

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРЕССОВАННОГО ПОРОШКА СПЛАВА $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ В СРЕДЕ ВОДОРОДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В. Е. Чепель, Т. Н. Компаниец, А. А. Юхимчук¹

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

В статье приведены результаты исследования теплопроводности прессованного порошка $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в среде различных газов при высоких давлениях. Полученные значения коэффициента теплопроводности сильно зависят от типа и давления газа, заполняющего поры в порошке. Рассмотрена физическая модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

Введение

В настоящее время металлгидриды широко применяются для хранения водорода в химически связанном состоянии. 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 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 [3] для измерения теплопроводности и теплоемкости порошковых материалов, приготовленных в виде прессованных образцов. Созданная экспериментальная установка позволяет проводить измерения в атмосфере водорода высокого давления, так как исследуемые материалы при интересующих температурах эксплуатации существуют в виде гидрида только в среде водорода. На данной установке была исследована теплопроводность прессованного порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в среде различных газов при различных давлениях. Также было изучено, как именно водород влияет на тепловые свойства порошка данного материала.

Методика измерений

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. Более подробно метод плоских тепловых волн описан в работах [1–3].

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

Более подробно конструкция измерительной установки описана в предыдущих работах авторов [2, 3].

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

Образцы исследуемого материала представляли собой цилиндрические таблетки (диаметром 15 мм, высотой 2–6 мм) из прессованного порошка данного сплава (именно в таком виде данный материал будет применяться в гидридных баках автомобилей) с плотностью 4,6 г/см³ (пористость 10 %).

В ходе экспериментов выяснилось, что образцы способны быстро, за время порядка нескольких секунд, поглощать и выделять водород. Предварительная термическая активация не требуется, но без нее первый цикл гидрирования происходил значительно медленнее и занимал нескольких минут. Повторное же гидрирование происходило уже без задержек.

Каждый цикл измерений теплопроводности образцов в водороде состоял из двух серий: гидрирования и дегидрирования. После предварительной откачки осуществлялись ступенчатые напуски водорода. После каждого напуска проводилось измерение теплопроводности и контроль количества поглощенного водорода. После окончания гидрирования следовала такая же серия дегидрирования, в которой давление водорода ступенчато уменьшалось. На рис. 1 приведены графики зависимости теплопроводности от давления для первых двух циклов измерений. Следует отметить:

- Несовпадение хода кривых для насыщения и дегазации в первом цикле.
- Падение теплопроводности, измеренной в вакууме, после первого цикла гидрирования-дегидрирования примерно в 5 раз.
- Примерное совпадение кривых насыщения и дегазации во втором цикле.

Похожие результаты были получены другими авторами в работе [5] с порошком сплава $\text{Ti}_{1,1}\text{CrMn}$, а также в работе [6] с порошком сплава $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$. В работе [5] были получены значения теплопроводности и теплоемкости непрессованного порошка $\text{Ti}_{1,1}\text{CrMn}$ (пористость 60 %) при различных давлениях водорода. Авторы статьи получили схожий ход кривых зависимости теплопроводности от давления водорода: для окисленного порошка теплопроводность менялась в пределах 0,8–1,6 Вт/м·К в диапазоне давлений 0,2–275 атмосфер. Для активированного порошка (после термической активации и двух циклов гидрирования) аналогично наблюдалось уменьшение теплопроводности порошка до значений 0,3–0,7 Вт/м·К в диапазоне давлений 0,3–250 атмосфер. В работе [6] похожая зависимость теплопроводности от давления водорода наблюдается и для порошка $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$.

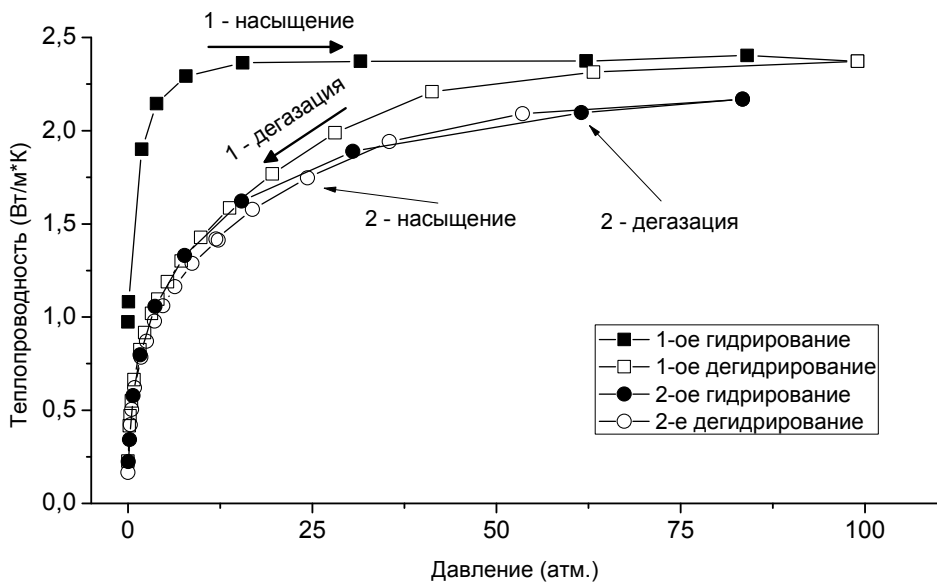


Рис. 1. Зависимость теплопроводности образцов от давления в первом и втором цикле гидрирования

Для выяснения вопроса о роли водорода в наблюдавшихся особенностях полученных зависимостей были произведены измерения теплопроводности исследуемых образцов в среде инертных газов. На рис. 2 приведены зависимости от давления теплопроводности образцов в среде гелия и аргона как ни разу не подвергавшихся гидрированию, так и прошедших один или два цикла гидрирования.

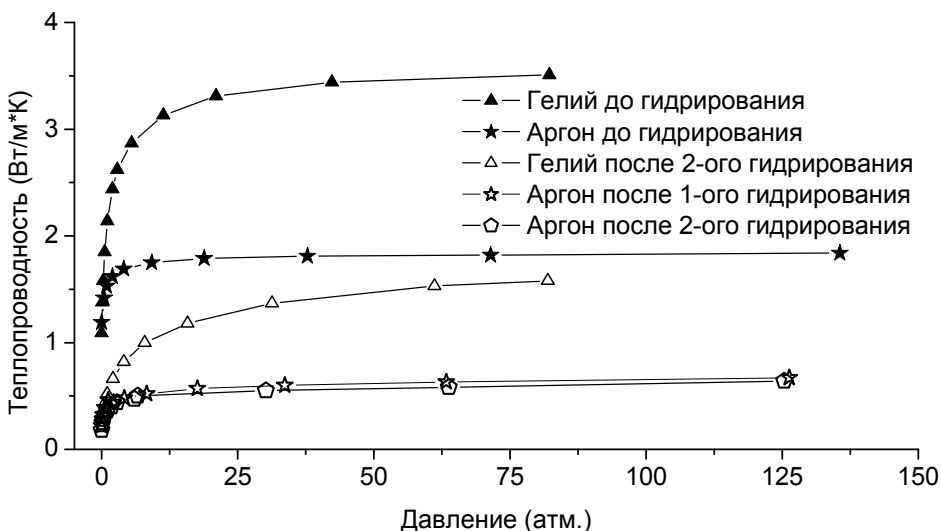


Рис. 2. Зависимость теплопроводности образцов от давления в среде гелия и аргона до первого гидрирования и после одного или двух циклов гидрирования-дегидрирования

Видно, что полученные зависимости похожи на результаты в водороде. Из основных особенностей следует отметить следующее:

- Теплопроводность в среде инертных газов сильно зависит от давления.
- После двух циклов гидрирования теплопроводность в вакууме и в среде инертных газов падает в несколько раз.
- Кривые зависимости теплопроводности в среде аргона после 1 и 2-ого цикла гидрирования-дегидрирования отличаются слабо.

Из зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что свойства образцов изменяются в самом первом цикле гидрирования. После первого цикла падает теплопроводность, как в вакууме, так и в других газах. Этот эффект можно объяснить тем, что при первом гидрировании происходит растрескивание частичек порошка. Известно, что при гидрировании объем рабочего вещества увеличивается. Внутренние напряжения, возникающие при расширении, могут приводить к растрескиванию порошинок на более мелкие.

На рис. 3, а приведены графики зависимости теплопроводности образцов (уже прошедших гидрирование) от давления различных газов: водород (второй цикл), гелий и аргон. Также на рис. 3, б приведены зависимости теплопроводностей самих используемых газов в интервале давлений 1–100 атмосфер.

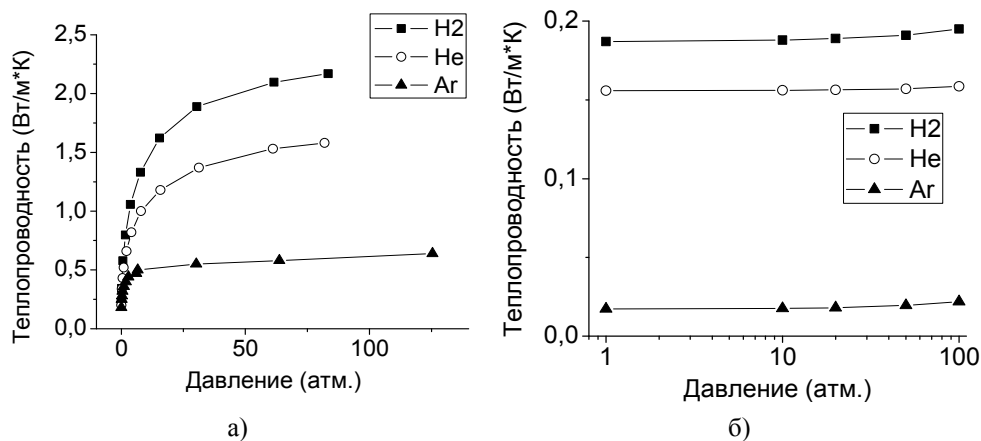


Рис. 3. Зависимость теплопроводности образцов от давления в среде различных газов (а). Зависимость теплопроводности рассматриваемых газов от давления (б)

Видно, что теплопроводность самих газов в интервале давлений 1–100 атмосфер меняется слабо, в то время как теплопроводность образцов растет с увеличением давления газа. Такая зависимость возникает, если средняя толщина газовых зазоров в порошке сравнима с длиной свободного пробега молекул газа. Общей для всех газов причиной роста теплопроводности с повышением давления является увеличение тепловой проводимости газовых зазоров между частичками порошка. Но при насыщении водородом увеличение теплопроводности порошка сплава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$ возможно также связано с увеличением теплопроводности кристаллической фазы при образовании гидрида или вследствие улучшения контакта между частицами порошка, расширив-

шимися в результате гидрирования. Ответ на вопрос, какой именно механизм приводит возрастанию теплопроводности в среде водорода, дает приведенная теоретическая модель теплопроводности порошковых материалов.

Теоретическая модель теплопроводности порошковых материалов

Чтобы составить наиболее простую теоретическую модель, описывающую полученные экспериментальные данные, рассмотрим некоторую усредненную ячейку порошкового материала (в дальнейшем «элементарная ячейка»). Она представляет собой одну частицу и одну зону контакта (два раза по пол частицы и один контакт). В ней можно выделить четыре тепловых сопротивления:

1. Внутреннее тепловое сопротивление частицы порока (твердая фаза) – R_S .
2. Контактное тепловое сопротивление частиц по твердой фазе – R_C .
3. Тепловое сопротивление газового зазора – R_G .
4. Тепловое сопротивление границы кристалл – газ (2 перехода) – R_B .

Сделаем предположение, что температура на поверхности частицы порошка в зоне контакта постоянна по сечению; то есть воспользуемся изотермическим разбиением элементарной ячейки, как это более подробно описано в литературе [4]. Данное упрощение можно сделать, так как тепловой поток относительно свободно распространяется внутри частиц порошка и встречает основное сопротивление в зонах контакта. Действительно, теплопроводность порошка в вакууме в разы меньше чем в среде водорода или гелия, а значит, тепловое сопротивление зон контактов между частицами превышает внутренне тепловое сопротивление частиц и вносит определяющий вклад в теплопроводность порошковых образцов. Тогда можно считать, что тепловые сопротивления соединены так, как показано на рис. 4.

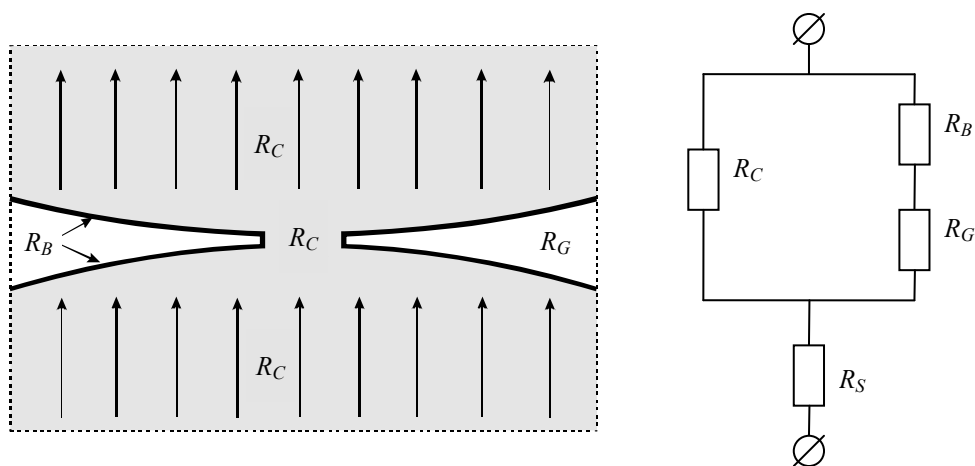


Рис. 4. Вид элементарной тепловой ячейки и схематичное расположение тепловых сопротивлений: серым цветом обозначено вещество; стрелками – направление теплового потока

Тогда итоговая формула для теплового сопротивления элементарной ячейки имеет вид:

$$R_{\text{ТОТ}} = R_S + \frac{1}{\frac{1}{R_C} + \frac{1}{R_B + R_G}}. \quad (1)$$

В вакууме же останется только два слагаемых:

$$R_{\text{ТОТ}} = R_S + R_C. \quad (2)$$

Определим следующие величины:

L – высота элементарной ячейки, равная d – среднему диаметру частиц;

S – площадь поперечного сечения элементарной ячейки;

l_G – средняя ширина газового зазора, $k_L = l_G/L$ – удельная ширина газового зазора;

λ_S – теплопроводность кристаллов порошка, λ_G – теплопроводность газа наполнителя;

λ_{EFF} – эффективная теплопроводность образца;

P – давление газа наполнителя, P_0 – атмосферное давление;

B – константа температурного скачка кристалл-газ;

$k_C = R_C/R_S$ – коэффициент контактного сопротивления.

Тепловое сопротивление элементарной ячейки связано с ее эффективной теплопроводностью формулой

$$R_{\text{ТОТ}} = \frac{L}{\lambda_{\text{EFF}} S}. \quad (3)$$

Тепловое сопротивление кристаллической фазы (внутреннее сопротивление) определяется аналогичной формулой

$$R_S = \frac{L}{\lambda_S S}. \quad (4)$$

Величина контактного сопротивления в k_C раз превышает внутреннее

$$R_C = k_C R_S = k_C \frac{L}{\lambda_S S}. \quad (5)$$

Тепловое сопротивление газа в зазоре равно

$$R_G = \frac{l_G}{\lambda_G S} = \frac{k_L L}{\lambda_G S}. \quad (6)$$

На границе раздела твердое тело-газ всегда присутствует температурный скачок, и при малых величинах газовых зазоров данный скачок температуры

существенно влияет на теплопроводность пористых материалов по газовой фазе. Величина теплового скачка определяется по формуле [4]:

$$\Delta T = q \frac{1/2 B P_0}{\lambda_G P}, \quad \text{где } B = \frac{2-a}{a} \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{\Lambda_0}{Pr}, \quad (7)$$

где q – плотность теплового потока; a – коэффициент аккомодации (от 0,3 для водорода до 0,9 для аргона), $\gamma = c_p/c_v$; Λ_0 – длина свободного пробега молекул газа при атмосферном давлении; Pr – критерий Прандтля (0,6–1,0 для газов).

Тогда тепловое сопротивление двойного перехода кристалл-газ-кристалл равно

$$R_B = \frac{2\Delta T}{Q} = 2 \frac{q \frac{1/2 B P_0}{\lambda_G P}}{qS} = \frac{B}{\lambda_G S} \frac{P_0}{P}, \quad (8)$$

где Q – величина теплового потока, проходящего через элементарную ячейку.

Далее, подставив величины сопротивлений из (4–8) в формулу (1), можно получить выражение для полного теплового сопротивления элементарной ячейки, а затем по формуле (3) выразить величину эффективной теплопроводности элементарной ячейки, а значит и всего образца (для удобства высота элементарной ячейки L заменена на диаметр частиц d):

$$\lambda_{\text{EFF}} = \frac{\lambda_S}{1 + \frac{1}{\frac{1}{k_C} + \frac{\lambda_G}{\lambda_S} \frac{1}{\frac{B P_0}{d P} + k_L}}}. \quad (9)$$

Выражение (9) позволяет находить теплопроводность образцов при известных четырех параметрах (λ_S , k_C , k_L , d). Но для решения обратной задачи поиска параметров по экспериментальным данным формула (9) подходит плохо, т. к. математически она преобразуется к виду

$$\lambda_{\text{EFF}}(P) = \lambda_0 + (\lambda_{\text{MAX}} - \lambda_0) \frac{P_{1/2}}{P + P_{1/2}}, \quad (10)$$

где λ_0 – экспериментальное значение теплопроводности образца в вакууме; λ_{MAX} – максимальное значение теплопроводности в среде данного газа при $P \rightarrow \infty$; величина $P_{1/2}$ – x -координата пересечения касательной в нуле и уровня λ_{MAX} . Выражения для параметров (λ_0 , λ_{MAX} , $P_{1/2}$) приведены в (11–13). Графически зависимость (10) представлена на рис. 5.

$$\lambda_0 = \lambda_{\text{EFF}}(P=0) = \frac{\lambda_S}{1 + k_C}; \quad (11)$$

$$\lambda_{\text{MAX}} = \lambda_{\text{EFF}}(P \rightarrow \infty) = \lambda_S - (\lambda_S - \lambda_0) \frac{\lambda_{1/2}}{\lambda_G - \lambda_{1/2}}, \quad \text{где } \lambda_{1/2} = \frac{\lambda_S^2 k_L}{\lambda_S - \lambda_0}; \quad (12)$$

$$P_{1/2} = P_0 \frac{B}{d} \left(\frac{1 + k_C}{k_C} \right) \frac{\lambda_S}{\lambda_G} \frac{\lambda_G - 2\lambda_{1/2}}{\lambda_G - \lambda_{1/2}}. \quad (13)$$

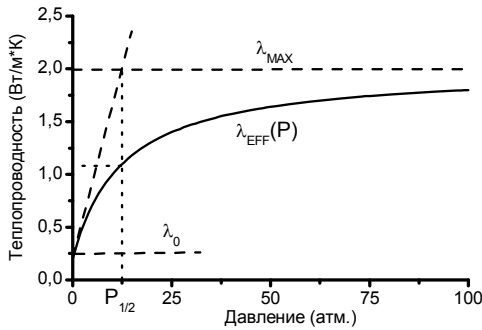


Рис. 5. Пример зависимости теплопроводности образца от давления газа наполнителя, построенной по формуле (10)

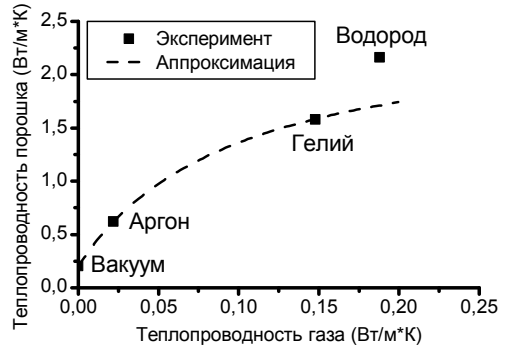


Рис. 6. Максимальные значения теплопроводности образцов в среде различных газов в зависимости от собственной теплопроводности газов наполнителей при $T = 20^\circ\text{C}$ и $P = 100$ атм

Как видно в выражении (10) присутствуют только три независимых параметра, в отличие от изначальной формулы (9), где их 4. Более того, величина теплопроводности порошка в вакууме λ_0 является непосредственно измеряемой, то есть независимых параметров в (10) остается только два: λ_{MAX} и $P_{1/2}$. Найти их можно, аппроксимировав какую-либо экспериментальную зависимость на рис. 3, а. Но после этого однозначно определить значения изначальных четырех параметров (λ_S , k_C , k_L , d) все равно не получится. Значит, поиск неизвестных параметров порошка в выражении (9) следует осуществлять путем минимизации невязки теоретических кривых с экспериментальными данными не по отдельным зависимостям для различных газов, а выполнять поиск единого набора параметров по всем газам сразу.

Приближенно это можно сделать, допустив следующее предположение. Так как с ростом давления газа теплопроводность порошка по формуле (10) стремится к значению λ_{MAX} , то предположим, что это значение достигается уже при доступных давлениях (100 атм.). То есть, приравняем значения λ_{MAX} максимальным измеренным значениям теплопроводности образцов в соответствующих газах. Для водорода данное предположение можно оправдать тем, что у пары образцов № 3 рост теплопроводности при увеличении давления водорода с 90 до 130 атм. составил всего 5 %, а в среде аргона теплопроводность образцов после 20 атм. растет уже за счет роста собственной теплопроводности аргона с давлением.

Тогда, построим на рис. 6 экспериментальную зависимость максимальных значений теплопроводности образцов от собственной теплопроводности соответствующих газов наполнителей при 100 атм. (данные взяты как на рис. 3, а: для второй серии насыщения в водороде; в гелии и в аргоне для образца, уже подвергавшегося гидрированию).

В соответствии с формулой (12), зависимость на рис. 6 должна быть равномерной и стремящейся к максимуму (теплопроводность кристаллической фазы λ_S) по мере роста теплопроводности газа. На графике 6 мало точек, так как для исследований были доступны только три различных газа. Но все же можно увидеть, что точка, соответствующая водороду выбивается из общей последовательности. То есть возрастание теплопроводности порошка сплава ($(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в среде водорода, по всей видимости, связано не только с увеличением теплопроводности по газовой фазе. С помощью зависимости (12) можно аппроксимировать экспериментальные значения, соответствующие вакууму, аргону и гелию. Что даст значения параметров $\lambda_S = 2,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $k_C = 11,5$, $k_L = 0,036$, $d = 3 \text{ мм}$.

Более точно можно провести аппроксимацию экспериментальных кривых с помощью зависимости (9) одним набором параметров для всех газов сразу. Если считать теплопроводность кристаллической фазы λ_S постоянной и независимой от поглощения водорода, то наилучшее совпадение достигается при значениях параметров $\lambda_S = 12 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $k_C = 58$, $k_L = 0,078$, $d = 2,3 \text{ мм}$. Соответствующие теоретические кривые представлены на рис. 7, а. Среднее отклонение составляет 5 %.

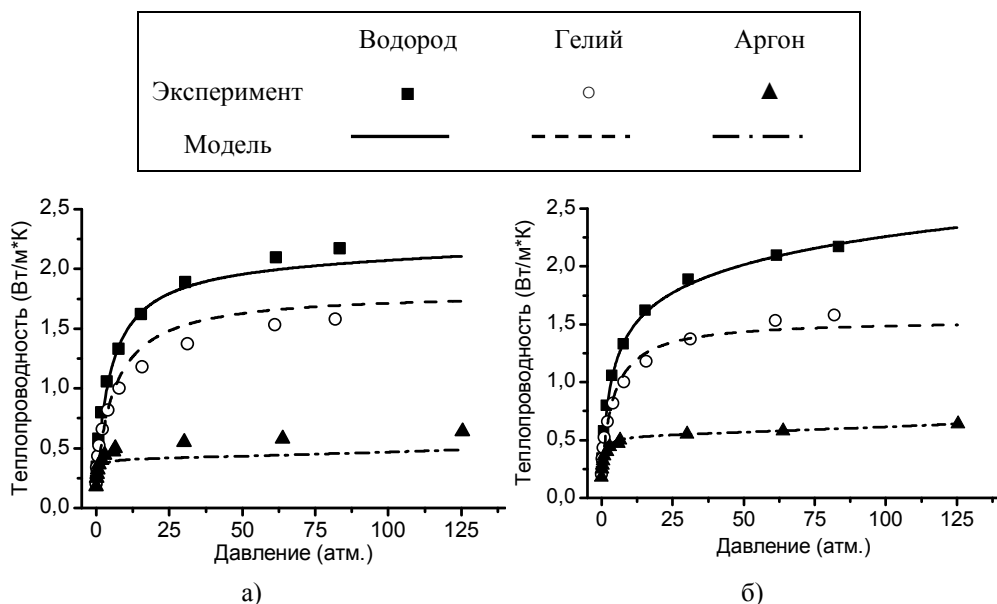


Рис. 7. Экспериментальные и теоретические зависимости теплопроводность порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ от давления в среде различных газов: а – водород не влияет на кристаллическую теплопроводность (λ_S); б – λ_S растет при поглощении водорода

Видно, что физическая модель дает слишком близко расположенные теоретические зависимости теплопроводности в среде водорода и гелия. Помочь «разойтись» друг от друга этим кривым может только предположение, что по мере поглощения порошком водорода растет теплопроводность кристаллической фазы λ_S и/или падает значение контактного теплового сопротивления (уменьшается k_C). Разделить эти два процесса в рамках приведенной физической модели не удастся. На рис. 7, б приведены теоретические зависимости теплопроводности порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в среде различных газов по формуле (10), но уже с предположением, что по мере насыщения водородом теплопроводность кристаллической фазы линейно возрастает, как функция концентрации водорода, на 70 %, а контактное тепловое сопротивление соответственно падает в 10 раз. Параметры аппроксимации равны: $\lambda_S = 2,4 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $k_C = 11$, $k_L = 0,035$, $d = 3,2 \text{ мм}$.

На рис. 7, б наблюдается гораздо лучшее, чем на рис. 7, а, соответствие теоретических кривых экспериментальным (среднее отклонение составляет 2 %), подтверждает предположение о сложном механизме влияния водорода на теплопроводность порошка исследуемого сплава.

Улучшить качество построения теоретической модели могли бы дополнительные эксперименты в среде других газов (неон), при различных степенях запрессовки и эксперименты с цельными (непористыми) образцами.

По найденным параметрам аппроксимации можно утверждать следующее:

1. Теплопроводность сплава λ_S примерно равна $2,5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ и может возрастать по мере гидрирования до $5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$.

2. Контактное тепловое сопротивление зазора между частицами k_C примерно в 10 раз больше внутреннего теплового сопротивления частичек, но может падать по мере насыщения водородом в разы.

3. Относительная ширина газовых зазоров k_L лежит в пределах 3–4 %, что совершенно естественно при пористости 10 %.

4. Средний размер частиц порошка d лежит в пределах 10–20 мкм до гидрирования, а после гидрирования уменьшается примерно до 3 мкм, что подтверждает гипотезу о растрескивании частиц порошка при первом гидрировании.

Выводы

Получены значения теплопроводности прессованного порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ до и после насыщения водородом.

Установлено, что после самого первого гидрирования порошок исследуемого сплава меняет свою структуру и тепловые свойства из-за растрескивания частиц порошка. Также выяснилось, что газ, заполняющий поры в порошке, сильно влияет на теплопроводность исследуемых образцов. Построена теоретическая модель, позволяющая объяснить полученные экспериментальные данные. Установлено, что теплопроводность исследуемого порошка возрастает в среде водорода с повышением его давления в основном за счет улучшения теплообмена по газовой фазе между частицами порошка. Око-

ло 25 % роста теплопроводности порошка при гидрировании связано с изменением кристаллической теплопроводности сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ вследствие поглощения 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.
5. Scott Flueckiger. In situ characterization of metal hydride thermal transport properties // International journal of hydrogen energy. 2010. Vol. 35. P. 614–621.
6. Nahne D, Kallweit J. Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen: experimental investigation // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23, N 2. P. 107–14.