方法简便、复合率高,易于保证产品质量。

[0006] 本发明之一的主要技术方案是:一种泡沫金属基高温相变蓄热复合材料,其特征在于具有泡沫金属骨架材料,泡沫金属骨架材料上附着有 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料,高温相变蓄热材料占总重量的百分比为60%~95%。

[0007] 所述的泡沫金属骨架材料为泡沫金属Ni或泡沫金属Cu骨架材料为佳。

[0008] 所述的 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料较佳为氟盐 LiF ;或 LiF 和 CaF_2 的混合物 : 混合物中 LiF 和 CaF_2 的质量组成比为 $2 \sim 1.1 : 1$; $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料占总重量的 $80 \sim 95\%$ 。

[0009] 本发明之二的主要技术方案是 : 上述的各种泡沫金属基高温相变蓄热复合材料的制备方法,其特征具有如下步骤 :

[0010] a、准备好泡沫金属骨架材料并放入到成型容器中。

[0011] b、按要求的质量组成准备 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料,拌匀,放入真空加热炉中加热除气除水使其呈熔融状态,加热炉熔化温度为在高 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料的相变温度以上 $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$;同时将盛放泡沫金属骨架材料的成型容器一同放入炉内加热。

[0012] c、将呈熔融状态的 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料按要求的质量组成在氩气保护气雾下,迅速准确地灌入成型容器内,在真空加热炉中加热复合,复合过程温度控制在比该 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料的熔点高 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0013] d、复合结束后,关掉电炉电源将盛放泡沫金属基高温相变蓄热复合材料的成型容器在炉内缓慢冷却,然后将盛放泡沫金属基高温相变蓄热复合材料容器的顶盖封装好即得成品。

[0014] 所述的成型容器的材质为钴基、镍基或铌基高温合金 : 如 Inconel617, Haynes188, Haynes230, 316ss 等。

[0015] 本发明的积极效果是 : $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料比较均匀充分地分布在泡沫金属骨架材料基体中,金属骨架把 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料分成无数个微小的蓄热单元,这些微小的蓄热单元在改善吸热、放热的同时,还因毛细管张力作用阻止熔化的相变材料外流,其复合率高,蓄热能力好,导热性能高 ;利用和控制空穴的形成以强化传热,还可限制固液相变时较大的体积收缩 ;该复合材料具有蓄热放热快、蓄热密度高、导热性能良好、体积收缩较小的优点 ;不仅蓄热能力好,尤其解决了现有技术中长期存在的热导率较低及凝固时体积收缩大的难题 ;其用途广,可适用于空间站太阳能热动力发电系统、太阳能发电和高温余热回收等多种领域,特别适用于空间太阳能热动力发电系统的吸热器 ;其制备方法简便、复合率高,易于保证产品质量。

[0016] 以下结合实例作详述,但不作为对本发明的限定。

[0017] 具体实施方式

[0018] 实施例生产工艺如下 : 将 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 时固-液相变蓄热材料氟化锂,或氟化锂和氟化钙按一定质量百分比混合成一定重量的熔融混合物,在该熔融盐共晶体中加入称量一定重量的泡沫金属骨架材料,共同放到蓄热相变容器中在真空加热炉中进行复合,控制复合温度,复合一定时间后,成品在真空中冷却到一定温度后取出,封装好蓄热相变容器即得成品。

[0019] 步骤一 : 清洗多孔质泡沫金属材料,去除其表面或孔中可能存在的油污,并按一定质量放入到成型容器中。

[0020] 步骤二 : 按氟盐 LiF 百分之百,或 LiF 和 CaF_2 的混合物 LiF 和 CaF_2 的质量组成比为 $2 \sim 1.1 : 1$,称取氟盐,机械搅拌尽可能均匀,放入真空 加热炉中加热除气、除水并熔融 ;同时将盛放泡沫金属骨架材料的成型容器一同放入炉内加热。

[0021] 步骤三 : 准备 100ml 的 Al_2O_3 陶瓷烧杯或高纯石墨坩锅若干,烧杯中可装高温

固-液相变蓄热材料不少于 60g,在氩气保护气雾下,迅速准确地将灌入成型容器内。在真空加热炉中加热进行复合,复合过程温度控制在比潜热蓄热材料的熔点高 80-200℃,复合时间 2-3 小时。

[0022] 步骤四:关掉电炉将盛放泡沫金属基高温相变蓄热复合材料的成型容器在炉内缓慢冷却,取出后用真空电子束焊接将成型容器端盖密封好。

[0023] 例 1:连续多孔泡沫金属骨架材料采用泡沫金属 Ni,高温相变蓄热材料采用氟化锂和氟化钙质量组成比按 1.1 : 1,按,蓄热金属容器(即成型容器)材料采用 Haynes188,工艺条件如下:

[0024] 1、潜热蓄热材料在加热炉中的加热熔化温度为 820-870℃(即高温固-液相变蓄热材料在加热炉中熔化为温度在其相变温度以上 50-100℃);

[0025] 2、复合过程温度为 850-970℃(即复合过程温度控制在比该高温相变蓄热材料的熔点高 80 ~ 200℃),复合时间为 3 小时;

[0026] 3、氟化锂和氟化钙蓄热材料占泡沫金属基高温相变蓄热复合材料总重量的 95%。

[0027] 实施结果:所制备的复合高温相变蓄热材料相变潜热 870.6kJ/kg,相变温度为 769.8℃。

[0028] 例 2:连续多孔泡沫金属骨架材料采用泡沫金属 Ni,高温相变蓄热材料采用氟化锂和氟化钙质量组成比按 2 : 1,蓄热金属容器(即成型容器)材料采用 Haynes188,工艺条件如下:

[0029] 1、潜热蓄热材料在加热炉中的加热熔化温度为 810-870℃(即高温相变蓄热材料在加热炉中熔化为温度在其相变温度以上 50-100℃);

[0030] 2、复合过程温度为 850-960℃(即复合过程温度控制在比该高温相变蓄热材料的熔点高 80 ~ 200℃),复合时间为 2.8 小时;

[0031] 3、氟化锂和氟化钙蓄热材料占泡沫金属基高温相变蓄热复合材料总重量的 80%。

[0032] 实施结果:所制备的复合复合高温相变蓄热材料相变潜热 851.4kJ/kg,相变温度为 762.6℃。

[0033] 例 3:连续多孔泡沫金属骨架材料采用泡沫金属 Ni,高温相变蓄热材料采用氟化锂和氟化钙的质量组成比按 1.5 : 1,蓄热金属容器(即成型容器)材料采用 Haynes188,工艺条件如下:

[0034] 1、潜热蓄热材料在加热炉中的加热熔化温度为 810-860℃(即高温相变蓄热材料在加热炉中熔化为温度在其相变温度以上 50-100℃);

[0035] 2、复合过程温度为 840-960℃(即复合过程温度控制在比该高温相变蓄热材料的熔点高 80 ~ 200℃),复合时间为 2.5 小时;

[0036] 3、氟化锂和氟化钙蓄热材料占泡沫金属基高温相变蓄热复合材料总重量的 88%。

[0037] 实施结果:所制备的复合复合高温相变蓄热材料相变潜热 832.9kJ/kg,相变温度为 758.7℃。

[0038] 例 4:连续多孔泡沫金属骨架材料采用泡沫金属 Ni,高温相变蓄热材料采用氟化锂,蓄热金属容器(即成型容器)材料采用 Haynes188,工艺条件如下:

[0039] 1、潜热蓄热材料在加热炉中的加热熔化温度为 900-950℃;

[0040] 2、复合过程温度为 930-1040℃,复合时间 2-3 小时;

[0041] 3、氟化锂蓄热材料占泡沫金属基高温相变蓄热复合材料总重量的 60%。

[0042] 实施结果：所制备的复合高温相变蓄热材料相变潜热 1032.8kJ/kg，相变温度为 850.0℃。

[0043] 例 5：连续多孔泡沫金属骨架材料采用泡沫金属 Ni，高温相变蓄热材料采用氟化锂，蓄热金属容器（即成型容器）材料采用 Haynes188，工艺条件如下：

[0044] 1、潜热蓄热材料在加热炉中的加热熔化温度为 920-980℃；

[0045] 2、复合过程温度为 950-1060℃，复合时间 2-3 小时；

[0046] 3、氟化锂蓄热材料占泡沫金属基高温相变蓄热复合材料总重量的 95%。

[0047] 实施结果：所制备的复合复合高温相变蓄热材料相变潜热 1095.6kJ/kg，相变温度为 870.0℃。

[0048] 产品由泡沫金属骨架材料、高温相变蓄热材料和相变蓄热容器组成，用相变蓄热容器封装。高温相变材料为固-液相变蓄热材料，均匀分布于无机金属多孔连续材料中，多孔基相变材料利用多孔介质内部孔隙小的特点，将相变物质分散成很小的颗粒，借助毛细管效应提高相变物质在多孔介质中储藏的可靠性，使其在发生固液相变时不发生液体泄露，同时利用多孔介质导热率高的特点提高换热效率。熔融盐比较均匀充分地分布在多孔质网状结构金属基体中，金属骨架把相变蓄热材料分成无数个微小的蓄热单元，这些微小的蓄热单元在改善吸热、放热的同时，还因毛细管张力作用阻止熔化的相变材料外流，复合率高，蓄热能力好。所提供的复合高温相变蓄热材料用于空间太阳能热动力发电系统的吸热器，可以利用和控制空穴的形成以强化传热，限制固液相变时较大的体积收缩，提高相变材料的导热率，强化蓄热器的传热能力。

[0049] 优点：

[0050] 1、将高温相变蓄热材料复合到泡沫金属基材料，既很好的避免了无机盐与基体的一起烧结，又能很好地提高高温相变储能材料的机械强度。

[0051] 2、由于熔融盐是因毛细张力作用而自发渗入，无需另外施加压力，简化了制备工艺。

[0052] 3、复合高温相变蓄热材料用于空间太阳能热动力发电系统的吸热器，可以利用和控制空穴的形成以强化传热，限制固液相变时较大的体积收缩，比没有加入泡沫金属的高温相变蓄热材料体积收缩减少 15% 以上，提高了相变材料的导热率，强化蓄热器的传热能力。制成的产品相变潜热大，可高达 870.6kJ/kg，比没有加入泡沫金属的高温相变蓄热材料相变潜热高 10% 多，储能密度高，提高了材料的出热性能。

[0053] 上述 600℃ 时固-液相变蓄热材料其他材料还可包括下列高温相变材料等，见表 1（机理同，实施例略）。

[0054] 表 1：

[0055]

相变材料名称	相变温度 (℃)
MgF ₂	1263
KF	857
MgCl ₂	714
Na ₂ CO ₃	854
LiOH+LiF	700
Na ₂ SO ₄ /SiO ₂	879

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3/\text{MgO}$	686
---	-----