

УДК 533.583.2 + 536.2

ШИРОКОДИАПАЗОННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ГАЗЕ

А.П. Яловец

Описан метод расчета эффективного коэффициента теплопроводности порошковых материалов со сферическими частицами с размерами более $1\ \mu\text{m}$ в газовой атмосфере в широком диапазоне температур и давлений. Учтены структурный фактор порошковой среды, адсорбция газа на поверхности твердых сфер, температурные зависимости коэффициентов теплопроводности компонентов порошковой среды. Результаты расчетов эффективной теплопроводности хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: порошковые материалы, эффективная теплопроводность, сферические частицы, адсорбция.

Современные методы расчета формирования температурных полей в гетерогенных средах основаны на применении эффективных коэффициентов теплопроводности (ЭКТ), которые характеризуют среду на масштабах, много больших характерных макроскопических размеров неоднородностей. Порошковые материалы являются многофазной гетерогенной средой, представляющей собой распределенные в газовой фазе твердые частицы, содержание которых характеризуется их объемной долей. В зависимости от объемной доли твердые частицы могут быть изолированы друг от друга газовой средой (газовзвеси), либо находятся в контакте между собой (свободно насыпанные порошки). В настоящее время интерес к гетерогенным материалам со структурой свободно насыпанного порошка обусловлен, прежде всего, развитием технологий селективного лазерного спекания [1] и создания покрытий с помощью электроннолучевых методов [2].

Результаты экспериментальных исследований теплопроводящих свойств порошковых сред в газовой атмосфере представлены зависимостями ЭКТ от давления и температуры среды, размеров частиц и их объемной доли [3–7]. Эксперименты свидетельствуют, что ЭКТ увеличивается с увеличением давления газа и стремится при высоких давлениях к насыщению.

Исчерпывающий обзор методов описания эффективной теплопроводности гетерогенных сред приведен в [8]. Из него следует, что все модели эффективной теплопроводности гетерогенных сред можно разбить на два класса. К первому классу отнесем бесструктурные модели, которые содержат только данные об теплопроводящих свойствах каждой компоненты гетерогенной среды и её объемной доле, но не содержат никакой информации о структуре такой среды, то есть о размерах частиц и их взаимном расположении [9, 10]. Ко второму классу будут относиться структурные модели,

которые учитывают и размеры частиц, и их взаимное расположение [4, 5, 7, 8]. Именно на основе этих моделей возможно наиболее строгое описание теплопроводящих свойств гетерогенных сред.

Для теоретических исследований процессов селективного лазерного спекания или создания покрытий с помощью электроннолучевых методов необходимым является разработка методов описания ЭКТ порошковой среды на различных этапах ее обработки, то есть в широком диапазоне температур и давлений. Отметим, что по мере нагрева порошковых материалов происходит частичное или полное плавление материала сфер, что приводит к изменению структуры среды.

Сказанное позволяет сделать вывод, что разработка методов расчета ЭКТ порошковых материалов с учетом всего спектра физических процессов, определяющих теплопроводящие свойства рассматриваемой среды, требует дальнейшего развития.

В данной работе описан метод расчета ЭКТ порошкового материала (сферических твердотельных частиц в газовой атмосфере) в широком диапазоне давлений и температур.

Рассмотрим общую идею реализации данной модели. Для свободно насыпанных порошков характерные значения объемной доли конденсированной фазы $\alpha \geq 0.5$ [1–9]. Сравнение таких значений упаковки порошковой среды с предельными значениями плотноупакованных сфер в систему с кубической симметрией ($\alpha=0.52$), или в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру ($\alpha=0.68$), или в гранецентрированную кубическую (ГЦК) ($\alpha=0.74$) позволяет утверждать, что в свободно насыпанных порошках формируются регулярные структуры с плотными упаковками. Поэтому в общем случае можно задать структурный фактор порошковой среды как композицию различных типов систем (кубической, ОЦК и ГЦК) в соотношениях, обеспечивающих заданную объемную долю конденсированной фазы. Рассмотрение порошковой среды как системы с определенной симметрией является общепринятым [5, 7, 8].

Описывающий явление теплопроводности закон Фурье аналогичен закону Ома, записанному в дифференциальной форме. Это обстоятельство позволяет строить схемы тепловых цепей подобно схемам электрических цепей и рассчитывать тепловые сопротивления или тепловые проводимости по тем же правилам, что и при расчете электрических сопротивлений или проводимостей. Этот подход был реализован, например, в [5]. Таким образом, построение метода расчета ЭКТ порошковых материалов сводится к решению задачи о вычислении теплового сопротивления элементарной ячейки по её эквивалентной тепловой цепи. Затем находится композиция различных типов систем, обеспечивающих заданную объемную долю конденсированной фазы, и производится вычисление эффективной теплопроводности, усредненной по найденной реализации.

Полагаем, что теплопроводящие свойства порошковых сред изотропны и могут быть описаны на основе рассмотрения композиции систем с кубической, ОЦК и ГЦК симметрией. Параметрами ячейки являются постоянная ячейки a и радиус сфер R , из которых построена ячейка.

Вычисление ЭКТ порошковых материалов применительно к задачам лазерного или электронного спекания порошков необходимо рассмотрение теплопроводящих свойств газа при давлениях, не превышающих нескольких тысяч Торр. В этом случае газ можно считать идеальным. В порошковых материалах с плотной упаковкой сферических частиц толщина газового зазора по мере приближения к точке соприкосновения сфер стремится к нулю, что требует учета зависимости коэффициента теплопроводности от соотношения длины свободного пробега молекул и толщины зазора. В [8] предложена аппроксимационная формула для расчета коэффициента теплообмена через газовый зазор, которая дает точные свободномолекулярные и кондуктивные пределы, а также хорошо описывает переходные режимы.

Найдем тепловое сопротивление кубической ячейки в направлении [100]. Для этого достаточно рассмотреть элемент кубической решетки, заключенный в объеме $IJKL'I'J'K'L'$ (рис. 1а). Данный элемент представляет собой куб с ребром, равным постоянной кубической решетки a , и включает две полусферы, погруженные в газовую среду. Эквивалентная тепловая схема данного структурного элемента представлена рис. 1б. Из рис. 1с следует, что тепловые сопротивления \mathfrak{R}_1 двух полусфер (1) и заключенного в объеме между полусферами газа \mathfrak{R}_0 описываются выражениями:

$$a) 1/\mathfrak{R}_1 = \pi \kappa_1 R; \quad b) \frac{1}{\mathfrak{R}_0} = \frac{\pi}{2} \int_{a-2R}^a \frac{\kappa_0(l)(a-l) dl}{l}. \quad (1)$$

С учетом явной зависимости $\kappa_0(l)$ [10], интеграл (1) вычисляется аналитически.

Тепловое сопротивление остальной части газа рассматриваемого структурного элемента имеет вид:

$$1/\mathfrak{R}'_0 = \kappa_0(a) a (1 - \pi R^2/a^2). \quad (2)$$

Вычисляя полное тепловое сопротивление \mathfrak{R}_c данного структурного элемента кубической решетки с учетом эквивалентной тепловой схемы, приведенной на рис. 1б, выражений (1) и (2), найдем ЭКТ среды κ_c :

$$\kappa_c = 1/\mathfrak{R}_c a, \quad \text{где } 1/\mathfrak{R}_c = 1/(\mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_1) + 1/\mathfrak{R}'_0. \quad (3)$$

Тепловое сопротивление ОЦК ячейки находится аналогично предыдущему случаю. От него данную структуру отличает только наличие сферы в центре ячейки. Выделим элемент ОЦК ячейки, такой же, как на рис. 1а.

Данный элемент представляет собой куб с ребром, равным постоянной ячейки a , включает две полусферы А, четыре сегмента сфер В, которые находятся в центрах ОЦК ячейки. Тепловое сопротивление ОЦК ячейки определяется двумя входящими в данный структурный элемент полусферами А, которое вычисляется по формуле (1а), тепловым сопротивлением газа в промежутке А – А, не содержащем сегменты В, тепловым сопротивлением остальной (не перекрытой сферами А и В) части газа рассматриваемого структурного элемента и тепловым сопротивлением входящего в данный структурный элемент четырех сегментов сфер В и газа, заключенного в перекрытом сферами А и В объеме.

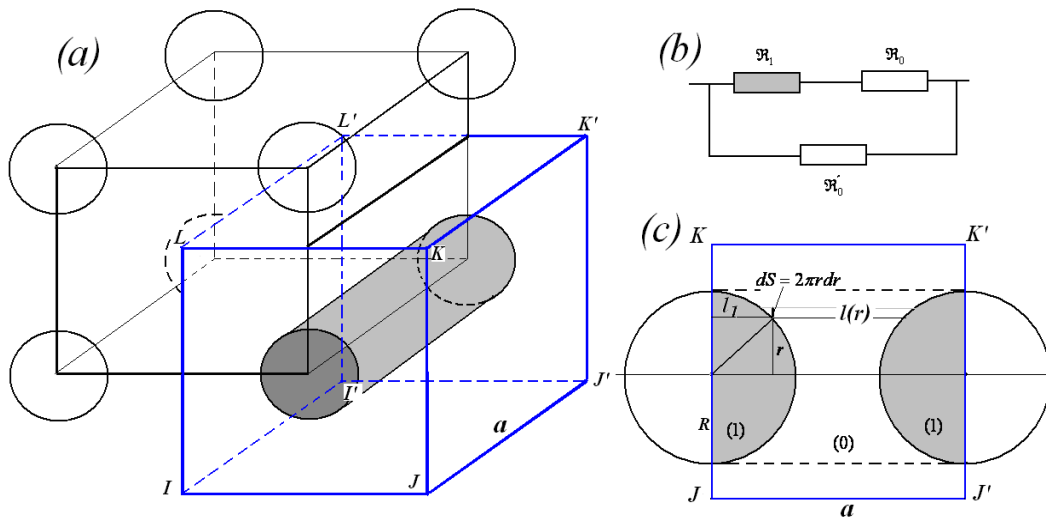


Рис. 1. Элемент кубической решетки

Структурный элемент ГЦК ячейки представляет собой куб с ребром, равным постоянной кубической решетки a , включает две полусферы А, четыре сегмента сфер В и восемь сегментов сфер С. Отметим, что сферы В и С находятся в центрах граней ГЦК ячейки.

В случае плотной упаковки порошковых материалов реализация заданной объемной доли конденсированной фазы может быть получена путем аддитивного (без взаимного проникновения) смешивания различных элементарных ячеек. В общем случае ЭКТ порошкового материала, представленного как композиция упаковок с различным типом ячеек, можно представить в виде $\kappa_{eff} = \sum_i \gamma_i \kappa_{eff}^i$, где κ_{eff}^i, γ_i – соответственно, ЭКТ среды, задаваемой i -тым типом ячейки, и доля поверхности этого типа ячейки в сечении порошковой среды. Определить γ_i по заданной объемной доле α можно из выражений $V = \sum_i V_i N_i$; $\alpha = \sum_i \alpha_i V_i N_i / \sum_i V_i N_i$, где N_i – количество ячеек i -того типа в объеме порошковой среды V , V_i, α_i – объем ячейки и объемная доля конденсированной фазы в ячейке i -того типа. Принимая

во внимание, что средняя площадь поверхности, приходящейся на ячейку i -того типа в единице площади порошковой среды: $S_i = (n_i V_i)^{2/3}$, где $n_i = N_i/V$ – концентрация ячеек i -того типа, получим оценку приходящейся

на ячейки i -того типа поверхностной доли:
$$\gamma_i = S_i / \sum_k S_k$$

Поскольку основной вклад в теплопроводность порошковых материалов дает область вблизи контакта между частицами, полагаем, что ЭКТ будет зависеть от состояния поверхности твердотельных частиц. Наиболее существенным фактором, определяющим состояние и свойства твердотельной поверхности, является адсорбция.

Подробный анализ закономерностей физической адсорбции приведен в монографии [11]. Для учета влияния адсорбированного слоя на теплопроводящие свойства порошковой среды требуется задание зависимости толщины адсорбционной оболочки δ и её средней массовой плотности ρ_a от термодинамического состояния окружающего твердое тело газа. Для нахождения δ , ρ_a здесь применяется эмпирический подход, аналогичный уравнению изотермы адсорбции Фрейндлиха [11]:

$$\delta = \delta_m (P/P_m)^\Delta, \quad (4)$$

где δ_m – толщина монослоя, которая полагается равной диаметру адсорбированной молекулы, Δ – константа, P_m – параметр. Для описания зависимости параметра P_m от термодинамического состояния окружающего твердотельную поверхность газа примем во внимание качественную аналогию между процессами адсорбции газа на поверхности твердого тела и конденсации пара на поверхности жидкости. Следуя этой аналогии, положим, что параметр P_m определяет скорость адсорбции так же, как давление насыщенных паров определяет скорость конденсации пара. Тогда для параметра P_m применим ряд известных для насыщенного пара соотношений. Зависимость параметра P_m от кривизны поверхности твердого тела выразим формулой Лапласа:

$$P_m(T, R) = P_m^0(T) - 2\sigma(T)/R; \quad P_m/\rho_a = P_m^0/\rho_a^0,$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения твердой фазы в газе, $P_m^0(T)$ – параметр, характеризующий адсорбцию на плоской поверхности твердого тела при температуре T , ρ_a^0 , ρ_a – соответственно средние плотности адсорбированного газа на плоской и искривленной поверхностях. Температурную зависимость параметра $P_m^0(T)$ представим также как температурную зависимость насыщенных паров. Здесь мы исключаем из рассмотрения частицы с $R < 1 \mu\text{m}$, для которых размерный эффект [12] существенен.

Величина 2δ определяет минимальное расстояние между поверхностями частиц в случае их плотной упаковки. Для нахождения коэффициента теплопроводности адсорбционной оболочки применим выражение $\kappa_0(l)$, в котором к величине газового зазора l следует добавить эквивалентную толщину адсорбированного слоя $l_a = \rho_a \delta / \rho$.

В работе [4] приводятся экспериментальные данные ЭКТ, полученных для упакованных слоев урановых сфер в различных газовых средах при комнатной температуре. Измерения проводились для упаковок с различными диаметрами сфер.

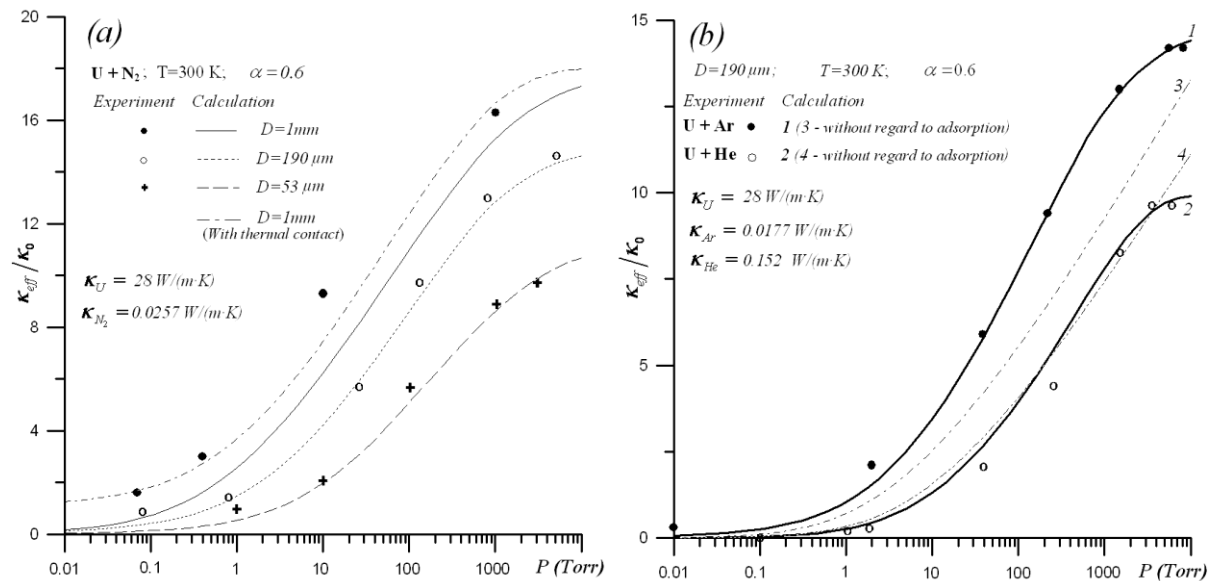


Рис. 2. Зависимость ЭКТ, выраженного в единицах теплопроводности газа, для упакованных слоев урановых сферических частиц в газе от давления.

Параметры: а) $P_m^0 = 130$ (КПа), $\rho_a^0 = 808$ (кг/м³), $\Delta = 0,5$; б) He: $P_m^0 = 40$ (КПа), $\rho_a^0 = 40$ (кг/м³), $\Delta = 0,9$; Ar: $P_m^0 = 130$ (КПа), $\rho_a^0 = 1200$ (кг/м³), $\Delta = 0,55$.

Маркеры – эксперимент [4]

Представленные на рис. 2 сравнения расчетных и экспериментальных данных демонстрируют удовлетворительное согласие. Наихудшее согласие наблюдается для сферических частиц большого (1mm) диаметра. У частиц с большим диаметром можно допустить наличие теплового контакта конечного размера, например из-за отклонения ее геометрии от сферической. В случае если радиус контакта составляет $\sim 0,02$ от радиуса частицы, получаем хорошее согласие результатов расчета и эксперимента.

Как следует из рис. 2b, пренебрежение адсорбцией, во-первых, приводит к монотонному росту эффективной теплопроводности при увеличении давления, что наблюдается в работах [13]. Во-вторых, расчет дает заниженное значение эффективной теплопроводности в сравнении с экспериментом.

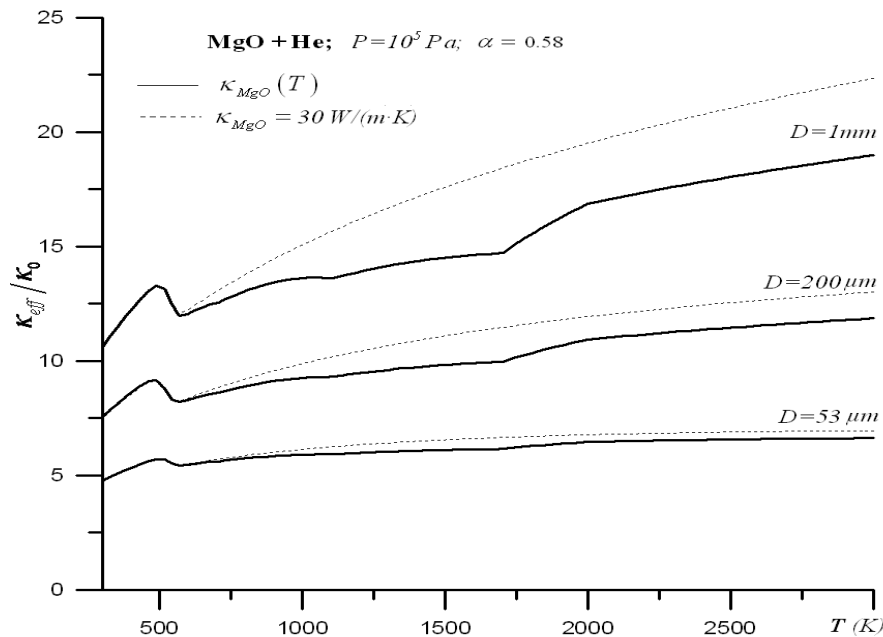


Рис. 3. Зависимость ЭКТ в единицах $0.152 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ для упакованных слоев керамических сферических частиц различных размеров в гелии от температуры

На рис. 3 приведены температурные зависимости ЭКТ. Температурные зависимости теплопроводности твердотельной фазы порошковой среды находились из данных [14], температурные зависимости для газовой компоненты – по данным [15]. Из этого рисунка видно, что на начальном этапе нагрева теплопроводность начинает быстро возрастать, главным образом, из-за увеличения теплопроводности газовой атмосферы и адсорбционной оболочки. По мере нагревания среды адсорбционная оболочка разрушается, и дальнейшее поведение теплопроводности определяется температурными зависимостями теплопроводности компонентов среды. Теплопроводность газа с ростом температуры монотонно возрастает. Теплопроводность керамики весьма сложным образом зависит от температуры [14]. Для сравнения на рис. 3 приводятся температурные зависимости ЭКТ при постоянном значении коэффициента теплопроводности керамики.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-00037) и финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно-исследовательская работа ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), проводимая в рамках государственного задания № 1030 (№ 2014105-ГЗ).

Библиографический список

1. Шишковский, И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий / И.В. Шишковский. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 424 с.
2. Gnyusov, S.F. Structural phase states and heat aging of composite electron-beam clad coatings / S.F. Gnyusov, S.Yu.Tarasov // Surface & Coatings Technology. 2013. 232. Pp. 775–783.

3. Deissler, R.G. An investigation of the effective thermal conductivities of powders in various gases / R.G. Deissler, J.S. Boegli // Trans ASME. 1958. Vol.80. Pp. 1417–1425.
4. Swift, D.L. The thermal conductivity of spherical metal powders including the effect of an oxide coating / D.L. Swift // Int. J.Heat Mass Transfer. 1966. Vol. 9. Pp. 1061–1074.
5. Luikov, A.V. Thermal conductivity of porous systems / A.V. Luikov, A.G. Shashkov, L.L. Vasiliev, Yu.E. Fraiman // Int.J.Heat Mass Transfer. 1968. Vol.11. Pp. 117–140.
6. Hadley, G.R. Thermal conductivity of packed metal powders / G.R. Hadley // Int. J.Heat Mass Transfer. 1986. Vol.29. No.6. Pp. 909–920.
7. Shonnard, D.R. The effective thermal conductivity for a pointcontact porous medium: an experimental study / D.R. Shonnard, S. Whitaker // Int. J. Heat Mass Transfer. 1989. Vol. 32. No.3. Pp. 503–512.
8. Гусаров, А.В. Эффективная теплопроводность свободно насыпанных и слабоспеченных порошков. I. Модель / А.В. Гусаров, Е.П. Ковалев // ФХОМ. – 2009. – № 1. – С. 70–82.
9. Bruggeman, D.A. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen / D.A. Bruggeman // Ann.Phys. 1935. Vol.24. Pp. 636–679.
10. Landauer, R. The electrical resistance of binary metallic mixtures / R. Landauer // Journal of Applied Physics. 1952. V. 23. Pp. 779–784.
11. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
12. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения / С. Оно, С. Кондо. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 42–45.
13. Гусаров, А.В. Эффективная теплопроводность свободно насыпанных и слабоспеченных порошков. II. Анализ экспериментальных фактов / А.В. Гусаров, Е.П. Ковалев // ФХОМ. – 2009. – № 2. – С. 66–71.
14. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
15. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Н.Б. Варгафтик, А.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.

[К содержанию](#)