

УДК: 661.968; 621.762.242; 546.112
DOI: 10.53403/9785951505378_2023_124

Металлогидридные порошковые материалы в экспериментальной физике. Особенности подготовки и применения

Р. К. Мусяев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

В зависимости от области применения системы на основе металлогидридного порошка рассмотрены особые процедуры подготовки образцов с целью получения ряда физических, механических и кинетических характеристик и параметров исследуемого объекта. На основе обобщенной математической модели исследуемого объекта (геттера как поглотителя изотопов водорода) обосновывается постановка модельного эксперимента и методы измерения необходимых физических величин с учетом особенностей сплошной среды порошковых материалов и критериев применимости измерительного оборудования. Использование специальных программных пакетов типа САПР позволяет качественно смоделировать поведение исследуемой системы на базе геттерных порошковых материалов, провести «виртуальный» эксперимент, сравнивая в дальнейшем результаты расчетов с опытными данными, и при необходимости внести коррективы в математическую модель объекта исследований.

Введение

Металлогидридные порошковые материалы применяются в различных областях прикладной и фундаментальной науки, а также в гражданской и оборонной промышленности. Наиболее известными приложениями, в которых используются металлогидриды в виде порошка, являются источники/ловушки изотопов водорода, геттеры остаточных газов, нейтронная защита [1] и порошковая металлургия [2].

Разработка устройств и технологий в данных приложениях требует проведения качественных исследований различных физико-химических и структурно-механических характеристик и свойств порошкового материала. К ним, например, относятся кинетические параметры взаимодействия гидридообразующего металла с изотопами водорода, фазовая *РТС*-диаграмма состояний гидроксида металла, сорбционные характеристики (газосодержание и погло-

тельная способность), а также механические характеристики пористых образцов, определяющие пропускную способность при фильтрации газов, прессуемость и спекание частиц порошка.

Характеристики порошка и процесс его гидрирования

Порошок как твердое вещество характеризуется сильно измельченным состоянием. Основными параметрами металлгидридного порошка являются:

- дисперсный состав – определяет распределение частиц по размерам (через функцию распределения или усредненный размер);
- удельная поверхность – отношение общей поверхности диспергированного или пористого тела к его объему или массе;
- газосодержание – количества газа (изотопов водорода) в образце металлгидрида;
- поглотительная способность – количество газа (изотопов водорода), способного поглотиться образцом металлгидрида;
- пористость – доля объема пор в суммарном объеме пористого образца металлгидрида: $\epsilon = 1 - \rho/\rho_{кр}$, где $\rho_{кр}$ – кристаллическая плотность материала.

Рассмотрим основные процессы, которые происходят в порошке при его гидрировании (рис. 1). Реакция гидрирования металла, в основном, является экзотермической, что может привести к существенному разогреву порошка (вплоть до адиабатических температур нагрева) при поглощении им изотопов водорода. Постепенно, в процессе образования гидрида металла, происходит структурное изменение кристаллической решетки материала частиц (фазовый переход), которое приводит к значительному увеличению объема материала порошка (в среднем от 10 до 25 %, хотя есть исключения, например, гидрид урана).

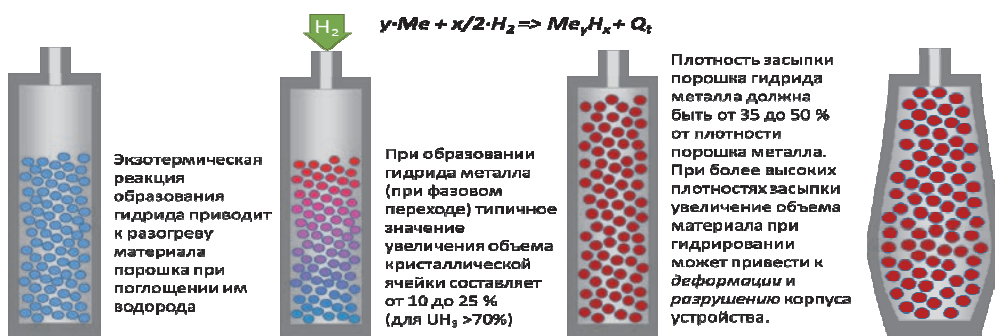


Рис. 1. Этапы гидрирования порошка в герметичном металлическом корпусе

Последовательное увеличение объема порошка в процессе гидрирования может привести к тому, что порошок гидрида металла займет всю свобод-

ную полость в устройстве, а при более плотных засыпках увеличение объема порошка гидрида может привести к деформации и разрушению корпуса устройства. Поэтому следует заранее рассчитать объем рабочих полостей устройства или необходимое количество порошка, чтобы исключить возможную деформацию корпуса.

Математическая модель геттера

Для расчета поведения исследуемого объекта или эксплуатируемого устройства, содержащего металлгидридный порошок, можно использовать математическую модель простой цилиндрической ячейки с гидридообразующим металлическим порошком (модель геттера, рис. 2) на основе уравнений баланса тепла, импульса и количества вещества.

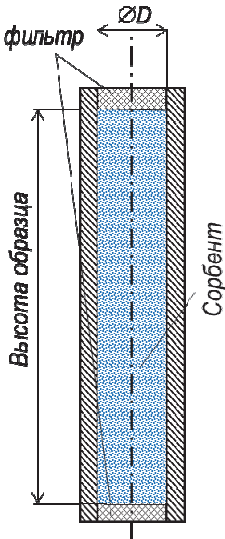


Рис. 2. Модель геттера

Баланс тепла в мелкодисперсном порошке удовлетворительно описывается типичным однотемпературным ($T_s = T_f$) уравнением теплопроводности с учетом гетерогенности материала: пористого сорбента (индекс s) и газа в порах (индекс f):

$$(\rho C)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_{eff} \nabla T) - \rho_f C_f \bar{u} \cdot \nabla T + Q_h, \quad (1)$$

где

$$(\rho C)_{eff} = (1 - \varepsilon) \rho_s C_s + \varepsilon \rho_f C_f, \quad \lambda_{eff} = (1 - \varepsilon) \lambda_s + \varepsilon \lambda_f,$$

$\rho_{s,f}, C_{s,f}, \lambda_{s,f}$ – плотность, теплоемкость и теплопроводность сплошной среды геттера (s -сорбента и f -газа) соответственно; \bar{u} – вектор скорости газа.

Баланс газа в порах сорбента геттера описывается уравнением непрерывности:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla(\rho_f \bar{u}) = Q_m. \quad (2)$$

Течение газа при фильтрации через пористые материалы описывается уравнением Бринкмана:

$$\frac{\rho_f}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = -\nabla P + \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\Delta \bar{u} + \frac{1}{3} \nabla(\operatorname{div} \bar{u}) \right) - \left(\frac{\mu}{k} + \frac{Q_m}{\varepsilon^2} \right) \bar{u}. \quad (3)$$

При малых скоростях вязкостного течения газа в пористых средах приведенное уравнение вырождается в известное выражение закона Дарси:

$$-\nabla P = \frac{\mu}{k} \bar{u}, \quad (4)$$

где μ – динамическая вязкость газа, k – коэффициент газопроницаемости сорбента.

Процессы сорбции и десорбции газа в сорбенте (например, изотопов водорода в титане) описываются кинетическим уравнением

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = k_a e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1 - \varphi) \cdot P - k_d e^{-\frac{E_d}{RT}} \cdot \varphi^2, \quad (5)$$

где $\varphi = \eta/\eta_{\max}$ – степень насыщения сорбента (η – удельное газосодержание); E_a – энергия активации сорбции; k_a – предэкспонента процесса сорбции; E_d – энергия активации десорбции; k_d – предэкспонента процесса десорбции.

Из кинетического уравнения определяются источники/стоки газа Q_m и тепла Q_h , необходимые для уравнений баланса тепла и уравнения непрерывности:

$$Q_m = -\eta_{\max} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad Q_h = \eta_{\max} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t} \cdot \delta H, \quad (6)$$

где η_{\max} – максимальное удельное газосодержание сорбента, δH – тепловой эффект (энтальпия гидридообразования).

Условия применимости модели: характерные времена диффузии водорода в частицах порошка много меньше характерных времен сорбции/десорбции, т. е. $\tau_D = r^2/D_H \ll t_{a,d}$.

Для получения требуемых параметров и коэффициентов расчетной модели необходимо проведение специальных модельных опытов. В табл. 1 показаны типичные модельные опыты, которые можно провести в лабораторных условиях с образцами порошка, который планируется использовать в разрабатываемом устройстве.

Таблица 1

Кинетические параметры E_a, k_a, E_d, k_d	Фазовая PTC-диаграмма (границы фаз)	Энтальпия образования гидрида δH	Теплопроводность пористого образца $\lambda_{s,f}$	Коэффициент газопроницаемости k , пористость ϵ
Термодесорбция $T(t) = T_0 + b \cdot t$, $P \sim 0$	Изотермы равновесного давления: $T = \text{Const}(t)$, $dP/dt = d\varphi/dt = 0$		Стационарный метод: $\lambda \nabla T = \text{const}(t)$	Фильтрация инертного газа
Термоциклирование $T(t) = T(t + t_p)$, $P(t) = P(t + t_p)$			Нестационарный метод тепловых волн: $T(t) \sim \sin(t)$	Прессование или волюметрический метод

Процедуры подготовительных этапов

В ходе изготовления модельных образцов или устройств с порошком необходимо проводить определенные процедуры на подготовительных этапах в зависимости от исходного состояния порошка, как показано в табл. 2.

Одним из подготовительных этапов является *прессование порошка*. Основные причины для прессования: 1) снижение объемов пор (пористости) и габаритов образца; 2) увеличение эффективной теплопроводности образца; 3) снижение коэффициента газопроницаемости (скорости фильтрации газа).

Таблица 2

Этапы подготовки	Компактные образцы (крупные куски материала)	Образцы порошка с насыпной плотностью	Образцы с прессованным брикетом порошка
Отбор материала	Анализ химсостава (при необходимости)	Анализ поглотительной способности; измерение удельной поверхности	
Загрузка/прессование	Расчет вместимости (объема) ячейки	Расчет вместимости ячейки (свободного объема)	Определение исходной пористости
Напуск инертного газа/фильтрация	Проверка герметичности	Проверка герметичности; пропускная способность (при необходимости)	Определение коэффициента газопроницаемости
Термическая активация	Вакуумирование (при необходимости)	Осушка порошка от влаги (обязательная); вакуумирование (длительное)	
Насыщение изотопами водорода	Термоциклирование (циклическая сорбция/десорбция); расчет газосодержания или поглотительной способности (при необходимости)		Однократная сорбция и десорбция (при необходимости); расчет газосодержания

Для прессования порошков используется специальная оснастка (рис. 3), включающая пресс-форму (или корпус исследовательской ячейки), пуансон и поддон. Следует знать, что плотность прессования имеет нелинейную зависимость от давления (усилия) прессования [3, 4], как показано на рис. 4, в которой можно отметить три стадии: а) стадия свободного перемещения до плотной упаковки; б) стадия упругой деформации; в) стадия пластической деформации. При прессовании фактическая плотность в объеме брикета будет распределена неравномерно, как показано на рис. 5. В процессе прессования происходит деформация определенного объема порошкового образца с формированием брикета заданной формы, размеров и свойств.

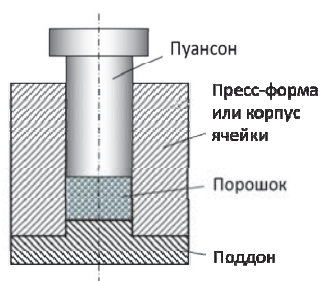


Рис. 3. Схема прессования

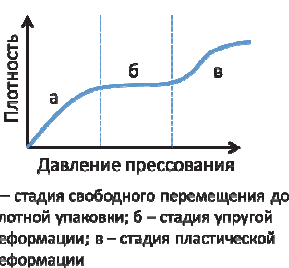


Рис. 4. Зависимость плотности от усилия прессования

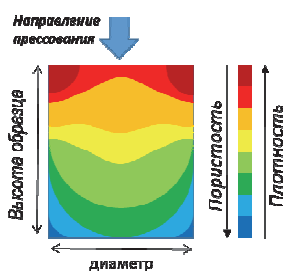


Рис. 5. Пример распределения плотности/пористости в образце при одностороннем прессовании

Существует влияние плотности прессования (и пористости) на распределение давления в ходе фильтрации газа через пористый образец. На рис. 6 показаны изменения давления газа при фильтрации через пористые брикеты образцов с постоянной, возрастающей и убывающей плотностью прессован-

ного материала. Из рисунка следует, что если газ подавать с обратного торца образца, то профиль давления и, соответственно, скорость фильтрации будут заметно отличаться.

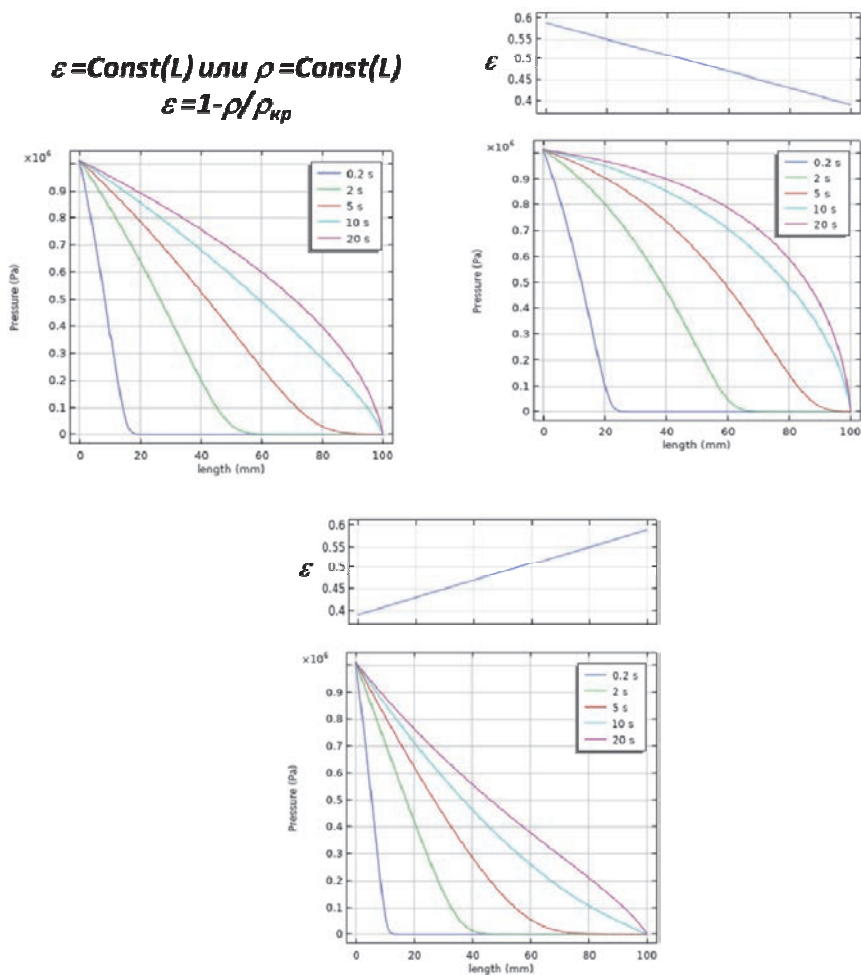


Рис. 6. Профили давления вдоль брикета в разные моменты времени при различных распределениях плотности пористого образца (верхние графики)

Используя данные по пористости или плотности прессования, можно оценить удельное значение коэффициента газопроницаемости пористой среды, например, на модели Козени – Кармана [5]:

$$k = \langle r \rangle^2 \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2}. \quad (7)$$

После получения прессованного пористого образца следующим этапом может быть *измерение фактической газопроницаемости* брикета (для устройств проточного типа). Измерение проводится путем продувки инертно-

го газа, накопленного во входном объеме, через брикет образца в выходной объем (рис. 7). В ходе фильтрации газа давления на входе и выходе должны меняться зеркально и выходить на один и тот же уровень, как показано на правом графике рис. 7.

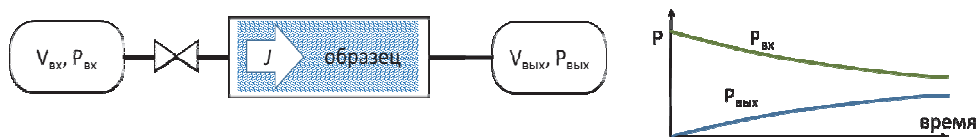


Рис. 7. Схема опыта (слева) и изменение давления (справа) при измерении газопроницаемости

При вязкостном течении расход газа (поток) через образец в квазистационарном случае определяется выражением

$$J = G_{ef} \cdot (P_{вх}^2 - P_{вых}^2), \quad (8)$$

где $G_{ef} = k\varepsilon A / 2\mu L$ – эффективная пропускная способность образца, k – коэффициент газопроницаемости, A – площадь сечения образца, L – высота (толщина) образца, $P_{вх}$ – давление на входе в образец, $P_{вых}$ – давление газа на выходе из образца.

При высоких давлениях поток определяется через разность функций Лейбенсона $f(P)$ на входе и выходе: $J = G_{ef} (f(P_{вых}) - f(P_{вх}))$, где

$f(P) = P \frac{2RT}{v} - 2 \left(\frac{RT}{v} \right)^2 \ln(Z(P))$, при этом $\lim_{P \rightarrow 0} f(P) = P^2$, $Z(P) = Pv / RT$ – коэффициент сжимаемости газа, выраженный через коволюм $v = v(T, P)$.

Реальный поток газа (без учета адиабатических эффектов) можно определить через производную по времени для давления в емкости объемом V , из которой (или в которую) течет газовый поток:

$$J = \frac{d}{dt} \left(\frac{VP}{Z} \right) = \frac{V}{Z^2} \frac{dP}{dt}. \quad (9)$$

В нестационарном случае решение уравнения Лейбенсона [5, 6] путем линеаризации даст для потока результат в виде суммы стационарного решения и убывающей функции \tilde{F} , зависящей от граничных условий:

$$J(x, t) = G_{ef} \left[(f(P_{вых}(t)) - f(P_{вх}(t))) + \tilde{F}(x, t, P_{вх, вых}) \right],$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty, P \rightarrow 0} \tilde{F}(x, t, P_{вх, вых}) = 0.$$

Тогда для нахождения значения G_{ef} в нестационарных условиях можно использовать приближенное выражение

$$\lg(G_{ef}) \approx \lg(J) - \alpha \cdot \lg(f(P_{вых}) - f(P_{вх})), \quad (10)$$

где α – эмпирический коэффициент. Полученные экспериментальные результаты фильтрации гелия, например, через различные образцы порошков титана при высоких давлениях показали, что для потоков газа в диапазоне давлений от 20 до 600 атм коэффициент $\alpha \approx 0,85$.

При изменении направления фильтрации газа через образцы полученные значения потоков (условно определяемые как «входные» и «выходные» и рассчитанные по изменениям давления в соответствующих емкостях) были не равны друг другу, что говорит об отличии коэффициентов газопроницаемости с «входной» и «выходной» стороны образца. Таким образом, как и было показано выше, в исследуемых образцах существует разная плотность/пористость материала с входной (контакт с пуансоном) и выходной (контакт с поддоном) стороны образца, т. е. при наличии $\rho_{\text{вх}} \neq \rho_{\text{вых}}$ ($\epsilon_{\text{вх}} \neq \epsilon_{\text{вых}}$) в образце эффективная пропускная способность при изменении направления потока будет заметно отличаться.

Одной из важных процедур в подготовительном этапе является *термическая активация* порошка исходного гидридообразующего металла. Термическая активация позволяет активировать (очистить от примесей, повышая реакционную способность) поверхность частиц порошка металла путем их обезгаживания (выделения в газовую фазу адсорбированных на поверхности примесей) и растворения окислов (с поверхности в объем кристаллической решетки) в процессе длительного прогрева. При необходимости термическую активацию можно разбить на две стадии, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Стадия активации	Температура нагрева	Длительность	Вакуумирование
Обезгаживание (осушение от влаги)	От 100 до 200 °С	1–2 ч	Обязательно
Растворение примесей (окислов)	От 100 до 600 °С (зависит от металла)	3–12 ч (зависит от металла)	Необязательно

Контроль наличия влаги на стадии обезгаживания порошка осуществляется на входе насоса либо газовым масс-спектрометром (по пику массы $m/e = 18$), либо по вакуумному датчику давления (по спаду пика газовой выделению).

В ходе термической активации могут проявиться следующие негативные факторы:

1) спекание частиц порошка при больших временах и температурах активации приводит к уменьшению удельной поверхности, увеличению пористости, пропускной способности, теплопроводности пористого образца и других параметров, зависящих от размера пор и частиц порошка;

2) при одностороннем вакуумировании образца всегда будет присутствовать градиент давления остаточных газов и, соответственно, градиент концентрации адсорбированных примесей на поверхности частиц порошка (как показано на рис. 8 и 9, полученных в процессе численного моделирования активации);

3) недостаточная активация снижает сорбционную активность порошка металла и может привести, в зависимости от условий теплообмена, к тепловому «взрыву» с резким увеличением объема и температуры образца (рис. 10).

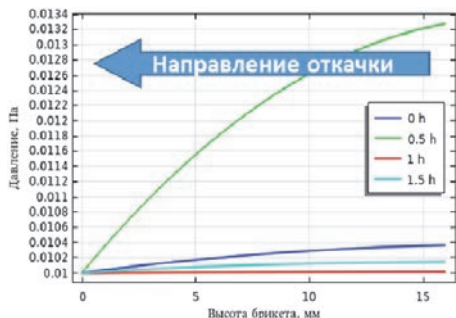


Рис. 8. Распределение давления вдоль брикета пористого образца

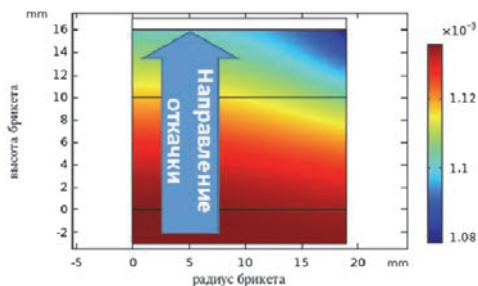


Рис. 9. Распределение концентрации адсорбированных примесей

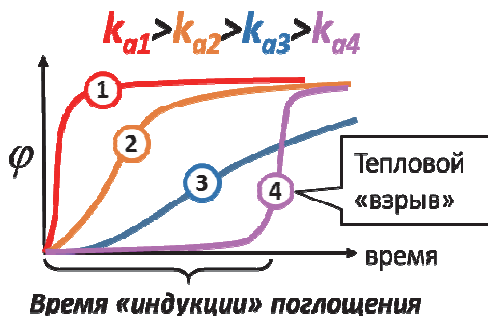


Рис. 10. Влияние сорбционной активности на скорость поглощения

Обычно заключительным подготовительным этапом для устройств типа источников или ловушек изотопов водорода является *циклическое гидрирование* материала порошка. Суть данной процедуры сводится к постепенному измельчению частиц материала и получению таких сорбционных характеристик, как газосодержание или поглощательная способность в ходе циклической сорбции изотопов водорода при остывании и их десорбции при нагреве металлгидрида (рис. 11). Наблюдаемый при этом гистерезис (поглощение идет при более высоком давлении, чем газовыделение) протекает из-за остаточной пластической деформации в результате резкого изменения объема кристаллической решетки при обратимом фазовом переходе.

В процессе такого термодулирования в каждом последующем цикле происходит увеличение скорости сорбции, что является признаком увеличения удельной поверхности, которое фактически свидетельствует о растрескивании и измельчении исходных кусков материала и превращении его в порошок. Эффективность «измельчения» зависит от скорости подачи газа, а размерный предел «измельчения» определяется структурными параметрами и характеристиками тепло- и массопереноса в твердой фазе материала.

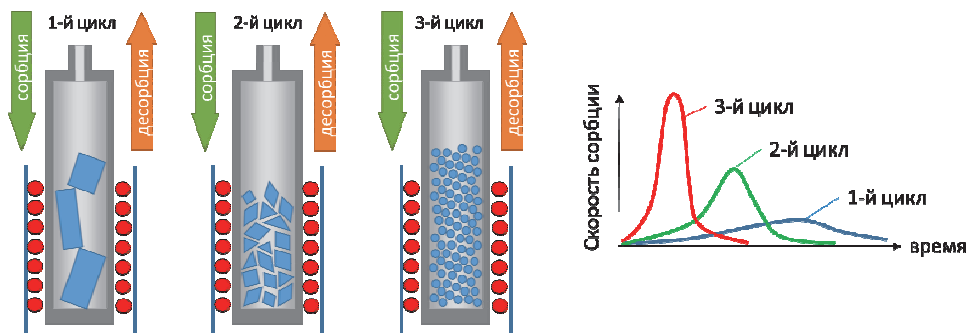


Рис. 11. Изменение объема порошка (слева) при его «измельчении» и скорости сорбции (справа) в процессе циклического гидрирования

В табл. 4 показаны кристаллические плотности некоторых металлов и их гидридов [7–9], а также соответствующие им изменения объемов. Из представленных данных видно, что почти во всех случаях присутствует значительное изменение объема частиц металлгидрида.

Таблица 4

Металл	$\rho_{\text{кр}}(\text{Me}), \text{ г/см}^3$	Гидрид	$\rho_{\text{кр}}(\text{MeH}_x), \text{ г/см}^3$	Изменение объема $\Delta V_{\text{кр}}, \%$	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$
Mg	1,74	MgH_2	1,42	До 23 %	–90,8
U	19,05	UH_3	10,95 (3,4)	Более 74 %	–127,0
Ti	4,51	TiH_2	3,78	До 20 %	–123,4
Zr	6,51	ZrH_2	5,62	До 16 %	–166,1
Pd	12,02	$\text{PdH}_{0,6}$	11,79	~2 %	–38,9
V	6,11	$\text{VH}_{0,9}$	5,45	~12 %	–41,0
La	6,18	$\text{LaH}_{2,9}$	5,26	~17 %	–167,7

На рис. 12 показано, как меняется объем на одном из последних циклов гидрирования урана. Очевидно, что пренебрегать данным фактором при разработке устройств с металлгидридным порошком не следует. Кроме того, при длительном хранении в металлгидридном источнике тяжелого изотопа водорода (третия) необходимо учитывать увеличение давления и объема кристаллической решетки металла за счет образования радиогенного ^3He после β -распада ($\text{Me}_x\text{T}_2 \rightarrow \text{Me}_x\text{THe}_y + (1 - y)\cdot\text{He}$).

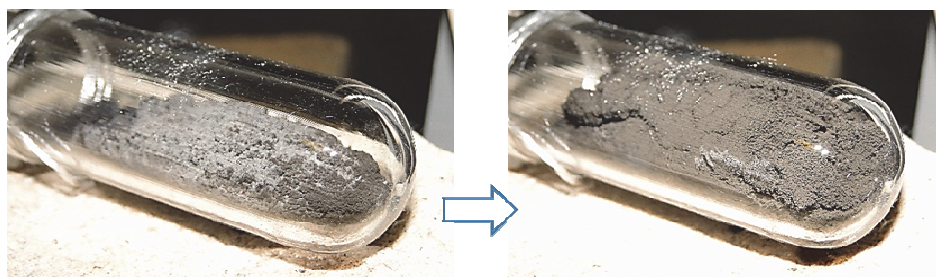


Рис. 12. Изменение объема металлгидрида на основе урана при циклическом гидрировании

Особенности применения металлгидридных порошков

Одними из типичных модельных опытов, где используются порошки металлгидридов, являются методы термодесорбционной спектроскопии (рис. 13) и изотерм (рис. 14) при измерении равновесных давлений.

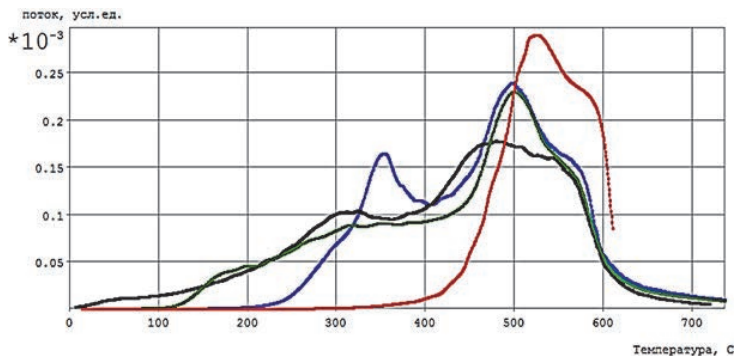


Рис. 13. Спектр термодесорбции для порошков титана различного приготовления

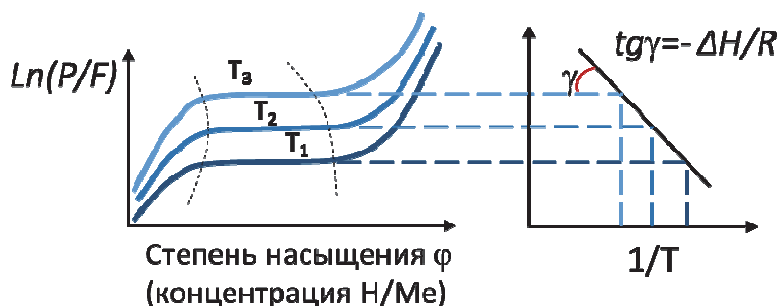


Рис. 14. Зависимость равновесного давления от концентрации водорода и температуры

Термическая десорбция с линейным нагревом $T(t) = T_0 + bt$, b – скорость нагрева, будет описываться известным уравнением Вигнера – Поляни

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -\frac{k_d}{b} \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \cdot \varphi^n, \quad (11)$$

где n – порядок процесса, из которого можно определить набор $\{k_d, E_d\}$, проводя измерения при разных скоростях b нагрева и используя для пиков термодесорбции соотношение Киссинджера [10]

$$\ln\left(\frac{b}{T_m^2}\right) = -\frac{E_d}{R \cdot T_m} + \ln\left(\frac{R \cdot k_d}{E_d}\right) + \ln\left(n \cdot \varphi(T_m)^{n-1}\right), \quad (12)$$

где T_m – температура пика.

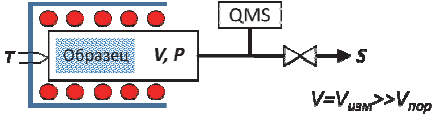
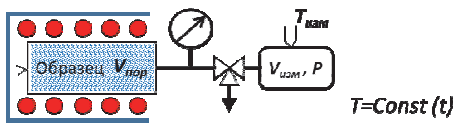
Метод изотерм сводится к измерению стационарных величин, когда процессы сорбции и десорбции водорода в металле уравниваются друг друга, а искомое равновесие будет соответствовать условию $\partial\phi/\partial t = 0$, что приводит к известному выражению для равновесного давления (в однофазной области гидрида):

$$P = \frac{k_d}{k_a} \cdot e^{-\frac{(E_d - E_a)}{RT}} \cdot \frac{\phi^2}{1 - \phi} = K \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot F(\phi), \quad (13)$$

где K – предэкспонента константы равновесия, ΔH – энтальпия гидридообразования, $F(\phi)$ – функция от концентрации. Из экспериментальной зависимости $\ln\left[P(1 - \phi/\phi^2)\right]$ от $1/T$ можно получить значения энтальпии ΔH и предэкспоненты K константы равновесия в однофазной области (см. рис. 14).

В табл. 5 показаны типичные принципиальные схемы рассмотренных методик измерений и основные упрощенные дифференциальные уравнения для расчетов необходимых величин.

Таблица 5

Термодесорбция	Метод изотерм
	
$V \frac{\partial P}{\partial t} = -\eta_{\max} \cdot m \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} - SP$ <p>η_{\max} – максимальное удельное газосодержание; m – масса образца (порошкового материала); S – скорость откачки объема (камеры) с образцом</p>	$P \left(\frac{V_{\text{изм}}}{T_{\text{изм}}} + \frac{V_{\text{пор}}}{T} \right) T_0 = N_0 - m \cdot \eta_{\max} \cdot \phi$ <p>$T_0 = 273,15 \text{ K};$ η_{\max} – максимальное удельное газосодержание образца; N_0 – общее количество газа в системе (при н.у.)</p>

Для проведения опыта по термодесорбции образца с порошком необходимо выполнение следующих требований:

- отсутствие градиентов температуры и давления в пористом образце, что ведет к необходимости использования насыпной плотности и малого объема или массы образца;

- высокая скорость откачки и высокий вакуум в объеме образца, что позволяет использовать для измерений давления высокочувствительный прибор (например, масс-спектрометр).

Для проведения опытов по измерению равновесного давления методом изотерм необходимо соблюдение следующих требований:

– сохранение термостатированных условий (минимальные градиенты температуры в объеме образца), которые требуют использовать высокую плотность прессованного брикета и большой объем или массу порошкового образца с минимальным объемом пор;

– отсутствие откачки и высокое давление, которое необходимо мерить датчиком с соответствующим рабочим диапазоном.

В работе с газосодержащими порошками важно правильно подобрать необходимые приборы и средства измерений. В табл. 6 показаны примеры применяемых средств измерений при определенных требованиях в процессе работы с металлогидридными порошками.

Таблица 6

Средства измерения Требования	Датчики давления	Датчики температуры	Тензометрические датчики	Анализаторы состава газа
Измеряемый параметр	Давление газа в коммуникациях (не в образце)	Температура образца/нагревателя	Внешняя деформация корпуса	Поток изотопов водорода, изотопный состав
При высоких давлениях	Корпус из водородостойкой стали (12X18T10H, SS316, SS304)	Герметичный кабель типа КТМС(ХА/ХК) (внутренняя термопара)	Тензорезистор типа КФ4П1-3-400	КР-спектрометр с оптоволоконным зондом
При низких давлениях	Класс точности не хуже 0,15	Термопара (ХА или ХК)	Тензорезистор типа КФ4П1-3-400	Масс-спектрометр, подключенный через натекатель
При высоких температурах	Наличие охлаждаемых фланцев	Выбор типа термодатчика с необходимым диапазоном	Выбор типа тензодатчика с термокомпенсацией (не более 120 °С)	Наличие охлаждаемых фланцев

Известно, что поглощение изотопов водорода порошком металла при подаче газа на вход устройства происходит послойно. Используя модель цилиндрического геттера, можно при помощи численного расчета получить распределение температуры и степени насыщения (рис. 15) с направлением потоков газа в разные моменты времени при постоянных значениях входного давления (чем выше давление, тем быстрее движется фронт насыщения и тем тоньше фронт насыщения – резкая граница, определяющая насыщенную и ненасыщенную части брикета).

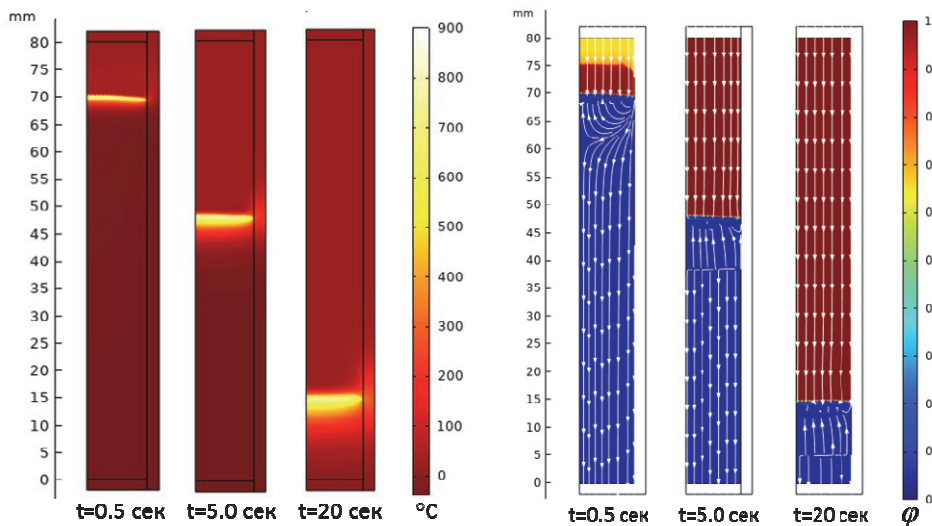


Рис. 15. Распределение температуры (слева) и степени насыщения с потоками газа (справа) в разные моменты времени при постоянном входном давлении H_2 (подача с верхнего торца) $P_0 = 10$ МПа и начальной температуре $T_0 = -40$ °С

Из распределения температурных полей видно, что поглощение сопровождается высоким разогревом материала порошка в области фронта «волны» насыщения. Отдельно можно рассмотреть поглощение порошком водорода при подаче смеси с гелием. Из распределения температурных полей, показанных на рис. 16, видно, что наличие гелия в газовой смеси снижает ширину фронта и температуру разогрева.

Порошки металлогидрида имеют более низкие коэффициенты теплопроводности (до 3 Вт·м/К при н.у.) по сравнению с компактными материалами (рис. 17), и перенос тепла и газа в порах является основным фактором, лимитирующим динамику сорбции/десорбции водорода.

Для увеличения скорости сорбции/десорбции области для засыпки порошка должны иметь небольшие размеры (определяются характерными расстояниями теплопереноса и газопроницаемости). При больших навесках или размерах брикетов порошков используют металлические

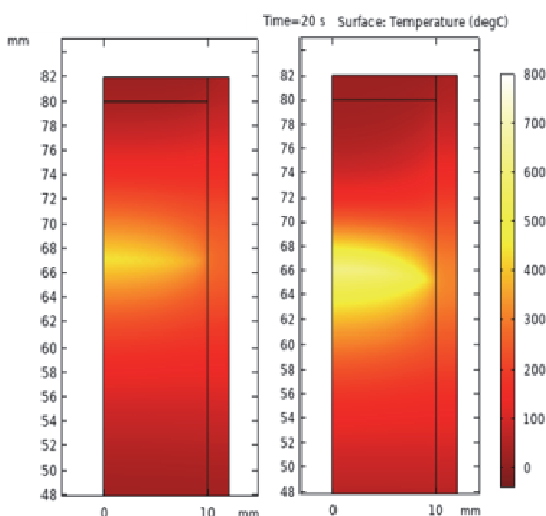


Рис. 16. Сравнение температурных полей при насыщении сорбента газовой смесью водорода с гелием (слева) и чистым водородом (справа) ($T_0 = -40$ °С)

фильтры из материала с высокой теплопроводностью или внутренние теплообменники, как показано в примерах со схемами на рис. 18. Увеличения эффективной теплопроводности слоя порошка можно достичь созданием композитных материалов путем их компактирования с высокотеплопроводным связующим [11].

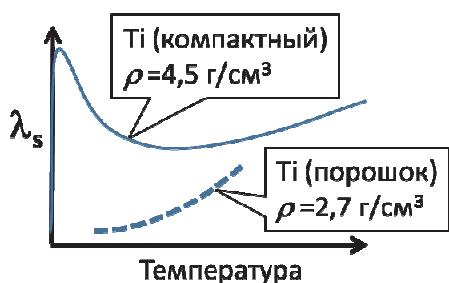


Рис. 17. Сравнение коэффициента теплопроводности компактного материала и порошка на примере титана

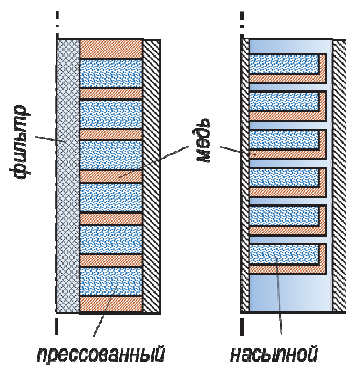


Рис. 18. Примеры схем использования материала с высокой теплопроводностью (медь) для ускорения сорбции/десорбции

Как было упомянуто ранее, особенностью при поглощении изотопов водорода порошком металлгидрида является растрескивание частиц и увеличение объема порошка при его насыщении (объясняется фазовым переходом из раствора в гидрид с изменением формы и объема кристаллической решетки).

В зависимости от исходного состояния порошка в образце (в виде насыпки в свободном объеме или в прессованном виде фиксированного объема брикета) данное явление может привести к разным последствиям. В первом случае растрескивание и увеличение объема порошка ведет к снижению газового объема системы (и, соответственно, к увеличению объема твердой фазы), что может, например, привести к увеличению погрешности расчета концентрации водорода в гидриде (в расчетах используется объем газовой фазы). Во втором случае увеличение объема твердой фазы ведет к снижению пористости, увеличению теплопроводности, которое искажает расчеты, а также к увеличению механического напряжения на стенках корпуса (сосуда с запрессованным образцом), которое может привести к значительной деформации этих стенок и разрушению корпуса устройства.

Использование численных расчетов и сравнение с экспериментами

Для расчета рассматриваемой физически обоснованной математической модели устройств с металлгидридным порошком можно воспользоваться программными пакетами автоматизированных инженерных расчетов (САПР или CAD/CAE), позволяющими решать с помощью конечно-элементного анализа

пространственные задачи механики твердого тела, жидкости и газа, теплопередачи и теплообмена, деформации конструкций и другие мультифизические задачи. Примерами таких программных систем являются CAD- и CAE-пакеты ANSYS, SolidWorks, FlowVision, Comsol Multiphysics (FEMlab) и другие, включая самостоятельно разработанные программные коды для методов конечных элементов.

Работы по созданию устройства с порошком металлгидрида следует проводить, руководствуясь следующим планом:

- 1) постановка задачи;
- 2) разработка математической модели исследуемого объекта;
- 3) разработка конструкции устройств или исследовательской ячейки;
- 4) проведение теплового и прочностного расчетов;
- 5) разработка ТЗ на КД устройства или ячейки;
- 6) изготовление и подготовка устройства с металлгидридным порошком;
- 7) проведение опытов или испытаний устройств;
- 8) решение обратных задач или получение необходимых параметров.

На рис. 19 показан пример теплового расчета ячейки с порошком и внешними кольцевыми нагревателями в программном пакете Comsol Multiphysics [12]. Как видно, сначала задается геометрия устройства и тип используемых материалов, выбирается физическая модель с указанием необходимых параметров и коэффициентов, далее проводится расчет модельной сетки конечных элементов, а затем получаются результаты теплового расчета на основании выбранной физической модели.

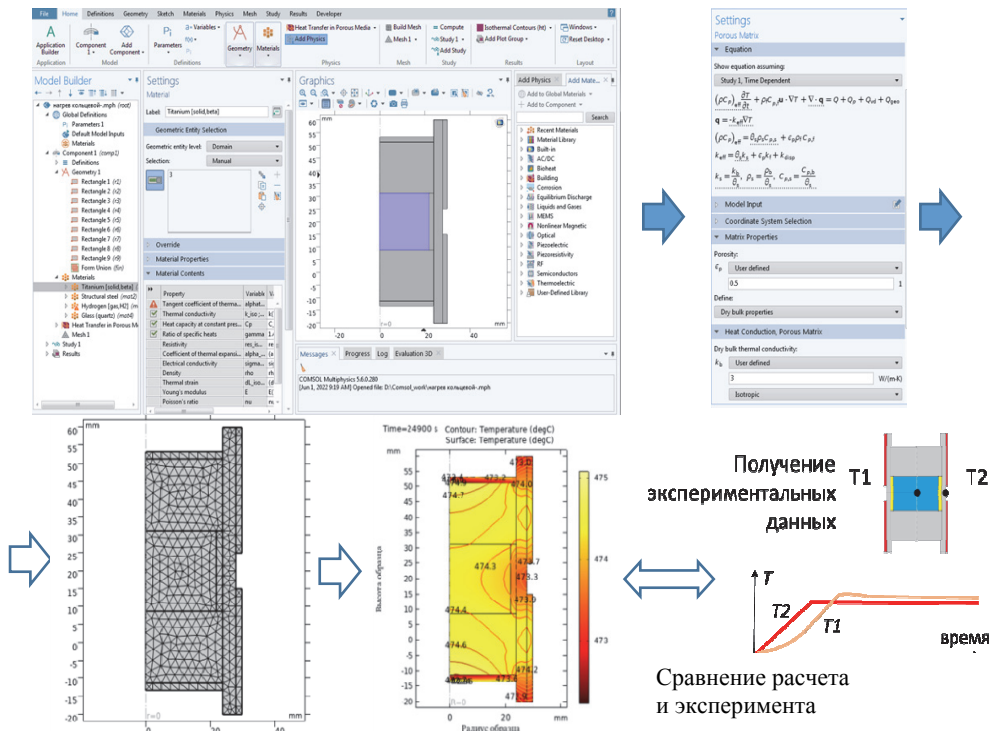


Рис. 19. Пример теплового расчета ячейки с порошком титана

Если при проведении опытов на ячейке были получены определенные измеряемые величины, то их можно сравнить с результатами численного расчета. На основании данного сравнения делается вывод об адекватности математической модели или вносятся определенные изменения в модель или спорные коэффициенты модели.

Использование программ автоматизированных инженерных расчетов помогает не только верифицировать математические модели различных устройств на основе экспериментальных данных, но и оптимизировать разрабатываемое устройство, меняя геометрические, физико-механические и другие параметры конструкции. Учет в модели устройства рассмотренных выше особенностей позволит более точно описать поведение системы в различных условиях его применения и предпринять меры, включая конструкционные, для предотвращения возможных деформаций, а тем более разрушения разрабатываемого устройства или экспериментальной ячейки.

На рис. 20 показаны примеры изменения температурных полей и распределения степени насыщения устройства геттера в определенный момент времени при последовательном изменении определенных параметров системы.

Используя одновременно мультифизическую нестационарную модель, можно смоделировать «виртуальный» эксперимент и получить адекватные результаты изменения температуры, степени насыщения, давления газа и механических напряжений с деформацией, как показано на рис. 21.

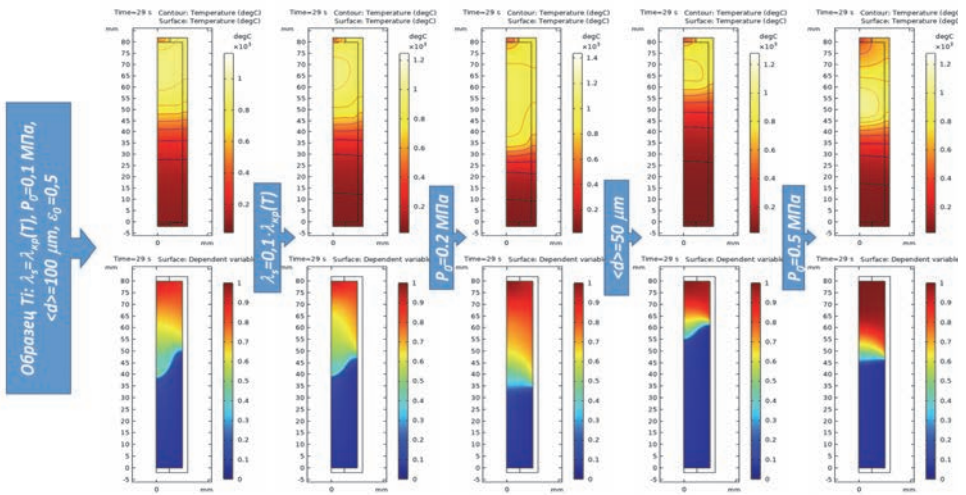


Рис. 20. Распределение температуры (вверху) и степени насыщения (внизу) в фиксированный момент времени при последовательном изменении параметров модели

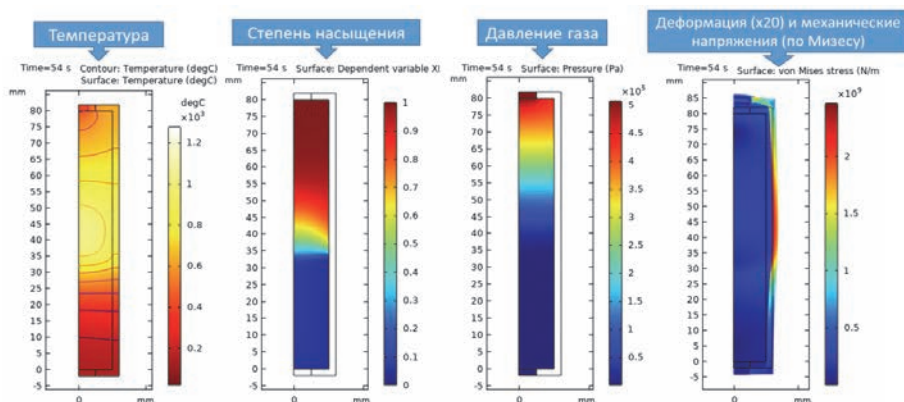


Рис. 21. Пример распределения физических величин в ходе насыщения водородом порошка титана в металлическом корпусе геттера

Выводы

Работа с металлогидридными порошками требует проведения определенных подготовительных процедур (термоактивация, прессование и др.) и измерения исходных характеристик порошковых материалов с целью прогнозирования изменения технических и физических параметров исследуемого объекта или технического устройства.

В процессе работы с металлогидридными порошками необходим учет объемного расширения (фазового и температурного) и других структурных изменений (спекание, растрескивание и пр.), ведущих к искажениям исходных параметров системы и возможным аварийным ситуациям.

Разработка и использование обоснованной математической модели физического объекта исследований/эксплуатации с применением программных пакетов автоматизированных инженерных расчетов позволяет моделировать эксперименты/испытания и выявить необходимые ограничения и допустимый диапазон рабочих характеристик, а также сформулировать требования к применению контрольно-измерительного оборудования.

Список литературы

1. Ястребинская А. В., Матюхин П. В., Павленко З. В., Карнаухов А. В., Черкашина Н. И. Использование гидридсодержащих композитов для защиты ядерных реакторов от нейтронного излучения // *Международ. журнал приклад. и фундаментальных исследований*. 2015. № 12–6. С. 987–990 [Электронный ресурс]. – <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=8067> (дата обращения 06.03.2023).

2. Методы порошковой металлургии: принципы и технологии [Электронный ресурс]. – https://www.metotech.ru/art_poroshki_4.htm (дата обращения 06.03.2023).

3. Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Качаев А. А. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков : учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. С. 102.

4. Худяков А. Ю., Ващенко С. В. Анализ известных зависимостей и разработка новых уравнений прессования мелкофракционных материалов горно-металлургического комплекса // Новые огнеупоры. 2019. № 12. [doi: 10.17073/1683-4518-2019-12-37-46].

5. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. – М.: Недра, 1984. С. 207.

6. Пятибрат В. П., Соколов В. А. Точные решения некоторых задач упругого режима фильтрации для линейных нефтяных и газовых пластов в рамках закона фильтрации Дарси : учеб. пособие. – Ухта: УГТУ, 2010.

7. Михеева В. И., Кост М. Е. Гидриды редкоземельных металлов // Успехи химии. 1960. Т. XXIX. Вып. 1.

8. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960.

9. Голубков А. Н., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Каякин А. А., Шуйкин А. Н. Ударное сжатие гидридов и дейтеридов ванадия с разной концентрацией атомов газов // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53, № 3. [doi: 10.15372/FGV20170308].

10. Заика Ю. В., Костикова Е. К., Нечаев Ю. С. Пики термодесорбции водорода: моделирование и интерпретация // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 2.

11. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12(32).

12. Введение в COMSOL Multiphysics®. Идентификатор CM010004. [Электронный ресурс]. – <https://www.comsol.ru>.