

文章编号:1673-9981(2009)02-0073-04

Al基金属相变储能材料的研究与应用进展*

陈 泉, 张仁元, 李辉鹏

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510090)

摘 要:对 Al 基金属相变储能材料在国内外的研究状况、液态腐蚀性、与容器材料的相容性和应用等方面作了综合介绍。

关键词:金属相变材料; 潜热储能; 液态腐蚀; 相容性

中图分类号: TK02

文献标识码: A

对相变储能材料的研究工作早在 20 世纪 70 年代就已开始,最早是以节能为目的,如太阳能的利用及废热回收等,经过不断的发展,相变储能材料已逐渐扩展到多个领域^[1]。相变储热材料在相变过程中具有相变潜热大、储热密度高、吸放热过程近似等温、过程易控制等优点,是目前最主要的储热应用方法^[2]。

80 年代以来, Kauffman, Birchnall 和 Mobley^[3-4]等人对金属相变储能材料进行了比较系统的研究。Kauffman 在对比了金属和盐类的热物理性能、成本等因素后认为:在负载和空载的温度变化较大,空载时间短时,金属作为相变储能材料比盐类更有利。与水及非金属材料相比,金属相变储能材料的储热密度大,储热温度高,导热速度快,热稳定性较好,过冷度小,相变体积变化小,腐蚀性小,但价格相对较贵。常见的金属储能材料有铝、铝基合金、锆基合金、钢以及铸铁等,较常用的相变储能材料是铝及铝基合金。铝基金属相变储能材料的储能密度大,在吸放热过程中,过冷度小,导热率高,可反复相变且性能稳定,因而在高温储热方面具有广泛的用途。

1 Al 基金属相变储能材料

由 Al, Cu, Mg 和 Si 等组成的二元和三元合金

的熔点为 427~527 ℃, 储能密度较高, $w(\text{Si}) = 12.5\%$ 的铝硅共晶合金的相变温度为 577.2 ℃^[5], 相变潜热为 490~510 kJ/kg^[4], 它的导热系数较高, 价格适中, 是较理想的合金相变储热材料。

俄罗斯科学家 Cherneeva L I 等人^[6], 对铝基金属储热材料的研究表明, 高温下铝基合金的储热性能优于无机盐, 且储能容量大, 热导率和稳定性良好, 但在合金液态时其化学活性较强, 易与储热容器材料反应。

中科院广州能源所邹向等人^[7]发现, $w(\text{Si}) = 13\%$, 熔点为 575 ℃ 的铝硅合金经 720 次熔融-凝固循环后, 其相变潜热由 505 kJ/kg 下降至 452 kJ/kg, 降幅只有 10.5%, 相变温度基本保持稳定。华中科技大学黄志光教授等人^[8]对铝基合金的热物性的研究结果表明, Al-Si-Mg 合金的储热能力好, Al-Si-Cu 合金的储热寿命长, 而 Al-Si 合金在储热能力、使用寿命和经济性等方面的综合性能较好。

广东工业大学张仁元教授等人^[9]研究了 Si 质量分数为 10%~13% 的 Al-Si 合金在不同热循环条件下的相变储热性能。结果表明:在空气中, 经几百小时的高温氧化后, Al-Si 合金的氧化率小于 0.01%, 可忽略不计。经过 700 次的熔化-凝固循环后, 合金的相变温度上升了 11.8 ℃, 相变潜热从 0 次循环的 484.86 kJ/kg 下降到 432.62 kJ/kg。当

收稿日期:2008-04-16

* 基金项目:国家 863 计划项目(2007AA05Z460)

作者简介:陈泉(1984-),男,江西人,博士研究生。

Al-Si 合金掺入质量分数为 0.5% 的铁时,相变潜热下降 6.5%;在缓冷储能过程中,合金的偏析较小并在循环多次后其相变潜热的变化趋于缓和和稳定。

张仁元教授等人^[10]研究了掺铍的 Al-34% Mg-6% Zn 合金,在经过 1000 次热循环后,合金的熔点只下降了 3.06 °C,熔化潜热只减少了 1.95%,表明该合金的热稳定性较好。

孙建强等人^[11]对潜热储能材料 Al-34% Mg-6% Zn 和 Al-28% Mg-14% Zn 的热物性参数进行了测定。测试结果表明,这两种合金的熔点分别为 454 °C 和 447 °C,熔化潜热分别为 314.4 kJ/kg 和 303.2 kJ/kg。两种合金在熔点下的密度比在室温下分别减少了 1.05% 和 1.09%。相变前,两种合金的比热容随温度的升高而增大,在 445 °C 时,它们的比热容分别为 1.37 kJ/(kg·K) 和 1.20 kJ/(kg·K)。在相变过程中,由于熔化潜热的原因,合金的比热容变化很大。

清华大学刘靖等人^[12]对高温相变材料铝硅合金 AlSi12、AlSi20 的相变温度和潜热进行了分析测定,结果列于表 1。由表 1 可知,AlSi12 的相变温度适中,相变温区窄、潜热大,可作为蓄热介质来储存太阳能。

表 1 AlSi12 与 AlSi20 的相变数据^[12]

Table 1 The phase change data of AlSi12 and AlSi20^[12]

材料	相变温区 /°C	相变温度 /°C	潜热 /(kJ·kg ⁻¹)	变温速率 /(°C·s ⁻¹)
AlSi12	550~605	576	562.2	300
AlSi20	545~610	585	459.9	300

2 Al 基金属相变储能材料的液态腐蚀性

储能合金对金属的腐蚀,主要是在液态时对金属的浸蚀。有研究表明^[13],含镁、锌的液态铝合金对钢材的腐蚀主要是铝液对钢的腐蚀,镁和锌液起溶剂的作用,为铝元素的扩散提供载体,不参与反应。其腐蚀机理主要是溶解机制^[14],其表现为,一是在固-液界面发生化学反应并在固态金属表面形成金属间化合物型锈蚀物;二是液态铝合金先浸蚀固态

金属表面,然后溶入固态金属并与其中的活性元素生成相应的内腐蚀物。

将钢材浸入铝液中,首先发生浸润腐蚀。研究结果表明^[15]:液态铝对钢材的浸蚀,最初是形成金属间化合物 FeAl₃ 相,这是因为它的生成热是全部铁铝化合物中最低的。随后合金扩散层在铁、铝原子穿 FeAl₃ 相的条件下长大。当 FeAl₃ 相的厚度达到一定值时,出现 Fe₂Al₅ 相。由于该相结构的特殊性,原子饱和浓度仅为 70%^[16],铝原子很容易通过 Fe₂Al₅ 扩散到铁的边界。而钢材中的铁原子虽易于通过 Fe₂Al₅ 相,但由于铁在 FeAl₃ 相的扩散系数较小,通过 FeAl₃ 相进入液态铝合金中的铁原子不多^[17]。因此,在实际应用中,液态铝合金对钢材的浸蚀取决于铝原子的扩散。

对于 C20 钢而言,在腐蚀初期会在钢材表面生成 Fe₂Al₅ 和 FeAl₃ 相,最终,在整个扩散层中,除 Fe₂Al₅ 相外几乎无其它相存在^[18]。对于 SS304L 钢而言,一方面在铁铝的相互扩散作用下,形成 Fe₂Al₅ 和 FeAl₃ 相,另一方面,由于 S304L 钢富含 Cr、Ni 等元素,还会形成 Ni₃(Al,Ti),Cr₃(Al,Ti) 等合金化合物相,这些合金相加上 Cr、Ni 等元素,特别是 Ni 元素在 Al-Fe 界面的聚集^[19],都会阻碍铝原子向钢材内的扩散,使合金扩散层的生长受到限制。

3 Al 基金属相变储能材料与容器材料的相容性

由于 Al 基金属相变材料具有液态腐蚀性,为使铝基合金能够长期进行熔化-凝固循环,必须考虑铝基金属相变材料与容器材料的相容性。

有研究表明^[18],容器材料的化学成分和显微结构是决定容器材料与液态铝合金反应时扩散腐蚀层形成速率的重要因素。一般而言,能扩大铁碳相图中奥氏体区域的元素,就能减小扩散腐蚀层的厚度;能缩小奥氏体区域的元素,就能增大扩散腐蚀层的厚度。0Cr18Ni9Ti 不锈钢和钛合金钢已被实验证实可作为铝合金相变储热的容器材料,文献[20]指出,在 620 °C 左右,容器材料可采用普通碳钢。文献[20]还指出,为进一步减缓铝基合金的浸蚀,可在容器材料的表面涂敷高温防腐涂料,以提高容器材料的抗熔融铝合金侵蚀的能力。高温防腐涂料对扩散层厚度的影响列于表 2。

表2 高温涂料对扩散层厚度的影响^[20] (实验时间 360 h)
Table 2 The effects of high-temperature coating material on thickness of diffusion layer^[20] (experimental time 360 h)

材料	扩散层厚度/mm	
	无涂料	有涂料
普通碳钢	0.153	0.097
0Cr18Ni9	0.200	0.126

4 Al基金属相变储能材料的应用

中科院广州能源所在 20 世纪 90 年代初研制出了以铝硅合金为储能材料、以普通碳钢为外壳的储能元件。该元件具有储能密度大、热导率高、腐蚀性小等特点,并能在 700 ℃ 以上长期工作。

Al 基金属相变储能材料可应用于电力调峰^[21]。利用铝基三元合金相变材料的显热及相变潜热,在用电低谷时将电能以热能的形式储存起来,待用电高峰时,利用低温空气通过储能换热器将所储存的热能以热风的形式提取出来,还可通过装置内的气-水换热器,将部分热风转换成热水,达到供暖和提供生活用热水的目的。

Al 基金属相变储能材料可应用于太阳能的利用上^[22]。我国科学家利用铝基合金作为相变储能材料,以耐热的 Fe-C 合金作为容器外壳组成储能元件,通过聚光式太阳灶,实现太阳能 600~700 ℃ 的高温储存,这种高温能源导热系数高,热交换速度快,可以用于煮饭、炒菜、烧水,也可以作为建筑物采暖的辅助能源。

以铝基合金作为储热介质也有不少新型发明^[23-29],如多功能电热盘,储能式电火锅,多功能高效自动电饭锅,储能式多功能电热锅,金属与熔盐储能式供热装置,金属相变储能蒸汽锅炉,蓄热电热水器等。

参考文献:

[1] 曹庆涵.关于建筑节能与建筑设计[J].节能技术途径,1983(6):37-41.
[2] 张正国,文磊,方晓明.复合相变储热材料的研究与发展[J].化工进展,2003,22(5):46-50.
[3] FARKAS D, BIRCHENALL C E. New eutectic alloys and their heats of transformation [J]. Metallurgical

Transaction A,1985,16A:323-328.
[4] BIRCHENALL E,BIECHMAN A. Heat storage in eutectic alloys[J]. Metallurgical Transaction A, 1980, 11A:1415-1420.
[5] 蒙多尔福 L F, 王祝堂,张振录,郑璇,等译. 铝合金的组织与性能[M]. 北京:冶金工业出版社,1988:313.
[6] CHERNEEVA L I,RODIONOVA E K,MARTYNOVA N M. Use of alloys for heat storage[J]. Izv Vyssh Uchebn Zaved Energy,1982(7):52-56.
[7] 邹向,全兆丰,赵锡伟. 铝硅合金用作相变储热材料的研究[J]. 新能源,1996,18(8):1-6.
[8] 黄志光,梅绍华,吴广忠. 金属相变热能贮存技术的展望[J]. 新能源,1990,12(8):11-16.
[9] 张仁元,孙建强,柯秀芳,等. Al-Si 合金的储热性能[J]. 材料研究学报,2006,20(2):156-161.
[10] 张仁元,孙建强,卢国辉. 共晶铝-镁-锌储能合金的热稳定性和液态腐蚀性[J]. 机械工程材料,2006,30(7):11-17.
[11] 孙建强,张仁元,沈学忠,等. Al-34% Mg-6% Zn 和 Al-28% Mg-14% Zn 合金的热分析研究[J]. 广东工业大学学报,2006,23(3):8-13.
[12] 刘靖,王馨,曾大本,等. 高温相变材料 Al-Si 合金选择及其与金属容器相容性实验研究[J]. 太阳能学报,2006,27(1):36-42.
[13] 刘树勋,刘宪民,李培杰. 高 Co 热作钢在 AZ91D 镁合金液中腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2003,23(2):120-125.
[14] 曾大新,苏俊义,陈勉己. 固体金属在液态金属中的熔化和溶解[J]. 铸造技术,2000(1):33-37.
[15] 夏原,姚牧,李铁藩. 热浸铝镀层的微观结构及形成机理[J]. 中国有色金属学报,1997,7(4):154-161.
[16] 李翠屏. 热浸 Al-Si 渗层的组织分析[J]. 金属学报,1989(10):382-386.
[17] 高聿为. 形变 12CrMoV 钢热浸铝的镀层组织及形成机制[J]. 物理测试,2000(6):7-12.
[18] 顾国成,刘邦津. 热浸镀[M]. 北京:化学工业出版社,1988:76.
[19] 杨世伟,李莉,罗兆红. 1Cr18Ni9Ti 钢热浸镀 Al-Si-RE 的抗高温氧化性[J]. 腐蚀与防护,2000,21(2):64-70.
[20] 余岩. 储能铝合金容器的腐蚀与防护的研究[D]. 广州:广东工业大学,2003.
[21] 张仁元,柯秀芳. 新型相变材料与电热相变储能热水热风联供装置及经济性分析[J]. 电力需求侧管理,2002,4(6):23-27.
[22] 黄志光,吴广忠,戴绪绮. 聚光太阳灶用金属相变贮能装置的研究[J]. 太阳能学报,1992,13(3):271-276.
[23] 张仁元,任振根,邹向. 多功能高效电热盘:中国,

90108359. 3[P]. 1992-04-29.
- [24] 张仁元, 任振根, 朱泽培. 储能式电火锅: 中国, 90221936. 7[P]. 1991-04-24.
- [25] 张仁元, 任振根, 邹向. 多功能高效自动电饭锅: 中国, 92227910. 1[P]. 1993-03-17.
- [26] 张仁元, 任振根, 赵锡伟. 储能式多功能电热锅: 中国, 93205389. 0[P]. 1994-06-22.
- [27] 张仁元, 柯秀芳, 陈观生. 金属与熔盐储能式供热装置: 中国, 02152086. 0[P]. 2004-04-16.
- [28] 张仁元, 陈观生, 柯秀芳. 金属相变储能蒸汽锅炉: 中国, 200710027983. 8[P]. 2007-11-07.
- [29] 张寅平, 王磐, 狄洪发. 一种蓄热电热水器: 中国, 200320129736. 6[P]. 2005-01-12.

Research and application of Al-based metal phase change materials

CHEN Xiao, ZHANG Ren-yuan, LI Hui-peng

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: Various parts of Al-based metal phase change materials such as the research situation of studying at home and abroad, liquid state corrosive, compatibility of materials between PCM and container and their applications are introduced in this paper.

Key words: phase change materials; latent energy storage; liquid state corrosive; compatibility