

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ Порошковых материалов методом плоских тепловых волн

В. Е. Чепель, Т. Н. Компаниец, А. П. Войт, А. А. Камнев, А. А. Юхимчук¹

Физический Факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета,
¹РФЯЦ-Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики
chepelv@mail.ru

В статье приведена конструкция созданной экспериментальной установки для проведения измерений теплопроводности материалов в среде водорода высокого давления. Показана возможность применения метода плоских тепловых волн для проведения измерений. Получены предварительные результаты теплопроводности сплава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$. Проведен анализ полученных результатов и предложены возможные объяснения наблюдаемых закономерностей.

Введение

Как известно, хранение водорода в химически связанном состоянии, в частности в виде металлгидридов, является альтернативой его хранению в газообразном виде при высоком давлении и в жидком состоянии при криогенных температурах. Но применение металлгидридов связано с рядом трудностей. Для гидридов, представляющих практический интерес как аккумуляторы водорода, образование химической связи с водородом является экзотермической реакцией. Поэтому быстрое насыщение водородом может привести к перегреву рабочего вещества и снижению его адсорбционной способности. Следовательно, при проектировании металлгидридных баков для хранения водорода очень важно точно знать зависимости теплофизических свойств аккумулирующего вещества от различных параметров (плотности прессования, температуры, степени насыщения, давления водорода и т. п.).

С этой целью была создана экспериментальная установка для измерения теплопроводности и теплоемкости порошковых материалов, приготовленных в виде прессованных образцов. В основу работы установки положен метод плоских тепловых волн. Этот метод позволяет одновременно измерять теплопроводность, теплоемкость и контактное тепловое сопротивление образцов. Измерения необходимо проводить в атмосфере водорода высокого давления, так как исследуемые материалы при интересующих температурах эксплуатации существуют в виде гидрида только в среде водорода.

Теоретические основы

Метод, положенный в основу измерительного процесса, сочетает в себе метод плоских тепловых волн и метод симметричного нагрева. Метод плоских тепловых волн заключается в пропускании через образец периодических тепловых колебаний содержащих одну или более гармоник. Проникновение плоских тепловых колебаний внутрь цилиндрических образцов описывается уравнением теплопроводности. Использование комплексных амплитуд и матриц позволяет рассчитывать тепловой отклик многослойных плоских систем. Более подробно метод плоских тепловых волн описан в работах [1–3].

Метод симметричного нагрева состоит в использовании плоского нагревательного элемента, расположенного между двумя идентичными образцами. Измерение температуры производилось на нагревательном элементе, тыльные стороны образцов термостатировались.

Конструкция установки

Измерительная ячейка (рис. 1) представляет собой сосуд высокого давления, позволяющий проводить эксперименты при давлениях различных газов (в том числе и водорода) до 150 атмосфер. Плоский нагревательный элемент 1 расположен между двумя одинаковыми образцами 2 толщиной 4–7 мм, которые охлаждаются с тыльной стороны медными стержнями 3. При такой конструкции измерительной ячейки можно считать, что почти вся электрическая мощность, подводимая к нагревателю, приходит к образцам в виде тепла. На нагревательный элемент подается сигнал в виде гармонических колебаний различной частоты, а температура измеряется на нагревательном элементе с двух сторон в зоне его контакта с образцами. В процессе измерения амплитуда колебаний температуры на нагревателе составляет примерно 1–5 °С. Также термопары расположены в отверстиях 4 в медных стержнях вблизи образцов. Фторопластовые шайбы 5 предотвращают растрескивание образцов (боковой теплообмен через шайбы 5 также учитывается в теоретической модели).

Для реализации выбранной методики измерений нагревательный элемент должен быть компактным и малоинерционным. Удалось создать нагревательный элемент толщиной всего 2,5 мм, диаметром 16 мм и характерной инерционностью 0,5 с. Две термопары, припаянные в пазы на лицевых поверхностях нагревателя, позволяют измерять температуру в зоне контакта нагревателя с образцами. Почти все детали нагревательного элемента были изготовлены методом лазерной резки, пазы под термопары были сделаны методом лазерной гравировки. Использование лазерных технологий позволило значительно увеличить точность изготовления мелких деталей нагревательного элемента.

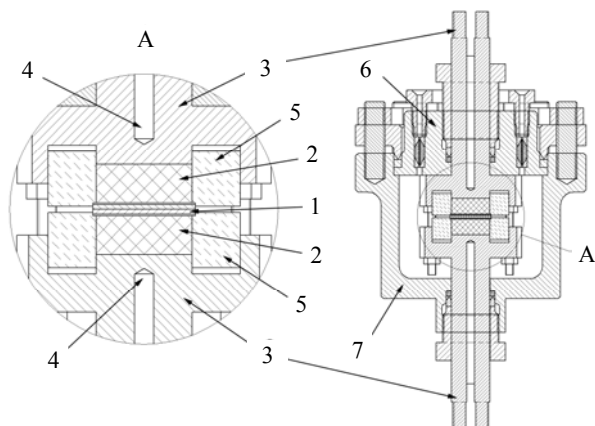


Рис. 1. Схема (и вид центральной части крупно) ячейки для измерения теплопроводности в среде высокого давления: 1 – нагревательный элемент; 2 – образцы; 3 – медные стержни; 4 – отверстия под термопары; 5 – фторопластовые шайбы; 6 – верхняя часть корпуса, 7 – нижняя часть корпуса

Для проведения экспериментов в среде водорода измерительная ячейка присоединена к системе напуска и откачки (рис. 2). Система напуска и откачки состоит из 3 вентилях высокого давления, двух вакуумных вентилях, цифрового датчика давления, соединительных трубок и крестовин. Внутренний объем, ограниченный вентилями высокого давления, и манометром удобно использовать для ступенчатого напуска водорода из баллона. Система трубок и вентилях рассчитана на давления до 400 атмосфер, датчик абсолютного давления Метран 100-ДА имеет верхний предел 160 атмосфер. Измерительная ячейка проверялась на герметичность до 150 атмосфер, расчетная несущая способность составляет 300 атмосфер. Два вакуумных вентиля 4 и 5 предназначены для управления линиями сброса и откачки. Система напуска и откачки собрана на стальной раме, измерительная ячейка убрана внутрь стального ящика, предназначенного для защиты персонала в случае разрушения измерительной ячейки (усилие на отрыв главного фланца составляет 4 т).

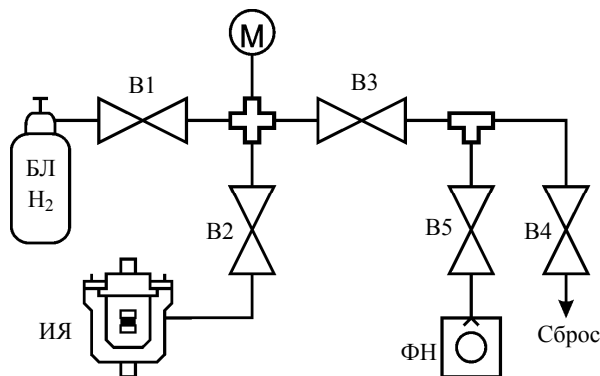


Рис. 2. Схема системы напуска и откачки: БЛ – баллон с водородом; ИЯ – измерительная ячейка; М – датчик давления Метран 100-ДА; ФН – форвакуумный насос; B1–B3 – вентиля высокого давления; B4 и B5 – вакуумные вентиля

Проверочные измерения

Для отработки метода плоских тепловых волн была проведена серия тестовых экспериментов с образцами, имеющими известную теплопроводность. Измерения проводились на образцах нержавеющей стали 12Х18Н10Т и титановом сплаве ВТ6. Опыты проводились в разных газовых средах, при различных режимах нагрева и с различными термоинтерфейсами (термопаста, графлексовые прокладки).

Для серии из шести опытов с нержавеющей сталью было получено значение теплопроводности $\lambda = 14,8 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ с дисперсией 8 %. Табличное значение составляет $15 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. Серия из 6 экспериментов с титановым сплавом ВТ6 дала среднее значение теплопроводности $\lambda = 8,8 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ с дисперсией 8 %, табличное значение для этого сплава составляет $8,3 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. Точность экспериментов нельзя назвать очень высокой, но при изучении теплопроводности погрешность в 5 % не является большой (например, заявленная погрешность промышленных приборов измерения теплопроводности ИТП-МГ-250, ИТС-1 и д. р. составляет 5 %). На основании проверочных экспериментов были выбраны оптимальные режимы нагрева и параметры процедуры обработки экспериментальных данных.

Контактное тепловое сопротивление (КТС) является одной из основных погрешностей при измерении теплопроводности. Для минимизации КТС применяют различные типы термоинтерфейса: силиконовое масло, теплопроводящие пасты или прокладки. Так как интересующие нас образцы представляют собой прессованные порошки, то мы не можем применять жидкие термоинтерфейсы из-за того, что термопаста проникает внутрь образца и изменяет его свойства. Поэтому были выбраны графлексовые прокладки (толщина 0,2 мм). При надавливании они деформируются и принимают форму контактирующих поверхностей. Но их КТС значительно больше, чем КТС слоя термопасты. Метод плоских тепловых волн позволяет отделять КТС от внутреннего теплового сопротивления образца [2]. Но при этом не достигается высокая точность определения КТС. Величина КТС выводится из экспериментальных данных путем минимизации невязки между теоретически смоделированными и экспериментально умеренными амплитудами тепловых колебаний и часто полученное значение бывает меньше (до 2 раз) чем значение КТС измеренное другими способами (стационарный нагрев с медными образцами). Можно сказать, что метод тепловых волн не уничтожает целиком погрешность, связанную с КТС, но он в значительной мере ее уменьшает и позволяет отслеживать качество теплового контакта образца с нагревателем. Определение величины КТС с помощью метода тепловых волн целесообразно, если величина КТС не известна заранее и меняется от образца к образцу.

Исследование тепловых свойств сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$

После отработки методики измерений на тестовых образцах были начаты исследования сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$, который предполагается использовать в гидридных баках для хранения водорода на автомобильном транспорте. Образцы (рис. 3) представляли собой цилиндрические таблетки из прессованного порошка данного сплава (именно в таком виде данный материал будет применяться в гидридных баках автомобилей) с плотностью $4,6 \text{ г/см}^3$ (относительная плотность 90 %). Сам сплав $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ обладает высокой хрупкостью и низкой пластичностью, поэтому для запрессовки образцов применялось усилие в 10 т, и сразу из пресс-формы образцы выдавливались в защитные фторопластовые шайбы, в которых они и устанавливались в измерительную ячейку.

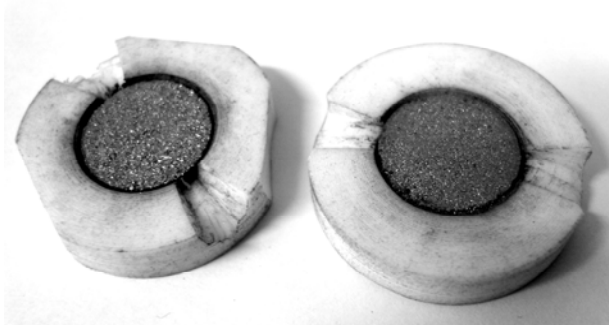


Рис. 3. Внешний вид образцов в защитных фторопластовых шайбах

В ходе экспериментов с первой парой образцов выяснилось, что образцы способны быстро (за время порядка нескольких секунд) поглощать водород даже без проведения термической активации. Проведение термической активации (нагрев до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода) выявило недостатки конструкции измерительной ячейки. При этой температуре происходит разгерметизация фторопластовых уплотнений и, как следствие, утечка водорода и пассивация исследуемых образцов кислородом из атмосферы.

Измерения со второй парой образцов показали высокую степень зависимости теплопроводности образцов от того газа, который заполняет измерительную ячейку. Исследования проводились при комнатной температуре в вакууме, на воздухе и в водороде при давлении 33 атм.

Тепловые свойства сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$

№	Среда	Давление, атм.	Условия проведения	Теплопроводность, Вт/м·К	Объемная теплоемкость, Дж/м ³ ·К·10 ⁶
1	Вакуум	0	H ₂ еще не напускался	0,77	2,8
2	Воздух	1	H ₂ еще не напускался	1,76	2,8
3	Водород	33	Первый напуск H ₂	2,69	6,64
4	Вакуум	0	После напуска H ₂	0,19	3,64
5	Водород	33	Второй напуск H ₂	2,02	5,84

Сильная зависимость теплопроводности прессованного порошка от наполняющего газа свидетельствует о плохом контакте частиц порошка друг с другом и о высокой роли газа в улучшении этого контакта. Не смотря на то, что теплопроводность воздуха равна $0,2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, его присутствие увеличивает теплопроводность порошка более чем в два раза. Теплопроводность водорода равна $0,2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, что приводит к дальнейшему увеличению теплопроводности образцов. Также было замечено, что свойства образцов меняются после первого напуска водорода (опыты 1,4 и 3,5).

Более подробные измерения зависимости теплопроводности порошка от наполняющего газа были выполнены на паре образцов № 3. Были проведены серии экспериментов при комнатной температуре в водороде, аргоне и гелии. Оказалось что зависимости теплопроводности образцов от давления водорода (0 атм. соответствует исходному вакууму) для первого и второго напуска существенно отличаются друг от друга (рис. 4).

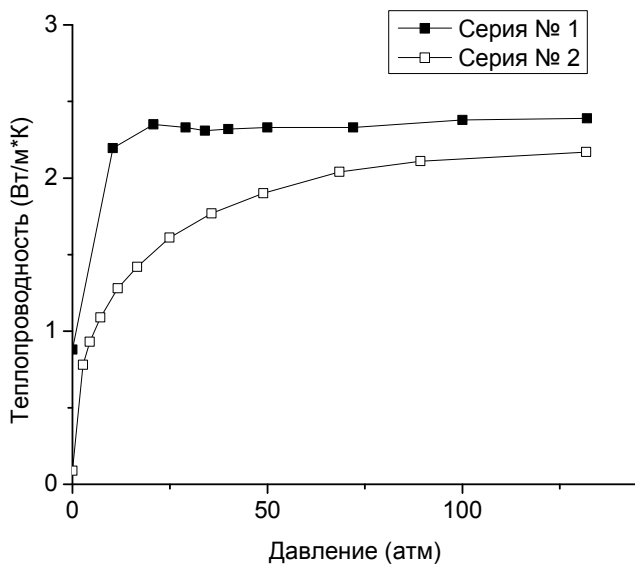


Рис. 4. Зависимость теплопроводности образцов ($\text{Вт/м} \cdot \text{К}$) от давления водорода (атм.) для первой и второй серии экспериментов

Из графиков видно, что после первого гидрирования теплопроводность в вакууме падает примерно на порядок по сравнению теплопроводностью исходных образцов. Если в первой серии теплопроводность образца зависела в основном от факта наличия или отсутствия водорода, то во второй серии видна явная зависимость теплопроводности образцов от давления водорода.

Заметим, что падение теплопроводности образцов в вакууме после опытов с водородом наблюдалось и для образцов № 2.

Такое поведение может быть объяснено тем, что при гидрировании данный сплав расширяется и, как следствие, частицы порошка растрескиваются из-за термических напряжений внутри них. После запрессовки контакт частиц порошка друг с другом является достаточно хорошим, почти половина тепло-

вого потока распространяется по кристаллической фазе. При первом гидрировании порошок расширяется в замкнутом объеме, то есть расширяется внутрь пор, что приводит к улучшению теплового контакта между частицами. Возникающие при гидрировании трещины находятся под нагрузкой и, как следствие, имеют очень малую толщину и тепловое сопротивление. Водород заполняет пустоты между зернами и увеличивает теплопроводность по газовой фазе. Теплопроводность водорода слабо зависит от давления, поэтому с появлением водорода теплопроводность порошка исследуемого сплава резко возрастает и по мере увеличения давления остается почти постоянной.

После дегидрирования раздробленные частицы порошка уменьшаются в размере и, можно предположить, укладываются по-новому, при этом тепловой контакт между ними ухудшается. Это и приводит к падению теплопроводности порошка в вакууме после первого цикла гидрирования-дегидрирования в 10 раз. С увеличением давления водорода в повторном цикле гидрирования тепловой контакт между частицами порошка восстанавливается и теплопроводность растет. Но зависимость теплопроводности порошка от давления водорода уже имеет другую форму.

В процессе гидрирования с помощью датчика давления контролировалась степень насыщения водородом. И в первой и во второй серии экспериментов максимальная концентрация водорода в сплаве составила примерно 1,2 % массовых процента.

Для лучшего понимания причин возрастания теплопроводности с увеличением давления водорода были произведены опыты по измерению теплопроводности порошка сплава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$ в среде аргона и гелия. Было обнаружено, что образец (уже прошедший цикл гидрирования) имеет зависимость теплопроводности от давления инертных газов похожую на зависимость от давления водорода. На рис. 5 представлены зависимости теплопроводности образцов от давления газа-наполнителя.

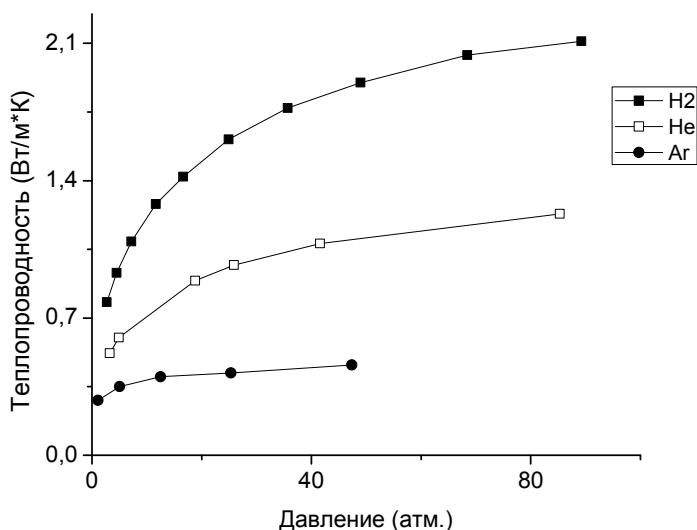


Рис. 5. Зависимости теплопроводности образцов (Вт/м · К) от давления водорода (атм.), гелия и аргона

В отличие от водорода, гелий не участвует ни в каких химических процессах с исследуемыми образцами. Возникает вопрос, чем же можно объяснить изменение теплопроводности образцов более чем в два раза при изменении давления гелия, ведь теплопроводность гелия при этом меняется всего на 2 %. Такое изменение возникнет, если средняя толщина газовых зазоров в порошке сравнима с длиной свободного пробега атомов гелия. Так как на границе раздела твердое тело-газ присутствует температурный скачок, то эффективная теплопроводность газового зазора толщиной d описывается следующей формулой [4]:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{\lambda_{\Gamma}}{1 + \frac{B}{d} \cdot \frac{P_{\text{АТМ}}}{P}},$$

где λ_{Γ} – теплопроводность газа, $P_{\text{АТМ}}$ – атмосферное давление, B – константа для данного газа (для гелия $B \approx 7$ мкм, для водорода $B \approx 3,3$ мкм, P – давление газа).

Из анализа зависимостей теплопроводности образцов от давления газа-заполнителя можно сделать вывод о том, что средняя толщина газового d зазора составляет примерно 0,35 мкм. Это согласуется с фотографиями исследуемого сплава, сделанными на электронно-лучевом микроскопе. На рис. 6 приведена зависимость эффективной теплопроводности водорода в зазоре толщиной 0,35 мкм в зависимости от давления водорода. Схожесть приведенной зависимости с зависимостями теплопроводности порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ от давления газов наполнителей позволяет судить о том, что газ, заполняющий поры существенно влияет на теплопроводность порошка исследуемого материала.

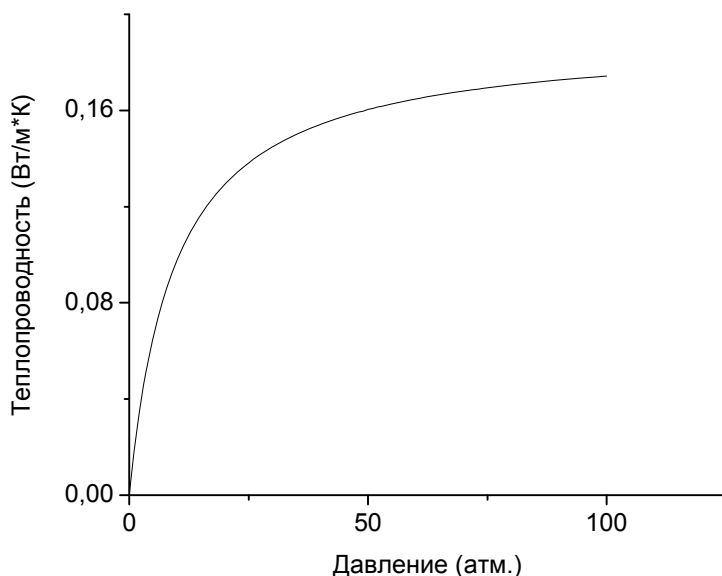


Рис. 6. Зависимость эффективной теплопроводности водорода в зазоре 0,35 мкм от давления водорода

Выводы

Экспериментальная установка для измерения теплопроводности была адаптирована для проведения экспериментов в среде различных газов при высоких давлениях. Были получены значения теплопроводности прессованного порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ до и после насыщения водородом.

Было установлено, что после первого гидрирования порошок исследуемого сплава меняет свою структуру и тепловые свойства. Также выяснилось, что газ, заполняющий поры в порошке, сильно влияет на теплопроводность исследуемых образцов. Дальнейшие исследования будут направлены на объяснение механизмов увеличения теплопроводности порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в среде водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ проект № 3655р.

Список литературы

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964.
2. Чепель В. Е., Курдюмов А. А., Юхимчук А. А. и др. Установка для измерения теплопроводности порошковых материалов // Сборник докладов IHISM-07. 2007. С. 322–327.
3. Чепель В. Е., Курдюмов А. А., Юхимчук А. А. и др. Установка для измерения теплопроводности порошковых материалов методом плоских тепловых волн // Сборник докладов IHISM-08 JUNIOR. 2009. С. 333–338.
4. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Ленинград: Энергия, 1974.

INSTALLATION FOR THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF POWDER MATERIALS USING FLAT HEAT WAVES

*Chepel V. E., Kompaniets T. N., Voyt A. P., Kamnev A. A., Yukhimchuk A. A.*¹

St.Petersburg State University, Physical Department

¹RFNC – All-Russian Scientific-Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia

Theoretical base for measuring installation of thermal conductivity and capacity of powder materials is the point of the article. Flat heat waves method is used as a basic method. The article describes features and advantages of this method and contains construction of new installation for thermal conductivity measurements in high pressure hydrogen media. Thermal properties of pressed powder of $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ alloy were measured using new installation. Results of this experiment are discussed in the article.