

文章编号: 1000-8055 (2001) 01-0075-05

空间站高温固液相变蓄热容器的实验研究

邢玉明, 袁修干, 王长和

(北京航空航天大学 飞行器设计与应用力学系, 北京 100083)

摘要: 相变材料 (PCM) 容器是空间太阳能动力装置吸热—储热器的关键部件。吸热器的蓄/放热性能及其寿命取决于 PCM 容器的设计与制造是否可靠。文中对 PCM 容器的结构设计及其制造工艺、PCM 的充装工艺、PCM 的熔化—凝固特性和空穴的形成、PCM 熔点及相变潜热的测量以及 PCM 与容器材料的相容性这些关键问题进行了试验研究。

关键词: 空间站; 吸热器; 相变材料; 蓄热; 容器

中图分类号: TK513.5

文献标识码: A

1 引言

相变材料 (PCM) 蓄热容器是空间站太阳能热动力发电系统吸热—储热器 (Heat Receiver-HR) 的主要部件。在轨道的日照期进入吸热器的高强度太阳热流不仅加热了单元换热管内的气体工质, 也加热了 PCM 容器中的相变材料, 并利用 PCM 的固液相变吸收储存一定的热量。当进入轨道阴影期没有外界能量输入时, 液态 PCM 凝固释热, 释放出的热量加热气体工质, 使系统连续运行。这种潜热蓄热的方式, 不仅储热密度大, 可以减小 HR 的重量和尺寸, 而且由于物质相变时温度基本不变, 能够满足发电系统的平稳运行。当采用潜热蓄热系统时, 一个很重要的问题就是 PCM 及容器材料的选用^[1,2]。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, 目前所见到的 HR 设计^[3~5], 均采用盐类 PCM, 主要是氟盐。采用盐类 PCM 有 3 个优点: 一是相变潜热高; 二是相变温度和热机循环 (闭式布雷顿循环—CBC) 的最高温度相适应 (一般高出 30℃~50℃); 三是和金属容器材料的相容性较好。但它也有两个严重的缺点: 一是由液相转变

为固相时有较大的体积收缩, 如 LiF 高达 23%; 二是热导率低。这两个缺点导致阴影期 PCM 凝固时在容器内形成空穴, 造成日照期内出现“热斑” (hot spots) 和“热松脱” (thermal ratcheting) 现象, 使得容器壁面出现局部的过高压力和局部过高温, 并由于较大温度梯度而出现较大热应力。而且 PCM 熔化/凝固交替进行, 很容易导致容器材料的热疲劳破坏。当前研究应用最广的 PCM 是 LiF 和以 LiF 为主的 80.5LiF-19.5CaF₂ (摩尔百分比)。

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, BA & E 公司报导了 Inconel617, Haynes188, Haynes230 和 316ss 四种金属容器材料和 LiF-CaF₂ 在 871℃下 500 小时的相容性试验^[6]。试验结果表明, 这些合金在真空下均有好的抗腐蚀性。综观吸热—储热器的研究发展历程, 由于存在许多技术以及制造工艺方面的问题, 仍处于概念设计与研究阶段, 本文的研究工作在参考国外比较成熟的技术基础上, 结合国内现有条件、材料及加工工艺水平, 对空间站吸热器高温蓄热方面的一些关键技术开展了初步试验研究。

收稿日期: 2000-10-21; 修订日期: 2001-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59876003)

作者简介: 邢玉明 (1966-), 男, 北京航空航天大学飞行器设计与应用力学系副教授, 博士

2 PCM 容器的设计、制造与封装

2.1 容器的设计

包覆换热管的相变材料容器可采用两种结构形式: (1) 同心套管形式。套管的环形空间由径向翅片分隔, 每个翅片上开两个孔。制造时先将翅片焊在内管上, 再套上外套管, 从端部充灌 PCM 后密封。翅片既能强化传热, 又能改善空穴分布, 防止出现热松脱。(2) 单个独立的相变材料容器。每个小容器分别套装在工质导管上, 容器与气管的交界面用钎焊连接以减少接触热阻。由于采用一个个孤立的小室实现 PCM 充分间隔化, 可以控制空穴分布, 增加热耦合, 解决热松脱问题, 同时可靠性较高, 局部损坏对整个吸热器的换热能力影响较小。缺点是容器制造和 PCM 充装工艺复杂。第一种结构形式虽加工方便, 充装 PCM 也容易, 但各小室相通, 间隔化较差。一旦某根换热管出现问题, 对整个吸热器性能影响较大。总的来说, PCM 容器设计是一个尚未完全解决的问题。

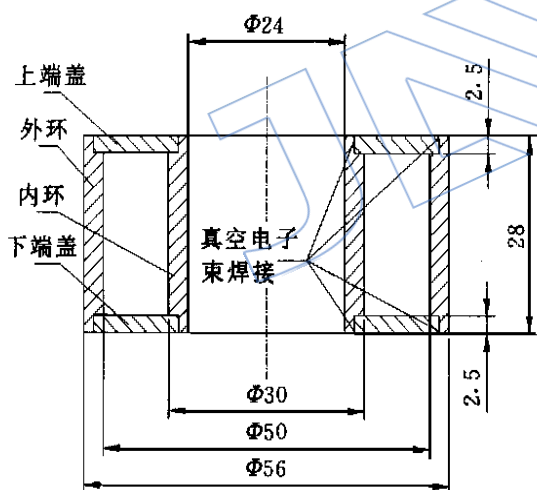


图 1 PCM 容器结构尺寸

本研究中 PCM 容器设计采用第二种结构形式, 即一个个独立的容器包裹。每个容器纵向尺寸为 23 mm, 内外环间隙 10 mm (Garrett 公司 PCM 容器纵向 25 mm, 间隙 11.5 mm)。采取这样的设计是为了: (1) PCM 容器充分间隔化, 每个小容器单独密封, 纵向尺寸为 23 mm, 它限制了空穴的纵向运动, 减少了产生热松脱的可能性。(2) 尽量减小径向热阻。容器内外环之间间隙很小, 仅为 10 mm。同时容器的上、下端盖两个侧壁可以起到加强热导的作用。较好的热耦合降低

了“热斑”温度, 同时也能改变空穴分布, 以改善“热斑”形成的环境。(3) 相邻小容器的侧壁之间有空隙。改善了容器的应力状态。(4) 由于采用完全密封的小容器。少量容器的破坏不会对整个循环工况有多大影响, 增加了可靠性。容器的结构尺寸如图 1 所示。容器材料分别尝试采用了 H861, H800, 3Cr18Ni25Si2, Incoloy800H, Haynes188。

2.2 容器的制造与封装

首先对容器材料在真空条件下固溶处理 (固溶温度: 相变点附近, 固溶时间 20 min), 一方面有利于机械冷加工, 另一方面减少焊接热裂纹的敏感性。然后按图 1 所示将内环、外环、上端盖、下端盖按零件图加工好备用。一个完整的 PCM 容器的制造, 包括: (1) 开口容器制备; (2) PCM 的充装; (3) PCM 容器封装。

2.2.1 开口容器的焊装与检验

对加工好的零件表面进行超声波清洗、喷砂、抛光等处理后除去表面油渍和各种氧化物及其它污物, 特别是对焊接区域处。然后采用真空电子束焊接将内环、外环、下端盖焊装成开口容器。焊接时要注意采用较低的焊接线能量工艺参数, 以尽量减少焊缝金属凝固裂纹和热影响区沿晶裂纹的形成。焊接过程为: (1) 内环圆焊缝的电子束 3 点定位焊; (2) 在工装夹持下围绕内环轴线方向旋转完成内环圆焊缝焊接; (3) 外环圆焊缝焊接方法同内环。焊接工艺参数: 加速电压 60 kV, 束流 12 mA, 聚焦电流 618 mA, 焊接速度 18 mm/s, 工作真空度 2×10^{-4} torr。焊后对每一条焊缝先进行目测检验外观成形, 然后在显微镜下观察其表面微裂纹。对在显微镜下发现微裂纹的个别焊缝施行钨极氩弧焊填 GH188 材料重熔修复。

2.2.2 PCM 的熔敷与充装

PCM 采用 80.5L IF-19.5CaF₂ 共晶混合物, 其熔点为 1042 K。步骤为: (1) PCM 的物理混合。将相变材料 L IF 和 CaF₂ 按质量百分比 57.83% 和 42.17% 配成一定重量的混合物, 经机械搅拌均匀。放入真空加热炉中加热熔化形成 80.5L IF-19.5CaF₂ 的共晶盐。(2) PCM 的充装。将共晶盐放入 Al₂O₃ 或石墨坩锅中, 在氩气保护气氛下加热至 900℃ 熔化后直接液态注入开口容器中, 然后缓慢冷却。对熔敷充装后的开口容器观察, 发现凝固后有空穴或气泡的形成。在 1-g 下, 空穴出现在重力作用反方向所形成峰面的最

高位置处。

2 2 3 PCM 容器的封装与检验

首先对充装了 PCM 的开口容器的焊接区域

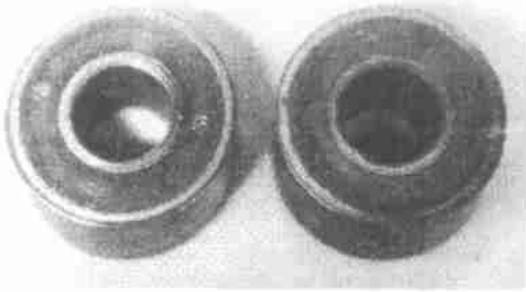


图 2 封装完成的 PCM 容器

表面采用机械加工和手工打磨处理将药迹或其它污物处理干净。然后用与下端盖同样的方法将上端盖与内、外环焊接好, 焊接工艺参数同上。检验方法同上, 也可用显微 X 光照相检验焊缝穿透深度, 焊缝中的毛细孔等。如图 2 所示为封装完成的 PCM 容器。

3 PCM 熔化—凝固特性试验

3 1 试验简介

试验分两部分进行, 熔化试验和凝固试验。实验设备包括: (1) PCM 容器 9 套, 从 1[#]~9[#] 编号, 相变工质为 80.5L iF-19.5CaF₂, 其物性参数如表 1 所示^[7]; (2) 多功能数据采集仪 1 台; (3) 单相加热电炉 1 台, 配自动温控器, 采用铂铑—铂热电偶 (二级精度) 的毫伏值作为温度信号输入; (4) 已校验镍铬—镍铝、铜—康铜热电偶数支, 直流电位差计 1 台; (5) 冰筒 2 套, 每套又分内外两只 (铁质), 外筒高 220 mm, 内径 Φ92 mm; 内筒高 140 mm, 内径 Φ66 mm。

表 1 80.5L iF-19.5CaF₂ 某些物性参数

	固 态	液 态
密 度 (kg/m ³)	2680	2100
比 热 (kJ/(kg·K))	1.841	1.970
导热系数 (W/(m·K))	5.9	1.7

3 1 1 熔化试验

计算容器显热升温过程所蓄热量, 取 3 号容器为例, PCM 充装量 $M_1 = 58.4\text{ g}$, 容器净重量 $M_2 = 227.4\text{ g}$, 其中容器材料比热 $c = 0.47\text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, PCM 固态比热为 c_s , 液态比热为 c_l

(表 1), 则固、液态下每升温 $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ 所蓄热量分别为:

$$Q_1 = c_s M_1 \Delta T + c M_2 \Delta T = 2.1438\text{ kJ (固态)}$$

$$Q_1 = c M_1 \Delta T + c M_2 \Delta T = 2.2193\text{ kJ (液态)}$$

先将容器加热到几个不同温度, 让其冷却, 测量它的放热量并比较其大小。如果两个温度下放热量之差远大于同等温差下的显热值, 可视其中一个温度点处于熔融区域内。如此确定 PCM 的开始熔化温度 T_s 和熔化结束温度 T_e , 并分别记录 T_s 和 T_e 温度时冰/水的热电动势计算得到熔化开始和结束温度点的放热量 H_s 和 H_e , 则相变潜热值可通过下式计算得到:

$$H_m = \frac{(H_e - H_s) - c M_2 (T_e - T_s)}{M_1}$$

如容器内工质有泄漏, 设泄漏量为 ΔM , 则计算如下:

$$H_m = \frac{(H_e - H_s) - c M_2 (T_e - T_s)}{M_1 - \Delta M}$$

3 1 2 凝固试验

将镍铬—镍铝热电偶铜焊于容器外表面, 输出端接数据采集仪, 在电炉内将容器加热到约 820°C 左右, 保温一段时间直至相变工质全部熔化, 然后分别在空气中或炉内自然冷却, 同时按下数据采集键, 测量容器外表面温度变化, 结果输入计算机自行处理。当工质开始冷凝时, 内部工质降温速度变慢, 其对应容器外表面温度变化趋势也必多减慢。通过测量外表面温度变化, 可以看出相变区温差。

3 2 结果分析

3 2 1 熔化试验

从实验数据表中看出, 容器加热到 767°C 后放热量与最大显热估算值基本相同, 而加热温度

表 2 80.5L iF-19.5CaF₂ 相变潜热测试结果

容器 编号	容器 质量/g	PCM 质量/g	容器总 质量/g	试验后 质量/g	相变潜热 (kJ/kg)
1	228.5	58.5	287	270.2	650.5
2	227.2	56.8	284	267.2	704
3	227.4	58.4	285.5	273.3	744.8
4	229.1	58.9	288	268.5	729.8
5	210.6	59.9	270.5	262.0	723.9
6	228	58.5	286.5	266.4	723
7	227.3	58.6	285.9	271.2	728.8
8	223.9	58.1	282	267.2	753
9	228.9	57.9	286.8	268.5	725.9

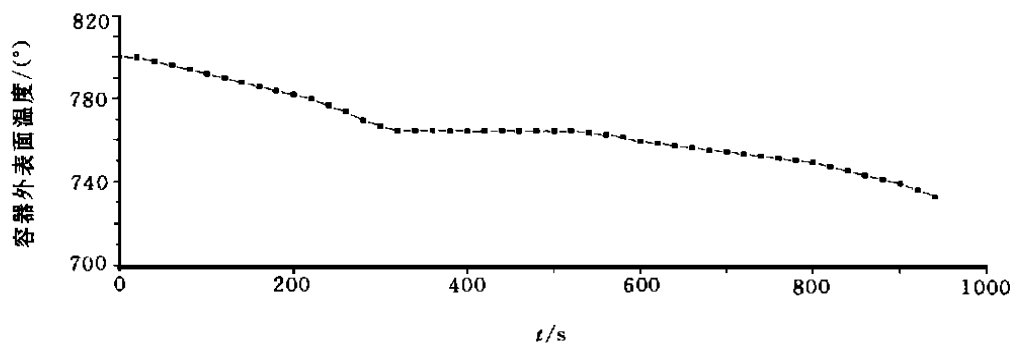


图3 PCM 容器炉内自然冷却曲线

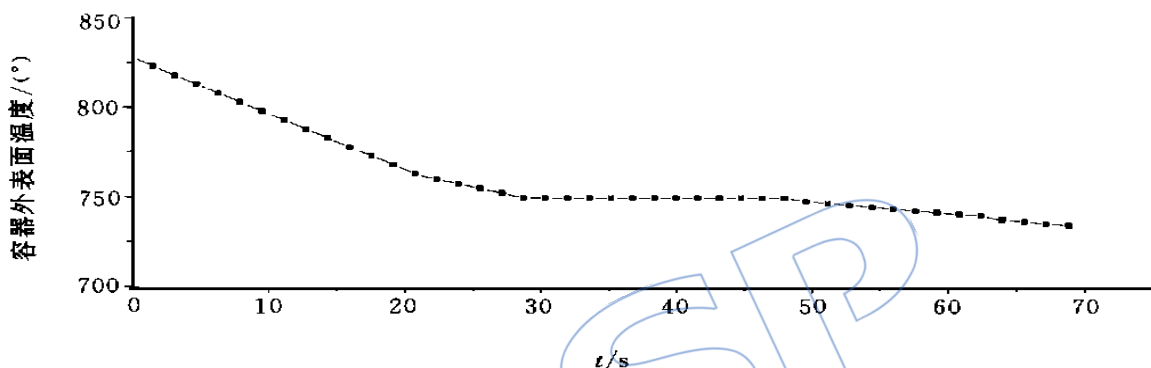


图4 PCM 容器炉外自然冷却曲线

高于此温时, 放热量便有大幅度增加, 因此融化初温可取作 767°C 。当加热温度到 800°C 时, 所释放出热量增加不多, 认为熔化终了温度必然低于 800°C , 加热到 794°C 时, 所放热量与 800°C 时相差无几, 而加热到 785°C 时所放热量远小于 794°C , 可取作 792°C 。即相变区温度认为在 $767^{\circ}\text{C} \sim 792^{\circ}\text{C}$ 。由此得 1[#]~9[#] 相变潜热值如下表 2。

从表中结果可以看出 1[#] 容器比其它低的多, 可能是由于充装或试验中问题造成, 将其忽略。其余 8 个容器平均值为 729 kJ/kg , 比国外公布的数据 790 kJ/kg 低 7.7%。究其原因可能如下 (1) PCM 纯度不够; (2) 试验中测量误差; (3) 工质的泄漏问题。

3.2.2 凝固试验

如图 3, 图 4 所示分别为容器在炉内和炉外冷凝曲线, 从图中看出相变温度区是明显存在的。容器外表面温度变化曲线反应了凝固过程中的分段现象, 即液态冷却、相变、固态冷却 3 个阶段。因冷却条件不同, 具体数值有一定差异。PCM 相变温度为 $792^{\circ}\text{C} \sim 767^{\circ}\text{C}$ 不随冷却条件变化。炉内冷却时, 外表面温度变化范围 $765^{\circ}\text{C} \sim 745^{\circ}\text{C}$; 炉外冷却时, 换热能力强, 外表面与相变工质温差

加大, 壁温降低, 从 $750^{\circ}\text{C} \sim 734^{\circ}\text{C}$ 。

4 PCM 容器热循环及相容性初步试验

试验旨在检验重力条件下 PCM 容器在不同布置方式下 PCM 凝固后形成的空穴位置, 以及在多个熔化—凝固循环以后检查 PCM 容器是否发生破坏、泄漏或被腐蚀, 最后用扫描电镜分析 (SEM Examination) 被腐蚀的容器断面。图 5 所示为在真空状态下多次热循环后容器完好的照片。图 6 所示为空气气氛下有泄漏发生被腐蚀严重的容器碎片照片。

所有的容器都在 $538^{\circ}\text{C} \sim 843^{\circ}\text{C}$ 之间进行 10 次熔化/凝固循环 (加热 54.7 min, 冷却 36.3 min), 然后检查焊缝确认容器是否完好, 有问题的容器经表面处理重新焊接并接受另外 10 次循环检验。从合格的容器抽检 2 个剖开观察 PCM 凝固后的形态。对水平和竖直放置两种情况下观察发现, 空穴几乎都向背离重力方向迁移形成的峰面位置。

有 4 个容器进行了 200 个循环约 300 小时的长期测试。每个循环 91 分钟 (日照期 54.7 min,

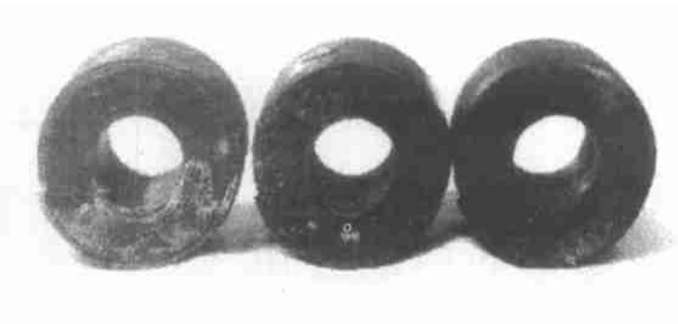


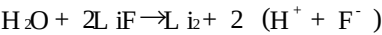
图5 多个热循环后的 PCM 容器

阴影期 36.3 min)。4 个容器全部置于空气加热炉内试验, 其中有两个腐蚀严重, 如图 6 所示。对两个腐蚀严重的容器碎片断面用能谱 X 光分析, 并拍摄了形貌照片。结果表明腐蚀相当严重。如表 3 所示是检测结果。

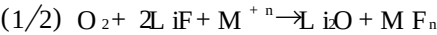
表3 3Cr18Ni25Si2 材料的 SEM 检测结果

	腐蚀严重一侧	腐蚀轻微的一侧
元素	Element/ (%)	Element/ (%)
O	38.27	21.5
Na	1.32	0.34
Al	6.65	0.03
Si	13.82	0.10
Ti	0.18	0.00
Cr	2.75	30.04
Mn	2.95	0.55
Fe	32.87	16.35
Ni	1.19	31.54
总和	100.0	100.00

分析原因主要是 PCM 中存在杂质, O₂ 和水等。在高温下, 氟盐和水发生化学反应形成 HF, 反应方程式如下:



HF 在湿气中分解, 产生了质子酸, 质子酸和合金元素反应形成金属氧化物、氢化物、氟化物, 反应方程式如下:



这两个反应导致了 PCM 容器材料的腐蚀, 金属氟化物能够进一步反应形成金属氧化物。PCM 容器材料不断被氧化, 因此不断被腐蚀。

5 结 论

空间太阳能高温蓄热试验费用高昂, 难度大, 国内刚刚开始开展这方面的工作。本文也仅仅是对相变材料容器的研制作了一些初步探索。

(1) 摸索了 PCM 容器热设计和可靠性设计的一些原则。即一方面要强化热传导, 一方面要减少空穴的产生对容器寿命造成的危害; (2) 摸



图6 被腐蚀 PCM 容器碎片

索了 PCM 容器制造、PCM 充装以及容器的封装和质量检测一整套加工工艺。特别要注意 PCM 的除氧、除水及高真空封装。(3) 通过熔化/凝固特性试验测得相变工质的相变温度范围为 767℃~792℃, 相变潜热值 729 kJ/kg, 表明该工质蓄热量大, 相变温度高, 适合于高温蓄热的应用。(4) 300 小时热循环和相容性试验表明在真空状态下且焊缝无泄漏时, 有很好的相容性, 容器完好; 而当在空气气氛下容器发生泄漏后, 腐蚀相当严重。另外如果 PCM 充装时除氧、除水不彻底, 封装时真空度不够高, 高温下 PCM 熔化后体积膨胀, 造成容器内压力升高, 会加剧容器腐蚀泄漏。

参考文献

[1] Lacy D E, Hamiton C, Juhasz A. Selection of High thermal Energy Storage Materials for Advanced Solar Dynamic Space Power Systems [R]. Proc 22nd IECEC, 1987.

[2] Crane R A, Dustin M O. Evaluation of Alternative Phase Change Materials for Energy Storage in Solar Dynamic Applications [R]. Proc 23rd IECEC, 1988.

[3] Cameron H M, Mueller L A, Nan Koong D. Preliminary Design of a Solar Heat Receiver for a Brayton Cycle Space Power System [R]. NASA-TM-X-2552, 1972.

[4] Anthony P, Steven T. Space Station brayton Power system [J]. IECEC Paper 85914.

[5] Strumpf H J, Coombs M G. Solar Reciver for the Space Station Brayton Engine [J]. J. Eng Gas Turbines and Power, 1988, 110 (4): 295- 300.

[6] Cotton J O, Sedgwick L M. Compatibility of Selected Superalloys with Molten LiF-CaF₂ Salt [R]. IECEC Paper 899235.

[7] 田文华. 空间太阳能动力装置吸热—储热器 [J]. 空间技术情报, 1992.

(责任编辑 杨再荣)

计算。

参考文献

- [1] Jameson A, Schmidt W, Turkel E. Numerical Solutions of the Euler Equations by Finite Volume Methods using Runge-Kutta Time Stepping Schemes[R]. AIAA Paper 81-1259, 1981.
- [2] Ni R H. A Multiple Grid Scheme for Solving the Euler Equations [J]. AIAA J, 1982, 20 (11): 820.
- [3] 刘建军, 蒋洪德. 高分辨率有限体积LW 格式 [J]. 工程热物理论, 1993, 14 (3):
- [4] 刘建军, 蒋洪德. 用多重网格TVD-LW 格式数值求解N-S 方程 [C]. 中国工程热物理学会第十届年会论文集, 1993.
- [5] 刘建军, 蒋洪德, 蔡睿贤. 二维叶栅流的准确快速Euler 解 [C]. 中国工程热物理学会第七届年会, 1990.
- [6] Baldwin B M, Lomax H. Thin Layer Approximation and Algebraic Model for Separated Turbulent Flows [R]. AIAA Paper 78-257, 1978.
- [7] 朱永波. 二维叶栅非定常流动数值研究 [D]. 中国科学院工程热物理研究所, 1998.
- [8] Hodson H P, Dominy R G. Three-Dimensional Flow in a Low-Pressure Turbine Cascade at its Design Condition [R]. 86-GT-106.

(责任编辑 杨再荣)

Numerical Simulation of Cascades with Different Turbulence Models

ZHU Yong-bo¹, ZHAO Xiao-lu², CAI Rui-xian²

1. Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract The finite-volume TVD-LW N-S solvers were developed by using B-L model of high Re number $k-\epsilon$ model and low Re number $k-\epsilon$ model respectively. Some numerical examples have been calculated to demonstrate the resolving capability of the numerical method for boundary layer, separative region and shock. The advantage of B-L model is simplicity and convenience. The $k-\epsilon$ model has high adaptability, and can be divided to two types. One is low Re number $k-\epsilon$ model, for which the wall function is not used; and the other is high Re number $k-\epsilon$ model, for which the wall function is used. The precision of the low Re number $k-\epsilon$ model is better than that of high Re number $k-\epsilon$ model, but it requires more computer time, storage capacity, and larger grid. The $k-\epsilon$ model can predict boundary separation. For convectional calculation, high Re number $k-\epsilon$ model is more suitable as it can provide required precision with coarser grid.

Key words: N-S equation; turbulence model; cascade flow; calculation

(The Chinese text of the following abstract is printed in PP75- 79)

Experimental Investigation of Thermal Energy Storage Container of Phase Change Materials for Space Station

XING Yuming, YUAN Xiu-gan, WANG Chang-he

(5th Dept., Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract Container of Phase Change Material (PCM) is a key part of heat receiver in space solar dynamic power system. The receiving/releasing heat performance of heat receiver and its duration depend on reliability of PCM container design and fabrication. The structural design and fabrication technology of container and the filling of PCM were researched. The melting/Solidifying experiments were completed. The phase change temperature and the latent heat of LiF-CaF₂ were measured. Several high-temperature alloys have been tested for compatibility with molten salt LiF-CaF₂ at 843°C.

Key words: space station; heat receiver; phase change material; thermal energy storage; container