



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88104148.3

[51] Int.Cl⁴
C04B 37/00

[43] 公开日 1989年1月18日

[22]申请日 88.7.5

[30]优先权

[32]87.7.6 [33]US [31]069.732

[71]申请人 兰克西敦技术公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 罗伯特安东尼·拉普
埃文斯·艾伦拉罗克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 任宗华

说明书页数 18 附图页数:

[54]发明名称 生产陶瓷/金属贮热介质的方法及其
制品

[57]摘要

通过母金属体的直接氧化生产的包含母金属体和自粘聚性陶瓷层的热贮存介质,陶瓷体完整地形成在金属体上而且密封住所说的金属体,氧化反应从所述金属块体表面向外,在整个母金属体上形成氧化反应产物层,该产物层密封住未反应的母金属,而且,由于母金属的消耗而导致空腔的形成。

<19>

1. 一个生产一种直接接触热贮存介质的方法，该介质包括一个母金属坯体和一自粘聚性的陶瓷层，陶瓷层与金属坯体形成一整体而且密封住所说的金属坯体，该方法包括：

(a) 在有氧化剂存在时，将母金属坯体加热到高于所述母金属的熔点而低于在步骤(b)中形成的其自身氧化反应产物熔点的温度，以形成熔融母金属，和

(b) 在所述温度下，

(i) 将所述的熔融母金属与所述氧化剂，从所述坯体的表面向外进行反应，与母金属体完整地形成一层氧化反应产物层。

(ii) 所述的熔融母金属传送经过所述氧化反应产物，与所述的氧化剂接触，以致于氧化反应产物不断地在所述氧化剂和先前形成的氧化反应产物之间的界面处形成，由此从所述表面向外不断地形成一个逐渐增厚的氧化反应产物层，与此同时，消耗从所述坯体提供的熔融金属，

(iii) 上述反应持续充分长时间，使得所述逐渐增厚的反应层达到充分的厚度，以便密封住未反应的母金属，而且，由于上述的消耗造成空腔，和

(c) 回收最终所得的热贮存介质。

2. 一个生产一种热贮存介质的方法，该介质包括一个母金属坯体和自粘聚性的陶瓷复合体容器，陶瓷复合体容器与上述的母金属坯体形成整体，而且，密封住所说的金属坯体，该方法包括：

(a) 提供一种与母金属坯体表面接触的填充物材料体。

(b) 在氧化剂存在下，将所说的母金属坯体加热到高于所述母金属的熔点而低于在步骤(c)中形成的其自身氧化反应产物熔点的温度，以形成熔融母金属，

(c) 在所述温度下，

(i) 将所述的熔融母金属与所述氧化剂，从所述坯体的表面向外进行反应，在所述坯体上形成氧化反应产物层；

(ii) 将所述的熔融母金属传送经过所述氧化反应产物，朝向所述氧化剂处并朝向和进入上述的填充物材料体，以致于氧化反应产物不断地在所述氧化剂和先前形成氧化反应产物之间的界面处形成，由此，从所述表面向外，不断地形成一个渗入所述填充物材料的逐渐增厚的氧化反应产物层，与此同时，从所述坯体消耗熔融金属；

(iii) 上述反应持续充分长时间，足以使得上述逐渐增厚的反应层达到充分厚度，以便至少部分嵌入所述填充物材料中，因此而密封住未反应的母金属；而且，由于上述的消耗造成了空腔，和

(e) 回收最终所得的热贮存介质。

3. 权利要求1 或2 的方法包括提供一种隔离剂至少从所述母金属坯体部分地隔开，并且对所说的隔离剂继续所说的反应，由产生通过所说的隔离剂建立所说的厚度层。

4. 权利要求1 或2 的方法，其中所述母金属是铝，所述氧化剂包括空气。

5. 权利要求4 的方法，其中所说铝母金属包括从硅或镁中选出的组分或其混合物。

6. 权利要求4 的方法，其中所述温度范围约从690 °C到1450 °C。

7. 权利要求1 或2 的方法，包括与所述母金属一同使用的一种掺杂剂。

8. 权利要求4 的方法，包括与所述母金属一同使用的一种掺杂剂。

9. 权利要求2 的方法，其中所述氧化剂是蒸气相氧化剂，所述填充物材料体对所述氧化剂是可渗透的，而且，能让氧化反应产物的生长向其中渗透。

10. 权利要求9的方法，其中所述的母金属是铝，所述氧化剂是空气，而且包括与所述母金属一同使用的一种掺杂剂。

11. 权利要求10的方法，其中所述的母金属由铝和硅的合金组成。

12. 权利要求11的方法，其中所述的合金是一种低共熔合金。

13. 权利要求2、9、10、11或12的方法，其中所述的填充物材料具有下列特点，(1)保持充分的合适性，以适应所述母金属的熔点体积变化和所述母金属与所述填充物之间的差热膨胀，和(2)至少在其包裹所述母金属坯体的支撑区里，仅仅在高于所述母金属熔点而低于但充分接近氧化反应温度的温度下，填充物本身是自粘接的，以提供上述的适应性，从而，所述填充物具有充分的粘聚强度，足以防止所述母金属的所说的空腔的传的塌陷。

14. 根据权利要求3的方法，其中所述的隔离剂选自烧石膏、波特兰水泥、硅酸钙及其混合物。

15. 根据权利要求3的方法，其中所述母金属是铝，所述氧化剂是含氧气体；而且，包括与所述母金属一同使用的掺杂剂，以及所述的隔离剂是可透气的，并选自烧石膏、波特兰水泥和硅酸钙及它们的混合物。

16. 权利要求2的方法，其中所述填充物材料是金属氧化物、硼化物、碳化物或氮化物

17. 权利要求2的方法，其中所述的填充物材料选自氧化铝、碳化硅、涂碳陶瓷、二氧化硅、粘土、氮化铝、氮化硅、二硼化钛、二氧化钛或它们的混合物。

18. 权利要求2的方法包括提供一种固体氧化剂原料并将所述原料掺入所述的填充物材料中，使所述原料与所述母金属反应，形成所述氧化反应产物。

19. 权利要求2的方法包括提供一种液体氧化剂原料，并将所述原料掺入所述的填充物材料中，使所述原料与所述母金属反应，形成所述氧化

反应产物。

20. 权利要求18或19的方法，其中所述原料是与蒸气相氧化剂一同使用。

21. 权利要求1或2的方法，其中所述母金属由铝和硅的合金组成。

22. 权利要求21的方法，其中所述合金是一种低共熔合金。

23. 权利要求21的方法，其中所述合金还包括镁。

24. 权利要求1或2的方法，其中所述母金属选自硅、钛、锆、铪和锡。

25. 一种热贮存介质，它包括来源于母金属坯体的金属芯子，和自粘聚性陶瓷容器，该陶瓷容器与所述金属芯子形成一个整体并密封住该金属芯子，所述容器包括一个三维联接的氧化反应产物，该氧化反应产物是所述母金属坯体的一部分与氧化剂在高于所述母金属熔点的温度下反应而得的，由所说的部分消耗掉的所述的母金属坯体产生了所说的芯子和空腔。

26. 权利要求25的热贮存介质，其中母金属包含铝，所述的氧化反应产物包括氧化铝。

27. 权利要求25或26中的热贮存介质包括由所述陶瓷容器牢固地埋置的填充物材料。

生产陶瓷/金属贮热介质的方法及其制品

本发明涉及一种制造直接接触的热贮存介质的方法，该介质包含由一整体形成的陶瓷容器密封住的金属体及其产品。特别是本发明涉及一种制造热贮存介质的方法，该方法通过将大块前身金属直接氧化形成一个陶瓷壳，该壳与未反应的金属成为一整体并密封住未反应的金属，在作为热贮存介质装置期间，它经历一个熔化和冷凝的变化过程。

与许多其它材料比较，公认金属为具有高热导性，并对其进行研究用作热贮存介质，在这种应用中，作为热贮存介质的金属经历一个加热时熔化而且冷却时冷凝的连续循环过程，因此，通常称为相变材料。某些金属（和合金）具有相当高的变化潜热；而且，对用于热交换和热贮存来说，还具有一个重要的优点，就是上述金属的热交换器面积与贮存体积之比在给定的循环时间内比具有低热导率的材料小得多。此外，在任何材料的熔点下，能吸收熔化潜热。然而若在热贮存应用中能有效地利用潜热变化的温度下，一般金属是不适用的，因为金属在熔化时不能维持自身的形状或刚性。

在这种情况下，一种方便的用作金属热贮存介质的容器将能便于在容器外部和金属之间的热传导，并且，仍然保持其机械性能，尽管由所包含的金属使之产生相变（熔化和冷凝）。再者，所密封的相变材料将便于其与能量传导液体的直接接触。能够将热传导给金属的陶瓷容器，在工作温度下结构上仍然足以坚固地盛有工作用金属，这种陶瓷容器会满足这些标准。

美国专利4,146,057（1979年3月27日授予 J. Friedman 等人）披露了一种能量贮存系统，这个系统用来缓冲能量提供和使用之间的间断性

和/或不同步性。该能量贮存系统包括含有一陶瓷容器的缓冲区域，一个由该陶瓷容器充以铝-铷-钾环和一个能源和能量输出环。除了在一热贮存系统中可用作盛装铝的陶瓷容器的一般陈述外，没有披露或建议这种陶瓷如何生产。仅仅说是一种金属反应产物层。

美国专利2,823,151 (1958年2月11日授予 Yntema 等人) 披露在一个金属基体上形成一种含有合金或金属互化物薄层，特别是一种钼金属基体，为了使基体能抵抗在高温时的氧化。该薄层被称作钼-硅-硼合金或金属互化物，而且，通过使下面的钼与硅和硼反应在钼金属基体上形成，或者通过用钼涂在非钼金属基体上，然后使钼与硅反应。然而，这项专利仅仅指出一种涂敷方法，没有提供热贮存介质的途径，因为钼既没有熔化也没有经历熔化和冷凝相变。更进一步说，Yntema 等人没有披露使金属基体或基底氧化以生成一密封的陶瓷容器，使其能盛有熔融状态的钼金属基体。

英国专利申请2,159,542 (1985年3月13日由 Zielinger 等人提出) 涉及一种在金属表面上生成一种各向同性的防护性氧化物层，在其内部，该层的生长速度是通过改变生长环境的氧气压力来进行控制的。然而 Zielinger 等人既没有披露或提出生长一种具有任何合适强度的陶瓷层来盛有处于熔融状态的涂层金属，也没有提出形成热贮存介质。

Rapp 等发明的美国专利4,657,067 披露了一种利用低共熔合金的熔化热而获得的热贮存材料。这种合金形成了一个比低共熔芯体熔点更高的外壳。该材料的形成是通过熔化一种相变合金，然后，缓慢冷却熔融物，这样使得在整个组成的固化过程中首先出现高熔点材料，并且密封住低熔点的内部低共熔芯体材料。

一种新颖而有效的利用大块前身金属 (母金属) 的直接氧化来生产自支撑陶瓷体的方法披露于以下共同未决和共同所有的专利申请中。这种直接的氧化过程适合于生产一种含有自密封金属的热贮存介质的工艺过程。

与之相应，共同所有美国专利申请（编号818,943, Newkirk等人1986年1月15日提出申请）描述了一种通过熔融母金属的直接氧化生产陶瓷材料的通用过程。在该过程中，氧化反应产物最初在暴露于氧化剂的熔融母金属体的表面上形成，然后，随着熔融金属经过氧化反应产物的传送到达在氧化剂和先前形成的氧化反应产物的界面处与氧化剂接触，在界面处它的反应使得氧化反应产物层不断增厚，于是，这种氧化反应产物开始从表面向外生长。该过程可能可以通过采用能与母金属形成合金的掺杂剂而得到加速，例如，在铝母金属，在空气中氧化的情况。通过采用将掺杂剂施加到母金属的外表面上的方法，可使这种方法得到改进，如在共同所有专利申请书美国专利编号822,999(Newkirk等人1986年1月17日提出申请)中所披露的。在此专利中，氧化被认为有其广泛的意义，氧化意味着一种或多种金属将电子给予其它元素或元素的化合物，或者与它们共用电子，以生成化合物。与之相应，“氧化剂”这个词表示电子受主或共用者。

在共同所有美国专利编号819,397 申请书（Newkirk等人1986年1月17日提出申请）中所描述的一种生产陶瓷复合材料产品的过程中，通过向与熔融母金属体邻接的填充材料床中生长多晶陶瓷产品的方法生产复合陶瓷产品。该熔融母金属与气相氧化剂反应，例如氧气，形成透过填充物的陶瓷氧化反应产物。随着熔融母金属不断被吸出透过氧化反应产物并与氧化剂反应，最终所得氧化反应产物（例如氧化铝）能生长进入或透过填充物块体。填充物颗粒被埋置在包含复合氧化反应产物组成的多晶陶瓷产物当中。该共同所有专利申请没有披露使直接氧化过程适合于围绕金属基体形成一陶瓷容器。然而，本发明提供了一种利用直接生长过程产生围绕金属体产生一陶瓷容器来形成热贮存介质的方法。

共同所有专利申请书美国专利编号861,025（1986年5月8日提出申请）披露了一种特别有效的方法，在该方法中填充物成形为与最终复合材料产品所要求的几何形状相应外形的预成型体。该预成型体利用传统的方

法制造，以获得足够的外形完整性和生坯体强度；而且，应对氧化反应产物的传送具有可渗透性。此外，还可以采用填充物材料的外加剂和各种粒径。

可以采用隔离剂材料来显著地抑制或阻止氧化反应产物在所选择的边界处的长大，以确定陶瓷结构的外形或几何形状。这项发明已在共同所有美国专利申请书编号861,024 中进行披露，该专利由Newkirk等人在1986年5月8日提出申请，题名为“利用隔离材料生产成一定形状的陶瓷复合材料的方法”。

共同所有专利申请书美国专利编号823,542 (1986年1月27日提出申请) 和美国专利编号896,157 (1986年8月13日提出申请) 披露了生产含空腔的陶瓷体的方法，这种陶瓷体尺寸大小和厚度，使用以前可利用的技术很难或不可能复制出来。在该发明中所描述的包括将一个一定形状的母金属前身埋在合适的填充物中，和利用将母金属氧化所得的陶瓷基体渗入填充物中，以形成所述母金属与氧化剂反应形成的多晶氧化反应产物和可选择的一种或多种金属成份。更特别的是，在这项发明的实践中，将母金属成型为一个模型，然后，用合适的填充物埋上或包围上，该填充物会反型复制出已成型的母金属的形状。在该方法中，填充物：(1) 当需要时，当氧化剂是气相氧化剂的情况，填充物对氧化剂是可渗透的；而且，在任何情况下，填充物对生长中的氧化反应产物渗入是可渗透的；(2) 填充物有足够的适应性，从而在温度升高阶段以上，适应填充物与母金属间的差热膨胀，和该金属任何的熔点体积变化；和(3) 当需要时，至少是在其覆盖模型的支撑区内填充物本身是自粘合的，从而使所述的填充物具有足够的凝聚强度，当母金属移动时，能维持住用填料床反型复制的几何形状如下所述。将包围住的或埋住的成型母金属加热到高于其熔点而低于其氧化反应产物熔点的温度范围，形成熔融母金属。在此温度区域或段落内，该熔融母金属与氧化剂反应形成氧化反应产物。至少该氧化反应产物的一部

分保持在此温度区域内，而且，在熔融金属体和氧化剂二者之间并与之相接触，从而熔融母金属不断地从熔融金属体中吸出并透过氧化反应产物，随着氧化反应产物在氧化剂和先前形成的氧化反应产物之间界面处的填充物床中不断地形成，同时形成了空腔。这种反应在此温度区域内继续进行一段充分的时间，随着氧化反应产物的生长，至少使氧化反应产物部分地嵌入填充物中，形成在其内部具有前述空腔的复合材料块体。最后，最终将所得的自支撑复合材料块体从多余的填充物（如果有的话）中分离出来）。

前述的每个共同所有专利申请书的的全部内容（都是均授以同一所有者）引入本文作为参考。

根据本发明，可以提供生产一种热贮存介质的方法，该热贮存介质包含一金属芯体或块体和一自粘聚性的陶瓷容器。该陶瓷容器是由熔融的母金属体与氧化剂（最好是蒸气相氧化剂）反应的一部分形成的，是与金属基体形成整体并密封住金属基体。因此该陶瓷容器包含熔融母金属和氧化剂的氧化反应产物；而且，热贮存介质还包括未发生氧化反应而形成陶瓷容器的未氧化母金属的剩余块体。

母金属体在有氧化剂存在的条件下加热到高于母金属熔点而低于氧化反应产物熔点的温度，由此形成熔融母金属体。在此温度下，熔融母金属与氧化剂从母金属体表面向外反应，该氧化反应产物促进了对未反应的熔融母金属体的密封。熔融母金属传送透过密封的氧化反应产物与在氧化剂和先前形成的氧化反应产物的界面处存在的氧化剂接触，从而，不断形成从母金属体表面向外部发展的逐渐增厚的氧化反应产物层或容器，而且，消耗大量里层的熔融母金属。对空气作氧化剂的铝母金属的温度是690~1450℃。

熔融母金属传送透过反应产物层，与氧化剂接触并进行反应，这个过程进行充分长时间，足以产生作为陶瓷基体容器的氧化反应产物的密封层，该陶瓷基体容器具有足够的壁厚来盛装包含有未反应的或未氧化的剩余母

金属体，并且在使用期间，当由壳体密封住的金属体可能熔化时，要能够承受住荷载。该壳体的厚度将取决于像母金属的本性或组成、母金属体的尺寸、和最终应用的参数或条件这样一类的因素。因此，最终的产品是由一个本身是自粘聚性的陶瓷容器覆盖住或封闭住含有未反应的或未氧化的母金属的母金属体，该陶瓷容器包含熔融母金属与氧化剂的氧化反应产物。由随同在此产生的陶瓷容器密封住的未反应或未氧化母金属的数量和体积少于包含作为本过程前身的母金属体的母金属的数量和体积。于是，由于反应形成陶瓷容器后母金属量的消耗，在陶瓷容器内部本能地形成空腔或空隙。在贮存介质的工作期间，这种空腔或空隙能够吸收金属体的膨胀，否则，由于当密封住的块体熔化时的体积变化，或者，在陶瓷容器和底层金属体之间的热膨胀的不匹配，将导致陶瓷容器的开裂或破坏。

在一推荐的实施方案中，该容器包括一包埋有合适的填充物的陶瓷基体，最好选陶瓷填充物。相应地将填充材料体与母金属表面相接触，最好将填充物作为涂层施加在母金属体上。可以采用像金属氧化物，硼化物，碳化物或氮化物（例如，氧化铝或碳化硅颗粒、纤维或晶须）这样一类的任何合适的填充物。可以通过采用适当的载体将填充物材料涂敷到母金属体的表面上，以便使涂层具有足够的情性强度。例如，可用有机粘结剂作为载体，它能在工艺过程期间燃烧掉或挥发掉。然后，将母金属体加热，如上所述，熔融母金属将与氧化剂反应形成一个密封的氧化反应产物层。生长的氧化反应产物渗入填充物材料，而且，氧化反应持续进行充分长时间，足以使填充材料由氧化反应产物埋置住或渗透。本方案最终所得的陶瓷容器包括陶瓷氧化反应产物和填充材料的复合物。

在又一实施方案中，本发明的填充材料的涂层可能包括一种能与某一熔融母金属反应形成一个陶瓷支撑区的材料，该支撑区在陶瓷容器的形成过程期间能够盛装或支撑该熔融母金属。例如，以空气作为氧化剂的铝母金属系统用的二氧化硅。

在另一实施方案中，特别是当使用填充材料时，将一种合适的材料放置在邻接填充材料涂层的位置，即放置在与母金属外表面相反的地方，这种合适的材料已在上文中讨论的共同所有专利申请美国专利编号861,024中进行了描述。这种最好是透气性的隔离剂材料根本上阻止或抑制氧化反应产物在隔离剂材料上的发展，因此，也就控制了陶瓷容器的壁厚。例如，这种隔离剂材料可能包括烧石膏和水的料浆或混合物，或者象钙硅石或渥拉斯顿石（一种硅酸钙矿物）这样的颗粒状或纤维状床。

在本说明书和所附权利要求中所使用的以下词汇的定义如下：

“陶瓷”并不是过分地解释为限制于经典意义的陶瓷材料，也就是说，其意义是完全由非金属和无机材料组成。指的是这样一种材料，不管或者是在成份或者是在主要性能上它主要是陶瓷，虽然这种材料可能包括微量的或大量的一种或多种金属成份，和/或孔隙（联通的或孤立的），该金属成份和空隙来源于母金属，或者是由于氧化剂或掺杂剂的还原，其典型的含量范围约为1~40%体积百分数，有可能更高些。

“氧化反应产物”一般是指一种或多种处于氧化状态的金属，其中一种金属已将电子给予另一元素或其组合，或与之共有电子。相应地，在此定义下的“氧化反应产物”包括一种或多种金属与氧化剂的反应产物，正如本申请书所描述的一样。

“氧化剂”是指一个或多个电子受主或电子共有者，在工艺过程条件下，氧化剂可能是固体，液体或气体（蒸气）或它们的某种组合体（例如，一种固体和一种气体）。

“母金属”意图是指相当纯的金属、具有杂质的和/或合金成分的市售金属，以及金属的合金和金属互化物。当指定一特定金属时，要在思想中带有这定义来理解该标定的金属（除非在上下文中另有说明）。

图1是按照本发明制作的大体上呈园柱形热贮存介质中心的横截面剖视图。

图2 是按照本发明制作的热贮存介质的平面图照片。

在本发明的实践中，将一种可以掺杂的（如下文中详细解释的）母金属加工成为一种适当形状或坯体、例如一种球形，园片形，棒状或其它类似形状。将该母金属成型体的表面暴露于或易接近于或接触到一种氧化剂或氧化环境，最好是一种蒸气相的氧化剂。这里所用的坯体的表面是指暴露于氧化剂的外表面或所有的表面，或部分的表面。因而，坯体的表面就会包括一种或多种表面、棱边、平面、凹槽、孔洞、裂缝、隆起、凸缘、或其它类似的形状的面。典型的方法是，将这种金属坯体置于一个耐火的支承物上，比如耐火颗粒的床，当需要的时候，该支承物对蒸气相氧化剂具有可渗透性，而且，这种支承物在工艺条件下是相当惰性的，在那种工艺条件下，该支承物不会被熔化的金属所浸润。如果将母金属坯体放在一个惰性的床上，金属坯体在升温期间就会损失掉它的形状，但是这种形状上的损失通常是很微小的。并且不会妨碍产品最终的使用。在需要的地方，该母金属坯体可以与一种固体或液体氧化剂相接触、或者涂上一层对氧化反应产物生长可渗透的填充物，如下文中详细解释的那样，从而可避免形状的损失。将这个装置装入一个合适的耐火坩埚内。在本实施例中将陶瓷容器埋入填充物材料中（如下文中所详细描述），金属体可以直接沉没进一个合适的填充物材料的床中，例如，装在耐火坩埚内的颗粒、纤维或晶须，或者，首先有一个施于金属表面的填充物材料涂层，然后支承在一个坩埚内。这种填料是典型的陶瓷，例如，氧化铝，氧化硅，或碳化硅，并且，直接氧化的生长延伸到一个要求或选择的深度，如下文中所详述的。

得到的料坯包含有母金属坯体、一个耐火颗粒的支承物或床、一般安置或盛装在一个合适的坩埚或容器中，将该料坯在高于母金属的熔点、但低于氧化反应产物熔点的温度的氧化环境中进行加热。然而，运转的或最优的温度范围不能超出母金属与氧化反应产物熔点之间的整个温度段。因此，在这个温度下或在这个温度范围内，母金属熔化形成熔融母金属，而

且，在与氧化剂接触时，熔融母金属反应形成氧化反应产物层，从而密封住或盛装住未反应的熔融母金属。当持续地暴露于氧化环境下，熔融母金属沿着或朝着氧化剂方向传送进入并透过先前形成的密封的氧化反应产物层。传送过来的熔融母金属，在氧化剂（典型的是大气）与先前形成氧化反应产物之间的界面处与氧化剂接触，为的是继续形成逐渐增厚的从金属坯体表面向外的氧化反应产物密封层，同时消耗大量熔融母金属。因为，陶瓷容器是由于消耗容器内部的母金属，同时，金属与氧化剂反应而向外形成的，因而在容器内部形成了空隙或收缩空腔。

典型情况是，根据本发明制成的作为热贮存介质的陶瓷容器，相对于在容器内部的剩余未反应母金属的厚度或尺寸来说是很薄的。因此，在本工艺过程中先天产生的空隙能够吸收金属基质在工作时由于加热和熔化而产生的膨胀；否则，由于金属基质与陶瓷容器之间的热膨胀不匹配和在金属熔化时的体积变化，造成陶瓷容器的破裂。使反应持续充分长的时间，足以产生合适的壁厚来密封住陶瓷层、壳或容器从而与下面未反应的母金属形成整体的容器。然而，应该明白，虽然陶瓷容器与在下面的未反应母金属已形成整体，并产生了空洞或空隙体积，但当热贮存介质在高于金属坯体的熔点或合金液化温度的温度下工作期间，这种孔和/或所包含的未反应金属的位置可能运动、移位，或换而言之，它们会在容器内受到扰动或重新分布。合适的壁厚将取决于与特定实施方案有关的因素，如母金属的本性或组成、母金属坯体的尺寸和几何形状，热贮存介质在工作中所要承受的工作参数和机械荷载。例如，在直径约1英寸的球形铝合金母金属体上，形成厚约0.04~0.1英寸的陶瓷容器，在高于铝合金液化温度的工作温度下，已发现该陶瓷容器在中等外部荷载下，足以胜任包裹未反应的母金属基质。

本发明的陶瓷容器由熔融母金属与氧化剂的氧化反应产物组成。应该明白，构成陶瓷容器的氧化反应产物可能包含未反应的母金属和/或空隙

率，该空隙率可能是由于部分的或几乎全部金属取代所造成的，而母金属和/或空隙的体积百分数在很大程度上取决于象温度条件、时间、母金属的类型这样一类的因素。氧化反应产物相是晶态的，它至少是部分联接的，最好是三维联接的。因此，陶瓷容器具有典型陶瓷的许多所需性能（即硬度，耐火性，耐磨性等等），同时，还从分布的或传送的未反应金属相中派生出了另外的有利特性（当存在有有效的金属相的场合），特别是较高的韧性和抗断裂性。在本文中更重要的是，具有穿透陶瓷容器壁厚的高热导性；因而，使能量从陶瓷容器的外部能源更有效地传递到作为贮备的金属基质。

在本发明的优选实施方案中，将一种合适填充物的涂层材料施加到母金属坯体的表面上。涂层材料可包括像氧化铝、氮化铝、或者碳化硅颗粒、晶须、纤维等这样一类的情性的填充物材料。将该填充物材料利用任何适当的手段施加到母金属坯体的外表面上，并且与金属坯体的几何形状一致。例如，可以将填充物材料与象聚乙烯醇或甲基纤维素这样一类的有机粘合剂混合，使其在成型期间具有足够的湿强度；而且，在工艺过程温度下，它们会由于蒸发或挥发而除掉。在加热和超过该温度区段期间，填充物材料的涂层应该适应由于在填充物和母金属间的差热膨胀和金属任何熔点的体积变化。当熔融母金属与氧化剂反应时，氧化反应产物生长并渗入填充物材料床或涂层。因此，最终所得陶瓷容器包括具有由嵌入涂层材料成份的氧化反应产物陶瓷基体组成的复合材料。在需要的场合，涂层材料可能包括一种至少能部分地与熔融母金属产生反应的材料。例如，在铝母金属在空气中氧化，而氧化铝作为预期氧化反应产物的情况下，二氧化硅或硅化合物，或者硼或硼化合物，可以作为填充材料。这些化合物至少会部分地与熔融的铝母金属反应。在这种场合下，母金属与氧化剂的氧化反应可能在母金属与填充材料反应之后或同时进行。填充物材料涂层也可以包括象以无机粘土形式存在的混合物这样的活性和情性材料的混合物。因此，调整涂层的成份或性能是可能的。

在本发明的一些实施方案中，其中采用一种填充物材料涂层并将其施加到母金属的表面上，而且，可将一种隔离剂材料放置在邻接涂层材料的位置从而处于母金属坯体的表面相反之处，这种隔离剂材料已在前面讨论过的共同所有专利申请书中，美国专利编号861,024 中进行披露。正如在共同所有的美国专利申请书中所披露的那样，氧化反应产物的生长受到隔离剂的显著抑制，以便将陶瓷基体限制在填充物材料涂层中。就象在上述共同未决美国申请书中所披露的，合适的隔离剂材料可以是任意的材料、化合物、元素、混合物或类似的东西，这些材料在本发明的工艺过程条件下将能保持一定的整体性，不太有挥发性，而且，最好对气相氧化剂是可渗透性的。但可以抑制、阻碍、停止、干扰、阻止氧化反应产物持续生长。与铝母金属和含氧气体氧化物共同使用的合适隔离剂包括硫酸钙（烧石膏），钙硅石、波特兰水泥等硅酸钙，及其组合物。更进一步的是，当使用一隔离剂材料时，也可以包括一种合适的耐火颗粒以便减少任何可能的收缩或开裂，否则，在加热过程期间可能出现这种情况，而且，这将损害陶瓷容器的表面形状。如上所讨论的，有许多的这种隔离剂材料当使其凝结或水解时本身是本能地自支撑的。

虽然在此具体提到铝作为推荐的母金属来说明本发明，也可以使用满足本发明标准而且对热贮存介质有用的其他合适的母金属，象硅、钛、锆、铪和锡。现在参考图1,该图是表示按照本发明制造的热贮存介质。该母金属最好是一种具有高熔化熵的低共熔合金，例如，在含12.5%（重量）的硅下具有580 °C低共熔点的铝-硅合金。为优化热贮存，过共晶合金和三元的或更多元的合金也可能很有用。该热贮存介质包括陶瓷容器4,容器4封住母金属坯体6,包括剩余未传送的和未反应的母金属。由于母金属坯体的消耗产生的空洞或空隙8 具有足够的体积在工作期间吸收金属的膨胀。

在特定的温度和氧化环境条件下，作为热贮存介质很有用的某些母金属在不需特殊条件或限制的情况下，可满足直接氧化反应所必需的标准。

例如，大约含12%（重量）的硅和1%重量镁的4032铝合金可以特别有用。

正如以上陈述的，本发明的母金属可以是相当纯的金属，例如：铝，但最好是含相当数量的硅和/或碳的合金，只要母金属与氧化反应过程是相容的。因此，母金属的同一性可以这样选择那些能获得在最后的热贮存介质或传递介质中使能满足所需热贮存性能。通过改变母金属的合金的成分，作为稳定的热贮存介质，金属坯体在工作期间的相变特性可以进行调整，从而影响该介质的热贮存特性。本发明的金属坯体的鉴别因而不局限于能与氧化剂反应形成氧化反应产物的金属这样的母金属，比如铝在空气中形成氧化铝。例如，铝-硅合金通常具有高热贮存密度，因为铝和特别是硅具有很大的熔化熵。按照本发明，在含高达约30%（重量）的硅的铝合金母金属可以氧化形成氧化铝氧化反应产物的容器，并没有反应显著数量的硅金属。因此，氧化之后的金属坯体的组成可能是不同的，至少在相对比例上不同于开始氧化反应之前母金属坯体的组成。

如以上所述，可以采用一种固体，液体，或蒸气相的氧化剂或者这些氧化剂的组合。例如，典型的氧化剂包括（不限于此）氧气、氮气、卤素、硫、磷、砷、碳、硼、硒、碲及其化合物和混合物，例如，二氧化硅（作为氧的来源），甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、乙烯和丙烯（作为碳的来源），以及象空气， H_2/H_2O 和 CO/CO_2 这样一类的混合物，后两种（即 H_2/H_2O 和 CO/CO_2 ）在还原环境的氧活性中很有用。

蒸气相（气体）是推荐的氧化剂；而且在此所描述的本发明的实施方案中，就是关于采用蒸气相氧化剂的。如果采用气体或蒸气相氧化剂，填充物床或涂层对气体是可透性的，以便当填充物涂层暴露在氧化剂下时，该蒸气相氧化剂能渗透填充物床而与内部的熔融母金属接触。词汇“蒸气相氧化剂”是指一种提供氧化气氛的气化的或通常的气态材料。例如，当铝作为母金属的场合，氧气或含氧气体混合物（包括空气）是最优的蒸气

相氧化剂，由于明显的经济原因，空气常常是最优的氧化剂。当确定一种氧化剂含有或包括一种特殊气体或蒸气时，这是指一种氧化剂其中确定的气体或蒸气，在所使用的氧化环境中得到的条件下，是母金属唯一的氧化剂。例如，虽然空气的主要成分是氮气，但空气中的氧成分是母金属的氧化剂，因为氧气是明显比氮强的氧化剂。因此，空气属于“含氧气体”氧化剂的定义，但不属于“含氮气体”氧化剂的定义。在此和在权利要求中所使用的“含氮气体”氧化剂的例子是“成形气体”，它包含96% 体积的氮气和4 % 体积的氢气。

当使用固体氧化剂时，通常将它分散于整个床，或填充物涂层，或者邻近母金属的涂层部分中，以颗粒或粉末的形式与填充物混合，或者作为填充物颗粒表面的薄膜或涂层。任何合适的固体氧化剂都可以使用，包括元素，象硼或碳，或者可还原的化合物，象二氧化硅或某些比母金属的硼化物反应产物热力学稳定性还低的硼化物。例如，当硼或可还原硼化物作为铝母金属的固体氧化剂时，最终的氧化反应产物是硼化铝。

在某些情况下，与固体氧化剂的氧化反应进行得如此之快以致由于过程的放热特性而使氧化反应趋于熔融。这种现象能够损坏陶瓷体微观结构的均匀性。这种迅速的热反应可以通过混入具有低活性的相对惰性的填充物成分加以避免。这种填充物能吸收反应热来减弱任何过热效应。这种合适的惰性填充物的例子之一是实质上与预期氧化反应产物相同的材料。

如果使用液体氧化剂，整个填充物床或其与熔融母金属邻接部分进行涂层和浸泡，方法是通过浸泡和干燥用氧化剂对填充物涂敷。谈及液体氧化剂时是指这样一种氧化剂在氧化反应条件它是一种液体的材料，而且，液体氧化剂可能具有固体的前身，比如盐，在氧化反应条件下它会熔化。换言之，液体氧化剂可以是液体或溶液，用来浸渍部分或整个填充物，而且，在氧化反应条件下它会熔化或分解来提供合适氧化剂部分。在此定义的液体氧化剂的一些例子包括低熔玻璃。

在本发明特定实施方案的实践中非常有用的填充材料是这样一种材料，在如下所述的本发明的氧化反应条件下，当氧化剂是蒸气相氧化剂时，对气相氧化剂的通过是可透性的。在任何情况下，填充物对氧化反应产物在其中的生长也是可透性的。在工艺过程温度下，填充物还具有足够的起始或迅速形成的粘聚强度，以便借助填充物对母金属坯体的适应性而保持其反型复制的几何形状。当熔融母金属从最初由金属坯体填充的孔洞中迁移之后同时（与迁移同时）形成孔洞。如果使用气相氧化剂，形成的氧化反应产物一般对周围气氛是不可渗透的，因此，窑炉气氛，例如空气，不能进入形成的孔洞。通过这种方式，在由熔融母金属迁移形成的孔洞内形成了低压区域。该氧化反应产物形成的外壳一般在开始太脆弱以致于不能支撑经过它产生的压力差与重力的综合作用，所以无支撑力的外壳将向内塌陷，至少一部分抽空区域被熔融母金属填充，因此而丧失了金属坯体起始建成的孔洞形状。为了避免这种塌陷或部分塌陷，最好是选择这样一种填充物在高于母金属熔点而接近于（但低于）氧化反应产物熔点的温度下，该填充物部分烧结或者是自粘合的；而且，与氧化反应产物的生长层粘合，充分地从空腔的外部提供结构强度，以便保持在空腔形成中保持反型复制的模式几何形状，至少到氧化反应产物结构的生长达到充分厚度，来自支撑以抵抗经过空腔壁产生的压力差。

合适的自粘接填充物是这样一种填充物，在适当的温度下或者本身能烧结或者使其烧结或者通过填充物的合适的外加剂或改变填充物的表面进行粘接。例如，与使用空气氧化剂的铝母金属一起使用的合适的填充物包括，氧化铝粉料，其上加有细粒状的二氧化硅粘接剂或者浇注在氧化铝粉料上。在或低于形成陶瓷基体的氧化反应条件下，材料的这种混合物将部分烧结或粘合。没有这种二氧化硅添加剂，氧化铝颗粒的粘接需要较高的温度。另一种合适的填充物类别包括颗粒或纤维，在工艺过程的氧化反应条件下，这些颗粒或纤维在它们表面上形成反应产物壳从而在所需温度范

围下它们的表面趋于将颗粒粘接起来。在使用铝为母金属，空气为氧化剂的场合，这种填充物类别的一个例子是碳化硅微粒（如500目或更细一些）

在铝氧化反应的合适的温度范围内，这种微粒形成二氧化硅薄壳从而自身粘接在一起。

虽然，在本发明的范围里有这种方案，但并不必须要求整个填充物体或床包含可烧结的或自粘接的填充物，或者含有烧结剂或粘接剂。自粘接填充物和/或粘接或烧结剂可能仅仅分散于邻近床的那部分或与母金属坯体邻接或围绕的填充物中，其深度足以形成烧结，或换而言之，自粘接的形成空腔的包裹层，在氧化反应产物未获得足够的厚度之前，包裹层具有足够的厚度和机械强度以避免孔洞的塌陷。因此，如果包络模型的填充物“支撑区”包括，在合适温度范围内本身是可烧结的或自粘接的填充物，或者包括在适当的温度范围内有效的烧结剂或粘接剂就可以满足上述要求。如在此间和权利要求中所使用的，填充物的“支撑区”是包络母金属坯体的填充物的厚度，通过粘接，至少足以提供保持金属坯体的反型复制几何形状所必需的结构强度，直至生长的氧化反应产物变成为能抵抗如上所述的空腔塌陷的自支撑为止。填充物支撑尺寸大小变化，将取决于母金属坯体的尺寸大小和形状，以及由在支撑区中可烧结的或自粘接填充物所提供的机械强度而定。支撑区可能从母金属坯体的表面扩展进入填充物床中，深入的距离比氧化反应产物将生长的距离要小，或者深入的距离为生长的全距离。实际上，在某些情况下支撑区可能相当薄。例如，虽然填充物的支撑区可能是包裹母金属的填充物床，而且，其自身内部也包裹大量非自粘接或不可烧结的填充物床，但是，在适当情况下的支撑区可能仅仅包括由合适的粘性的或涂层剂而粘附在模型上的自粘接或可烧结颗粒的涂层。

在任何情况下，填充物都不应该以形成不可渗透块体的方式烧结、熔化或反应，从而阻止氧化反应产物穿过其中的渗透，或者，当使用气相氧

化剂时，阻止气相氧化剂在其中的通过。更进一步的是，形成的任何烧结体不应该在如此低的温度下形成，以致由于在生长温度到达之前金属与填充物间的不匹配膨胀而导致破裂，在基体生长期间由于随后基体仅仅填充在粘接的填充物中的裂缝中而产生非均质的复合体。例如，铝母金属不仅仅受到由于固体加热或熔融金属的热膨胀，而且，体积显著增大。这就要或埋置母金属模型的填充物床，在母金属模型相对于填充物产生热膨胀差之前，不烧结或自粘接而形成包络母金属模型的坚硬结构，从而避免自粘接结构的膨胀裂纹。

在那些填充物用其它方法不能具有足够的本身自粘接或烧结特性，从而阻止在先前为母金属所占据的体积处形成的陶瓷层塌陷的情况下可以包括粘接剂或烧结剂作为填充物的一个组分。这种粘接剂可以分散于整个填充物中，或者在那些与母金属靠近或邻接的区域内。满足此目的合适材料包括有机-金属材料，这种材料在形成氧化反应产物所需的氧化条件下将至少是部分分解，而且，充分地粘接填充物以提供所要求的机械强度。粘接剂应不干扰氧化反应过程或者在陶瓷复合物产品中遗留不必要的副产品。适合于此目的的粘接剂在本工艺中是众所周知的。例如，四乙基原硅酸盐是一种典型的合适有机-金属粘接剂，在氧化反应温度下剩下一半二氧化硅，该充分能有效地粘接填充物使其达到所需粘聚强度。

正如在共同所有专利申请书中所解释的，与母金属联合使用的掺杂剂材料明显地影响氧化反应过程，特别是在采用铝作为母金属的系统中。与母金属共同使用或联合使用的掺杂剂：(1) 可以提供作为母金属的合金成分，(2) 可以施加到至少部分母金属的表面上，或(3) 可以施加或掺入进部分或者整个填充物材料中，或者工艺技术(1)、(2)或(3)中任意两种或多种的组合。例如，可以单独使用一种合金掺杂剂或者与第二种外部施加的掺杂剂相组合。在技术(3)的情况下，其中当将另外一种或多种掺杂剂施加到填充物材料中时，应用可以通过在共同所有专利申请书中所说明

的任意合适方式来完成。

特殊掺杂剂材料的作用取决于很多因素。这些因素包括，例如，特殊的母金属，当使用两种或多种掺杂剂时掺杂剂的特种组合，与前身金属的合金掺杂剂联合使用的外部施加的掺杂剂，所用掺杂剂的浓度，氧化环境和工艺过程条件。

对铝母金属有用的掺杂剂，特别是空气作为氧化剂时，包括镁、锆和硅，正如以下所述，或是单独地或者是与其它掺杂剂组合使用。这些金属，或合适的金属源，可以将合金成分加入铝基母金属，每种金属的浓度占最终所得掺杂金属总重量的0.1 ~ 10%。然而，应该说明的是，某些掺杂剂也与母金属形成呈现有最优热贮存特性的有用合金，因此，掺杂剂可用于低共熔体系。例如，Al-Si 或 Al-Si-Mg 低共熔体可以提供呈现有高热贮存价值的掺杂的母金属的双重目的。这些掺杂剂材料或其合适的来源（例如Mg O、Zn O或Si O₂）可以在母金属外部使用。因此，通过使用Mg O作为掺杂剂施加到金属表面，用空气作氧化剂时，铝-硅母金属可获得氧化铝陶瓷结构，Mg O的施加量比要氧化的母金属每克上约0.0008克的Mg 还大；而且，比在其上施加Mg O的母金属每平方厘米0.003 克Mg O还大。

作为铝母金属的掺杂剂材料的另外一些例子包括钠、锆、锡、铅、锂、钙、硼、磷和钇，它们可以单独使用或者与一种或多种其它掺杂剂组合使用，这要取决于氧化剂和工艺过程条件。象铈、镧、镨、钆和钇这样一类的稀土元素也是有用的掺杂剂，在这里又特别是当与其它掺杂剂组合使用时，正如在共同所有专利申请书中所解释的，对铝基母金属系统而言，这些掺杂剂材料能有效地促进多晶氧化反应产物的生长。

以下本发明非限制性的例子是为说明目的的。

例1

将三个标有380 1 的圆柱形铝合金锭 (Belmont Metals 出售, 具有一个定义上的标定的组成, 以重量计 Si 为 8 ~ 8.5 % , Zn 为 2 ~ 3 % , Mg 为 0.1 % 作为活性掺杂物, 3.5 % 的 Cu 以及 Fe、Mn 和 Ni, 而有些时候实际上 Mg 的含量像在 0.17 ~ 0.18% 的范围那样高), 测其高度为 7/8 英寸, 直径 1 英寸, 进行机加工使其棱边倒角。一种由含 50% 重量的氧化铝粉料 (C-75, 未经研磨, Alcan 铝有限公司出品), 含重 20% 的氧化铝粉料 (C-71, 经过一般研磨, Alcan 铝有限公司出品) 以及含重 30% 的粘土 (出自 Edgar Plastic Kaolin) 组成的涂层材料的约 0.1 英寸厚的薄层均匀地施加于每个金属锭的表面。使该涂层进行干燥, 把这种涂过的金属锭浸入到一种含 70% 重量的钙硅石纤维 (一种硅酸钙矿物质, F P 级, Nyco 有限公司出品) 与 30% 重量烧石膏 (Bondex, Bondex 公司出品) 均匀混合的隔离剂材料中, 并将这种材料置于一个耐火材料坩埚内。将该坯料, 包括坩埚及其中的盛物放入一个用空气作为氧化剂的炉子中, 加热 4 小时以上到 950 °C, 将该炉子在 950 °C 下保温 60 小时, 然后用 4 小时以上冷却到室温。

将坩埚及其盛物从炉子中取出, 从坩埚中获得了三个成品。将过量的隔离剂材料用轻度喷砂法从表面除掉。检测这些成品表明, 氧化反应产物已经渗透到涂层材料中, 将三个热贮存介质之一进行横剖来显示金属基层与空隙体积。图 2 为表示为生产出的产品的照片, 图 1 是成品的横剖面图, 表面陶瓷容器 4、金属体 6、空隙 8。将产品从室温开始加热到 700 °C, 高于金属芯子的熔点 再冷却到室温, 连续五次。没有检验出或观察到陶瓷容器有裂纹或断裂。

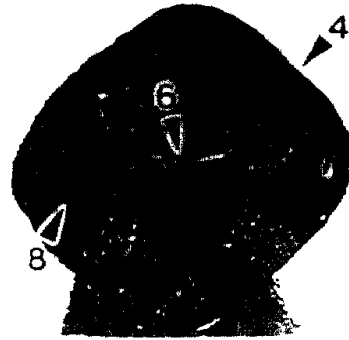


图 . 1



图 . 2