

УДК 621.03

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

В.А. Чишкала⁽¹⁾, Д.Л. Рябчиков⁽¹⁾, Е.В. Клочко⁽²⁾, Д.В. Кудин⁽²⁾, Н.М. Лотоцкий⁽³⁾

⁽¹⁾Харьковский Национальный университет, физико-технический факультет
пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина

⁽²⁾Харьковский Национальный университет, физико-энергетический факультет
пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина

⁽³⁾Институт проблем машиностроения Национальной академии наук Украины
ул. Дм. Пожарского, 2/10, Харьков 61046, Украина
Поступила в печать 4 февраля 2008 г.

В работе проведено экспериментальное исследование теплопроводности композиционных материалов на основе гидрида алюминия и терморасширенного графита. Показано, что композиты с массовым содержанием графита до 30 масс. % обладает приемлемыми теплопроводящими свойствами $\lambda \sim 1$ Вт/(м·К), при сохранении удовлетворительных механических характеристик и высокой водородоёмкости (7 масс.% Н). Получена оценка эффективного коэффициента теплопроводности насыпного слоя порошка гидрида алюминия. Это значение составляет 0,35 Вт/(м·К).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: эффективный коэффициент теплопроводности, гидрид, композит, терморасширенный графит, пористость.

В настоящее время перспективным методом хранения водорода представляется использование гидрида алюминия. Основными достоинствами этого соединения являются высокое массовое содержание водорода (10,1 масс. %) и умеренная температура разложения [1]. Наряду с известными трудностями синтеза гидрида алюминия, большую техническую проблему в использовании этого соединения для хранения водорода, представляет его низкая теплопроводность. Типичные значения эффективного коэффициента теплопроводности металлгидридов с металлическим типом связи водорода с решеткой матрицы лежат в пределах от 0,1 до 1-2 Вт/(м·К). Это значение на несколько порядков величины меньше коэффициента теплопроводности исходного литого гидридообразующего сплава [2].

Порошкообразные гидриды с ионным типом связи водорода в решетке обычно характеризуются значениями эффективного коэффициента теплопроводности в пределах 0,1-0,6 Вт/(м·К), например, для NaAlH_4 это значение составляет 0,3-0,55 Вт/(м·К) [3]. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о величине эффективной теплопроводности гидрида алюминия. Однако, учитывая ионный характер связи водорода в решетке алюминия можно предположить, что значение эффективного коэффициента теплопроводности AlH_3 находится в том же диапазоне.

Одним из перспективных способов интенсификации теплообмена в слое металлгидрида является использование композитных материалов, в которых частицы порошка гидрида впрессованы в пористую теплопроводящую матрицу, имеющую высокий коэффициент теплопроводности. Материал матрицы должен сочетать высокую теплопроводность с приемлемой проницаемостью для газообразного водорода, низкой плотностью и удовлетворительными механическими свойствами. Композитные материалы, полученные на основе терморасширенного графита, представляются в настоящее время наиболее привлекательными в качестве теплопроводящей матрицы в металлгидридных системах хранения водорода [4-6].

Целью работы является измерение эффективного коэффициента теплопроводности композиционных материалов на основе AlH_3 и пористой теплопроводящей графитовой матрицы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе получен и исследован композитный материал на основе терморасширенного графита (ТРГ), используемого в качестве пористой теплопроводящей матрицы, и спрессованного с ним порошка гидрида алюминия (синтезирован с использованием методов препаративной химии на химическом факультете МГУ в лаборатории проф. Б.М. Булычева).



Рис. 1. Внешний вид образца композитного материала.

Терморасширенный графит получается путем термической обработки графита в защитной газовой среде [7]. В экспериментах использовался графитовый материал марки Графилекс производства «Унихимтек» (Россия) с насыпной плотностью $3,5 \text{ мг/см}^3$. Терморасширенный графит однородно смешивался с порошком гидрида алюминия. Образцы композита прессовали при комнатной температуре в таблетки цилиндрической формы диаметром 12 мм и высотой 3-5 мм. Внешний вид одного из исследованных образцов показан на рис. 1. Давление прессования составляло $\sim 100 \text{ МПа}$. Время прессования 15 минут. Пористость образцов находилась в пределах 50-70%. Основные характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

Таблица. Характеристики исследуемых образцов

№ образца	Массовая доля графита, масс. %	Диаметр, мм	Высота, мм	Масса, г
1	100	12	4	0,45
2	75	12	3,5	0,4
3	50	12	4,5	0,5
4	30	12	5,6	0,6
5	10	12	2,5	0,45

На рис. 2 показана схема измерения теплопроводности образцов. Стационарный поток тепла от электрического нагревателя (1), через измеритель потока (2), подводится к исследуемому образцу (3) и затем отводится стоком тепла (4), представляющим собой охлаждаемый проточной водой массивный медный цилиндр. Измеритель потока тепла (2) представлял собой три цилиндра диаметром 15 мм и высотой 17 мм каждый, изготовленные из нержавеющей стали и спаянные серебром в единый измерительный столбик. Материал измерителя потока тепла выбран из следующих соображений. Нержавеющая сталь 12Х18Н9 обладает низким коэффициентом теплопроводности [8], который слабо изменяется в диапазоне температур нашего эксперимента (293-473 К). Это позволило измерять малые потоки тепла через измерительную ячейку. В местах спая, а также в месте контакта измерительного столбика с нагревателем, установлены термопары T_1 , T_2 , T_3 . Кроме этого, термопарами T_4 и T_5 измеряется температура вблизи верхней и нижней поверхностей исследуемого образца. Место соприкосновения поверхностей исследуемого образца (3) и измерительного столбика (2), принято за начало отсчета координаты X. Таким образом, координата установки термопары T_4 : $X=0 \text{ см}$, а координаты установки термопар T_3 , T_2 , T_1 – 1,7 см, 3,4 см и 5 см, соответственно. Стационарный поток тепла от электрического нагревателя (1) через измеритель потока тепла (2) подводится к исследуемому образцу (3) и затем отводится стоком тепла (4). Сток тепла (4) представляет собой охлаждаемый проточной водой массивный медный цилиндр. С целью уменьшения потока тепла, отводимого через окружающую среду, вся измерительная ячейка помещена в вакуумную камеру. Во время измерений давление в камере не превышало 10^{-3} Па .

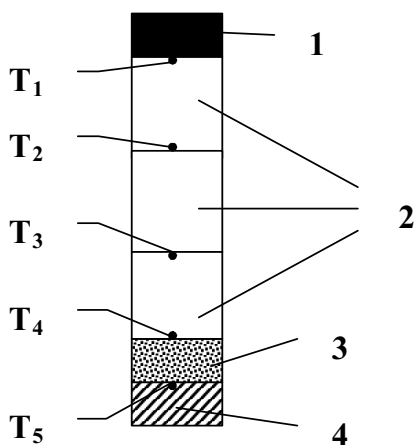


Рис. 2. Схема измерительной ячейки.

Методика измерений и обработки результатов была аналогична описанной в [4]. Создаваемый нагревателем (1) поток тепла контролировался по распределению температур в точках T_1 - T_3 . Перепад температур на исследуемом образце T_4 - T_5 , с учетом заранее определенной тепловой проводимости h_c контактов образца с измерительным столбиком (2) и стоком тепла (4), позволяет, при известном значении эффективного коэффициента теплопроводности материала измерительного столбика λ_1 , определить эффективный коэффициент теплопроводности исследуемого материала λ_2 :

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1 h (\Delta T / \Delta x)}{T_4 - T_5 - 2 \frac{\lambda_1}{h_c} (\Delta T / \Delta x)} \quad (1)$$

где h – высота исследуемого образца. Градиент температуры в измерительном столбике $\Delta T / \Delta x$ вычислялся по значениям температуры в точках T_1, T_2, T_3 и расстояниям между этими точками. Затем, по полученным пяти значениям градиента температуры вычислялся средний, который использовался для определения

эффективного коэффициента теплопроводности образца. Одновременно с вычислением градиента температуры по тем же данным вычислялось пять значений средней температуры измерительного столбика. Затем производилось усреднение по пяти группам данных.

Тепловая проводимость контактов образца h_c определялась предварительной калибровкой с использованием медного образца в качестве эталона. С целью уменьшения контактных перепадов температуры на верхнюю и нижнюю поверхности образцов наносилась теплопроводящая паста типа TTG-S104 фирмы Titan, предназначенная для улучшения теплообмена между выделяющим тепло электронным прибором (процессор, транзистор и т.п.) и рассеивающим радиатором. Предварительные эксперименты показали, что эта паста не изменяет своих теплофизических свойств в условиях вакуума при длительном нагреве до 473 К и не обладает заметным выделением газов. Величина тепловой проводимости контактов определялась согласно следующему выражению:

$$h_c = \frac{2\lambda_1(\Delta T/\Delta x)}{T_4 - T_5 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} h(\Delta T/\Delta x)} \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3. представлена типичная зависимость измеренного коэффициента теплопроводности от композитных материалов, спрессованных из ТРГ и AlN_3 , массового содержания графита в образце, F_m .

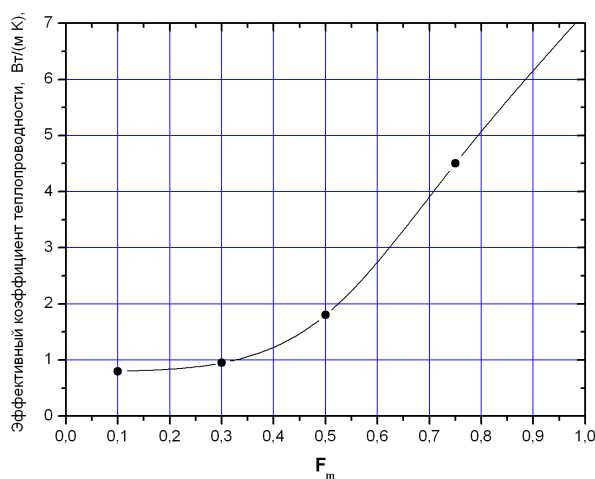


Рис.3. Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности композитного материала от содержания графита.

Теплопроводность образцов исследовалась в температурном диапазоне от 300 К до 330 К. Показанная на рис. 3 зависимость измерена при температуре образцов $T=308$ К. Эффективный коэффициент теплопроводности композитного материала остается практически постоянным в указанном температурном диапазоне для образцов с массовым содержанием терморасширенного графита, F_m , от 10% до 100%.

Сравнение зависимости на рис. 3 с аналогичной зависимостью, представленной в работе [4] для композитного материала на основе интерметаллического гидрида LaNi_5H_x и ТРГ, показывает, что в отличие от результата работы [4], в случае гидрида алюминия зависимость эффективного коэффициента теплопроводности композита от массового содержания графита (рис. 3) не проявляет тенденции к насыщению с ростом F_m . Эта

особенность может быть связана с более высокой мольной долей AlN_3 , по сравнению с LaNi_5H_x , в композитах, содержащих одинаковые весовые доли ТРГ.

Исследования композитных материалов, приготовленных из гидрида алюминия и пористого терморасширенного графита, показали существенное увеличение эффективного коэффициента теплопроводности (ЭКТ) при содержании графита выше 50 масс. %. ЭКТ линейно растет от 1,8 до 7 Вт/(м·К) при увеличении содержания графита от 50 до 100 масс. %. Даже при более низких содержаниях графита в композите его ЭКТ остается достаточно высоким, ~ 1 Вт/(м·К), что находится в пределах изменения данного параметра, типичных для интерметаллических гидридов (0,13...2,3 Вт/(м·К)). Это дает возможность уменьшения доли графита до 30 масс.%, при сохранении высокой водородоемкости материала (7 масс.% H) и удовлетворительного уровня его теплообменных характеристик. Дальнейшее уменьшение содержания графита приводит к ухудшению механических характеристик — расслаиванию композита в плоскости, перпендикулярной направлению его прессования.

ВЫВОДЫ

Исследована теплопроводность композитных материалов, содержащих AlN_3 в различных массовых долях (от 30 до 100 масс. %) и терморасширенный графит. Показано, что теплопроводность таких материалов существенно отличается от теплопроводности композитных материалов на основе гидрида интерметаллида LaNi_5 с теплопроводящим наполнителем из терморасширенного графита.

Показано, что композиты на основе гидрида алюминия, содержащие 30 масс. % терморасширенного графита (7 масс. % водорода), характеризуются приемлемым эффективным коэффициентом теплопроводности

($\lambda_{\text{eff}} \sim 1$ Вт/(м·К)), который не меньше, чем эффективная теплопроводность насыпного порошкового слоя гидридов интерметаллидов.

Экстраполяцией экспериментально полученной зависимости эффективного коэффициента теплопроводности композитных материалов на основе гидрида алюминия и терморасширенного графита, получена оценка эффективного коэффициента теплопроводности насыпного слоя порошка гидрида алюминия. Полученное значение составляет 0,35 Вт/(м·К), что близко к теплопроводности слоя гидрида NaAlH_4 и почти на два порядка величины меньше коэффициента теплопроводности литого LaNi_5 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandrock G., Reilly J., Graetz J., Zhou W.-M., Johnson J., Wegrzyn J. Accelerated thermal decomposition of AlH_3 for hydrogen-fueled vehicles // *Appl. Phys.*-2005.-Vol. A 80. – P. 687–690.
2. Dantzer P. Metal-Hydride Technology: A Critical Review, in *Hydrogen in Metals III. Properties and Applications (Topics in Applied Physics, Volume 73)* // Ed. by H. Wipf. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 1997. – P. 279–340.
3. Dedrick D.E., Kanouff M.P., Replogle B.C., Gross K.J. Thermal properties characterization of sodium alanates // *J. Alloys and Compounds*. – 2005. –Vol.389. –P. 299–305.
4. Kim K.J., Montoya B., Razani A., Lee K.-H. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2001. – Vol. 26. –P. 609–613.
5. Rodriguez Sanchez A., Klein H.P., Groll M. Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2003. – Vol. 28. –P. 515– 527.
6. Klein H.P., Groll M. Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2004. – Vol. 29.– P.1503– 1511.
7. Celzard A., Krzesinska M., Begin D., Mareche J.F., Puricelli S., Furdina G. Preparation, electrical and elastic properties of new anisotropic expanded graphite-based composites // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 557–566.
8. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы // Справочник. - М.: Металлургия, 1983. – 421 с.

HEAT CONDUCTIVITY OF COMPOSITION MATERIALS ON THE BASIS OF HYDRIDE OF ALUMINIUM AND THERMAL EXPANDED GRAPHITE

V.A. Chishkala⁽¹⁾, D.L. Ryabchikov⁽¹⁾, E.V. Klochko⁽²⁾, D.V. Kudin⁽²⁾, N.M. Lototskiy⁽³⁾

⁽¹⁾*Kharkov National university, physical technical faculty
sq. Svobody 4, Kharkov 61077, Ukraine*

⁽²⁾*Kharkov National university, physical energy faculty
sq. Svobody 4, Kharkov 61077, Ukraine*

⁽³⁾*Institute of problems of mechanical build of the National Academy of science of Ukraine
st. Dm. Pogarskogo, 2/10, Kharkov 61046, Ukraine*

In the work experimental research of heat conductivity of composition materials on the basis of hydride of aluminium and thermal expanded graphite was carried out. It is shown, that composites with mass maintenance of graphite of to 30 the mass. % does possess acceptable heat conductivity properties, at saving of satisfactory mechanical descriptions and high hydrogen capacity (7 the mass.% H). Estimation of effective coefficient of heat conductivity of layer of powder of hydride of aluminium was carried out. This value is 0.35 Wt/(m K).

KEY WORDS: effective coefficient of heat conductivity, hydride, composite, thermal expanded graphite, porosity.