

УДК 621.3.002.5

© Матвеева О.П.  
Matveeva O.P.

## ПРИБЛИЖЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДОРОДОПОГЛОЩАЮЩИХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

### THE APPROXIMATE ESTIMATING OF EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF HYDROGEN-ABSORBING ALLOYS FOR METALLOHYDRID HEAT PUMPS

**Аннотация.** На основе поэтапного применения принципа обобщенной проводимости и особенностей пористой структуры водородопоглощающих сплавов, заполняющих конструктивные элементы металлгидридных тепловых насосов, предложен алгоритм построения приближенной оценки эффективной теплопроводности порошкообразных сплавов для использования при разработке теплотехнической модели теплового насоса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00235.*

**Annotation.** The algorithm is addressed for approximate estimating of effective thermal conductivity of powdery alloys for application in development of heat engineering model of a heat pump. This approach is based on step by use of the principle of generalized conductivity and features of porous structure of hydrogen-absorbing alloys filling structure elements of metallohydrid heat pumps.

**Ключевые слова.** Тепловой насос, эффективная теплопроводность, кристаллическая решетка, сорбционный процесс, наземное оборудование.

**Key words.** A heat pump, effective thermal conductivity, crystal lattice, sorption process, ground equipment.

В работе [1] представлен принцип действия металлгидридного охладителя (ОМГ). С помощью ОМГ можно реализовать энергосберегающие технологии для утилизации тепловыделений с минимальным уровнем потребления электрической энергии, что особенно важно для автономных объектов или для объектов в режимах автономного функционирования.

В процессе передачи тепловой энергии ОМГ с одного температурного уровня на другой реализуется цикл работы металлгидридного теплового насоса (МГТН). Преобразование тепловой энергии осуществляется за счет сорбционных (с выделением тепловой энергии) и десорбционных (с поглощением тепловой энергии) процессов газообразного водорода с порошкообразными интерметаллическими соединениями (ИМС или просто сплавами) на разных температурных уровнях.

После заправки ОМГ водородом, выполнения нескольких вспомогательных сорбционных - десорбционных циклов до стабильного измельчения частиц ИМС, сопровождающихся развитием активных поверхностей, а также дозаправки ОМГ до расчетного уровня давления

водородом устройство герметизируется и отстыковывается от заправочного стенда. Функционирование ОМГ осуществляется за счет многоцикличной обратимой циркуляции водорода из высокотемпературной части в низкотемпературную и обратно в замкнутой конструкции ОМГ за счет подводимой или отводимой тепловой энергии. Отвод или подвод тепловой энергии обеспечивается теплоносителями, циркулирующими через полости вокруг капсул с соответствующими ИМС. Обратимое взаимодействие водорода с ИМС сопровождается образованием (при сорбции) и разложением (при десорбции) металлгидридных фаз. Сорбционные процессы включают несколько стадий: от массопереноса водорода в газовой фазе через физическую адсорбцию и хемосорбцию газа на поверхности ИМС, затем диссоциацию молекул водорода на атомы, диффузию атомов водорода в объем металла с образованием твердого раствора атомарного водорода ( $\alpha$  - фаза), через постепенное упорядочивание внедренных атомов водорода в объем частиц ИМС ( $\alpha + \beta$  - фаза) до перехода твердого раствора в металлгидрид ( $\beta$  - фаза), [2, 3].

В МГТН и, в частности, в ОМГ целесообразно ис-

---

Матвеева Ольга Петровна – кандидат технических наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана, тел. 7-495-365-57-23.

Matveeva Olga Petrovna – the candidate of engineering sciences, the docent of Bauman MSTU, tel. 7-495-365-57-23.

пользовать  $(\alpha + \beta)$  – и частично  $\beta$  – фазу. Образование и разложение этих фаз сопровождается циркуляцией водорода в ОМГ со значительными энергопреобразованиями, используемыми в устройстве [1]. Динамика энергопреобразований в ОМГ отражается на уровне холодопроизводительности и тепловыделений ОМГ в целом и зависит, помимо выбора рабочей пары ИМС, от расхода и температурного напора используемых теплоносителей, а также от конструктивного решения самого устройства.

Создание эффективного устройства обеспечивается во многом достоверными теплотехническими расчетами, для выполнения которых требуется знание, в частности, коэффициентов теплопроводности рабочей пары ИМС и металлгидридов (МГ) на их основе. Поскольку эти рабочие вещества в конструкции находятся в порошкообразном состоянии и взаимодействие их с водородом происходит в течение конечного времени, в теплотехнических расчетах целесообразно использовать значения эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{эфф\text{МГ}}^H$  (далее просто значения эффективной теплопроводности) как для пористых сред.

Известные результаты экспериментальных исследований эффективной теплопроводности МГ, приведенные, например, в работе [7], недостаточны для дальнейшего использования их в расчетах. Затраты на проведение подобных работ значительны, требуют создания модельных условий. Актуальной становится теоретическая оценка величины  $\lambda_{эфф\text{МГ}}^H$ .

Для оценки эффективной теплопроводности различных пористых сред разработано достаточно много математических моделей, большинство из которых представлено, например, в работах [4...6]. Анализ моделей для оценки эффективной теплопроводности в гетерогенных системах, к каким можно отнести МГ, показывает, что напрямую ни одна из моделей не может быть использована для оценки  $\lambda_{эфф\text{МГ}}^H$ . В частности, это объясняется тем, что водород может находиться не только в порах между частицами МГ, но и в порах самой его кристаллической решетки. Кроме того, в основном результатами моделирования являются эмпирические зависимости, ориентированные на конкретные среды или условия, а анализ устойчивости зависимостей приведен не по всем параметрам или условиям.

Таким образом, целью данной работы является разработка методического подхода к приближенной теоретической оценке эффективной теплопроводности МГ, используемых в МГТН. Для определенности в качестве МГ рассматриваются системы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) – лантана и мишметалла, при-

веденные в работах [1, 8].

В МГ на основе РЗМ реализуется металлическая связь, они обладают металлическими свойствами, водород отдает свой электрон в зону проводимости металла, образуются твердые растворы или сплавы «металлического» водорода [2,3]. Основу рассматриваемых водородопоглощающих ИМС составляют  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{MmNi}_5$  (общая формула или тип  $\text{AB}_5$ ). Редкоземельные компоненты (La и Mm) сорбируют водород, а Ni выполняет в основном роль катализатора. Другие компоненты (Al, Co) в представленных системах являются легирующими добавками и корректируют свойства соответствующих основ систем. В этой связи интересными являются исследования теплопроводности металлов и сплавов.

В работе [4] приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований теплопроводности чистых металлов, а также сплавов на их основе. Для чистых металлов при обычных температурах используется закон Видемана-Франца:

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = L, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности металла, Вт/(м·К);  
 $\sigma$  – удельная электропроводность металла, 1/(Ом·м);  
 $L$  – функция Лоренца, (Вт·Ом)/К<sup>2</sup>.

Для сплавов при оценке эффективной теплопроводности предлагаются общего типа зависимости в виде линейной парной регрессии, например, для диапазона температур от 0°...+100°С

$$\lambda = A \cdot \sigma \cdot T + B, \quad (2)$$

где  $A, B$  – характеристики основного металла сплава, практически не зависящие от температуры.

Даже если в качестве характеристики  $A$  использовать теоретическое значение функции Лоренца ( $L=2,44 \cdot 10^{-8}$  (Вт·Ом)/К<sup>2</sup>) или ее значение для основного металла и предположить незначительное изменение в предполагаемом диапазоне температур сорбционных процессов (от -15°...+95°С) для использования в устройстве, потребуется измерение величины  $\sigma$  для ИМС и МГ на их основе. Поэтому воспользоваться приведенными результатами не представляется возможным. Тем не менее, обобщая приведенные в работе [4] результаты исследований, можно сделать следующие выводы:

- теплопроводность сплава зависит от структурного типа его кристаллической решетки (кубическая, гексагональная, ромбоэдрическая и т.п.);
- функция Лоренца имеет более высокие значения для сплавов по сравнению с чистыми металлами, т.е. структура кристаллической решетки сплава сильно влияет на теплопроводность;

- в предполагаемом диапазоне температур теплопроводность сплава зависит от состава и, как правило, уменьшается с увеличением присадочного металла и почти всегда ниже любой его составляющей;

- теплопроводность сплавов в предполагаемом диапазоне температур изменяется слабо;

- теплопроводность сплава зависит от его обработки (холод, отжиг и т.п.).

Кристаллическая структура ИМС  $AB_5$  гексагональная типа  $CaCu_5$ . В одной такой элементарной ячейке в узлах располагаются три атома металла А (например, La) и 15 атомов металла В (например, Ni). В такой структуре имеется 12 тетраэдрических и 12 октаэдрических междоузлий (пустот или пор) на ячейку (рис.1, 2). Теоретически атомы водорода с учетом размера его радиуса могут заполнить 6 тетраэдрических пор и 3 октаэдрические поры [2]. Внедрение атомов водорода в эти поры сопровождается значительным расширением кристаллической решетки – объем решетки увеличивается на 10...27% относительно исходного значения, но сам структурный тип решетки сохраняется. Однако условия внедрения атомов водорода в ИМС ОМГ, в частности допустимое давление

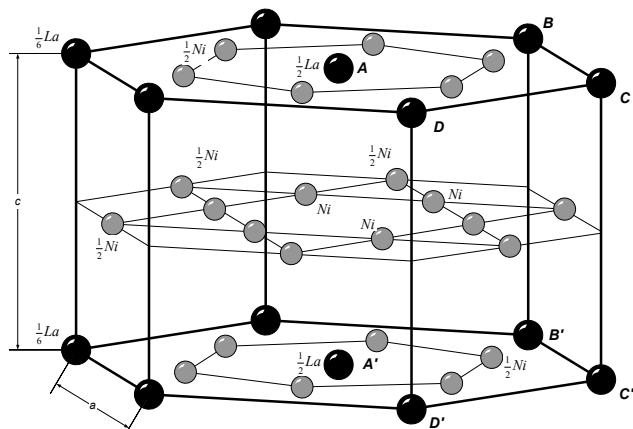


Рис.1. Кристаллическая структура ИМС  $AB_5$

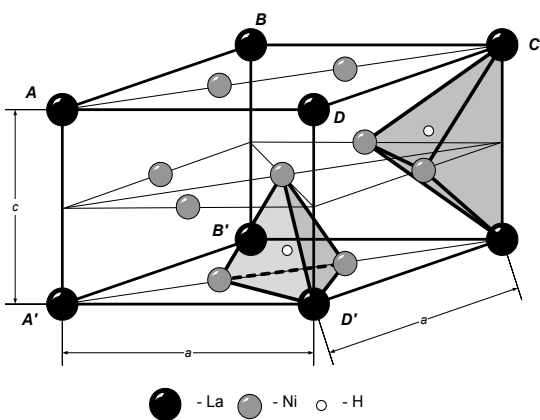


Рис.2. Фрагмент кристаллической структуры ИМС  $AB_5$  с тетраэдрическими пустотами и параметрами решетки (А и С)

до 1,5 МПа, ограничивают количество внедренных атомов водорода на уровне  $n_H = 6$ .

Для характеристики упаковки атомов в ячейке используют коэффициент заполнения ее объема. Атомы в ячейке представляются жесткими шарами с известными радиусами [4,6]. Шары соприкасаются друг с другом в некоторых точках с образованием тетра- и октаэдрических пор.

Таким образом, порошкообразный ИМС с водородом-газ в порах между частицами ИМС образуют двухфазную пористую структуру, а каждая частица, в свою очередь, образована элементарными ячейками, также имеющими пористую структуру. Для построения приближенной оценки эффективной теплопроводности ИМС и МГ на их основе поэтапно применим принцип обобщенной проводимости. Этот принцип считается достаточно эффективным для теоретического исследования теплопроводности гетерогенных систем и базируется на аналогии тепловой проводимости систем и электропроводимости и использовании основных соотношений электростатики и электродинамики. Эффективность применения принципа обобщенной проводимости повышается, если принимается во внимание реальная структура исследуемого материала, его химический состав и физические свойства [6].

Предлагается следующий алгоритм построения оценки эффективной теплопроводности МГ на основе поэтапного применения принципа обобщенной проводимости:

1. Рассматривается твердая основа (скелет) элементарной ячейки как матричная двухфазная гетерогенная система, состоящая из двух основных компонентов – La и Ni для ИМС  $LaNi_{5-x}Al_x$  (ограничимся в рамках данной работы рассмотрением только одной из систем – ИМС  $LaNi_{5-x}Al_x$ ). Компонентом Al пренебрежем как имеющим малую объемную долю в системе – не более 8,3% при  $x \leq 0,5$ . На этом этапе для системы определяется теплопроводность скелета решетки (компактного ИМС  $LaNi_5$ )  $\lambda_{скреш}$ . При этом больший по объему компонент Ni принимается как непрерывная фаза, в которую диспергирован второй компонент ИМС – La.

2. Рассматривается элементарная ячейка как матричная двухфазная гетерогенная система, состоящая из двух основных компонентов – компактного ИМС  $LaNi_5$  и водорода, диспергированного в компактный ИМС как еще один компонент сплава. При этом оцениваем эффективную теплопроводность компактного МГ –  $\lambda_{скрешмг}^H$ .

3. Рассматривается кладка из частиц (шары)  $LaNi_5H_6$  с эффективной теплопроводностью  $\lambda_{скрешмг}^H$ , об-

разующих непрерывную фазу с контактными поверхностями. В поры кладки диспергирован водород-газ. Проводится оценка эффективной теплопроводности дисперсного МГ –  $\lambda_{эффМГ}^H$ .

Применение приведенного алгоритма можно продемонстрировать на примере приближенной оценки эффективной теплопроводности ИМС  $LaNi_5$  и МГ на его основе  $LaNi_5H_6$ .

Исходными данными являются [2,3]:

- радиусы атомов La, Ni и H –  $r_{La}=0,187$  нм и  $r_{Ni}=0,124$  нм;  $r_H=0,079$  нм;

- теплопроводность La, Ni и H –  $\lambda_{La}=13,4$  Вт/(м·К);  $\lambda_{Ni}=90,9$  Вт/(м·К);  $\lambda_H=0,174$  Вт/(м·К).

Оцениваем теплопроводность твердой основы решетки, состоящей из La и Ni, в предположении отсутствия в ней пор, т.е.  $\lambda_{скреши}$ . Использование формулы Оделевского для гетерогенных твердых систем матричного типа (3) либо формулы Максвелла-Эйкена также для твердых двухфазных систем привело к одинаковым результатам, например

$$\lambda_{скреши} = \lambda_{Ni} \cdot \left(1 - \frac{v_{La}}{1 - \lambda_{La} / \lambda_{Ni} - \frac{1 - v_{La}}{3}}\right), \quad (3)$$

где  $v_{Ni}$  и  $v_{La}$  – объемное содержание Ni и La в решетке, состоящей только из этих компонентов, ед.

Принимая атомы Ni и La как жесткие шары и их количество в ячейке (в расчете на один атом La приходится 5 атомов Ni), им соответствующие объемы  $V_{Ni}$  и  $V_{La}$  в системе равны

$$V_{Ni} = 5 \cdot \frac{4}{3} \pi r_{Ni}^3; \quad V_{La} = \frac{4}{3} \pi r_{La}^3;$$

$$V_{Ni} = 0,0399 \text{ нм}^3 \text{ и } V_{La} = 0,0274 \text{ нм}^3.$$

Объем скелета решетки  $V_{скреши}$  определяется суммой этих объемов

$$V_{скреши} = V_{La} + V_{Ni};$$

$$V_{скреши} = 0,0673 \text{ нм}^3.$$

Тогда объемные содержания компонентов в скелете решетки равны

$$v_{Ni} = \frac{V_{Ni}}{V_{скреши}} = 0,5929; \quad v_{La} = \frac{V_{La}}{V_{скреши}} = 0,4071.$$

Таким образом,  $\lambda_{скреши} = 53,0100$  Вт/(м·К).

На втором этапе оцениваем величину эффективной теплопроводности компактного МГ  $\lambda_{скрешиМГ}^H$ . В этом случае также целесообразно использовать модели для гетерогенных твердых систем. Например, в формуле Оделевского в качестве одного твердого компонента принимается компактный  $LaNi_5$ , для которого определена величина  $\lambda_{скреши}$ . Другим компонентом принимается компонент с меньшим объемным содержанием – это водород.

Таким образом, имеем:

$$\lambda_{скрешиМГ}^H = \lambda_{скреши} \cdot \left(1 - \frac{v_H}{\frac{1}{1 - \lambda_H / \lambda_{скреши}} - \frac{1 - v_H}{3}}\right), \quad (4)$$

где  $v_H$  – объемное содержание H в решетке, состоящей теперь из компонентов Ni, La и H, ед.

Так как приняли максимальное значение  $n_H = 6$ , максимальный объем водорода в решетке составит  $V_H = 6 \cdot \frac{4}{3} \pi r_H^3 = 0,0124 \text{ нм}^3$ , а  $v_H = \frac{V_H}{V_{скрешиМГ}} = 0,1554$ ,

$$v_{скреши} = \frac{V_{скреши}}{V_{скрешиМГ}} = 0,8446, \quad V_{скрешиМГ} = V_{скреши} + V_H = 0,0797 \text{ нм}^3.$$

Тогда  $\lambda_{скрешиМГ}^H = 49,5900$  Вт/(м·К).

На третьем этапе компактный сплав представляем в виде рыхлой структуры, частицы сплава имеют шаровидную форму с примерно одинаковым диаметром около 10мкм. Для определения эффективной теплопроводности МГ  $\lambda_{эффМГ}^H$  используем модель, приведенную для металлической зернистой структуры вида

$$\lambda_{эффМГ}^H = 0,02 \cdot \lambda + 0,98 \cdot \lambda', \quad (5)$$

где

$$\lambda = \lambda_{скрешиМГ}^H \cdot \left(1 + v_H \cdot \frac{1 - \frac{\lambda_{скрешиМГ}^H}{\lambda_H}}{1 - v_H^{0,333} \cdot \left(1 - \frac{\lambda_{скрешиМГ}^H}{\lambda_H}\right)}\right);$$

$$\lambda' = \lambda_H \cdot \left(1 + v_{скреши} \cdot \frac{1 - \frac{\lambda_H}{\lambda_{скрешиМГ}^H}}{1 - v_{скреши}^{0,333} \cdot \left(1 - \frac{\lambda_H}{\lambda_{скрешиМГ}^H}\right)}\right).$$

Частицы образуют непрерывную фазу. Можно показать, что пористость рыхлой мелкозернистой структуры составляет  $\Pi=0,4767$  (рис.3а), а плотной структуры –  $\Pi=0,2595$  (рис.3б).

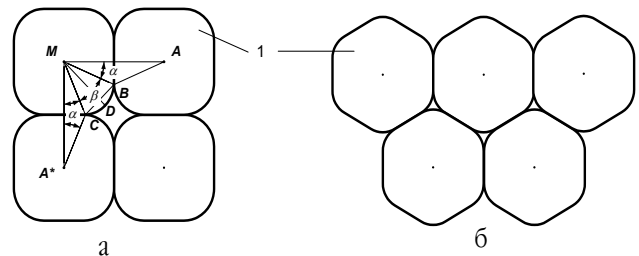


Рис. 3. Схемы укладки частиц МГ для оценки пористости: а – рыхлая структура без смещения слоев шаров; б – плотная структура со смещением слоев шаров

Радиусы атомов компонентов, эквивалентные радиусы пор решетки, а также сами частицы и поры между ними очень малы (существенно менее 4 мм), давление близко к нормальному, поэтому конвективной и ра-

диационной составляющими теплопроводности пренебрегаем, [4,5]. Термическое сопротивление шероховатости на поверхностях атомов и частиц принимаем равным 0. Таким образом, передача теплового потока в рамках ячейки, а также между частицами может передаваться непосредственно через контакт атомов или частиц, а также через среду (водород-газ) в порах.

В конструкции ОМГ циркуляция водорода происходит от окончания  $\alpha$  – фазы до начала  $\beta$  – фазы и обратно, поэтому интересным является изменение эффективной теплопроводности МГ по мере сорбции водорода в порах его ячейки в пределах от одного до шести атомов. Водород заполняет тетраэдрические и октаэдрические поры с эквивалентными радиусами соответственно 0,025...0,030 и около 0,04 нм. Радиус атома водорода равен  $r_H = 0,079$  нм. В вершинах пор находится разное сочетание атомов, например: три атома Ni и один атом La; два атома Ni и два атома La. Геометрические параметры пор различаются. На структуру МГ воздействуют три типа межатомных воздействий – металл-металл, водород-водород, металл-водород [2,3]. Первый из этих типов отражается на симметрии исходной металлической матрицы в процессе образования МГ; второй тип может вызывать или нет искажение металлической матрицы при переходах в металлгидридах; третий может способствовать увеличению объема элементарной ячейки при водородопоглощении ИМС. Существование третьего типа связи сопровождается внедрением водорода в поры

с меньшим радиусом, чем радиус атома водорода, объем самих же тетра- и октаэдрических пор увеличивается. Связь металл-металл (La-Ni) при внедрении водорода несколько ослабевает. Все это в конечном счете должно привести к уменьшению эффективной теплопроводности МГ и тем более, чем большее количество атомов водорода попадет в ячейку.

Между частицами в капсулах ОМГ водород будет находиться всегда, изменяться будет только его давление. Теоретически давление влияет на радиус пятна контакта частиц через прочностные свойства материала частиц. Эта связь отражена в некоторых моделях в работе [6]. Так как в ОМГ рассматриваются сорбционные процессы, протекающие при близких к атмосферному давлению, некоторые ориентировочные оценки влияния давления на радиус пятна контакта показали на незначительную связь в рассматриваемом примере. Однако выявлена значительная связь между эффективной теплопроводностью и пористостью (рис.3а,б). Поэтому оценка  $\lambda_{эффМГ}^H$  выполнена для разных схем укладки частиц – рыхлой, плотной и смешанной с промежуточным значением пористости, равным 0,3681. При плотной упаковке частиц величина  $\lambda_{эффМГ}^H$  почти в три раза выше, чем при рыхлой упаковке.

С использованием представленного алгоритма и соотношений (4..6) выполнены расчеты эффективной теплопроводности для МГ  $LaNi_5H_x$  ( $x=1...6$ )  $\lambda_{эффМГ}^H$  при пористости частиц 0,4767; 0,2595; 0,3681. Результаты представлены на рис. 4, 5.

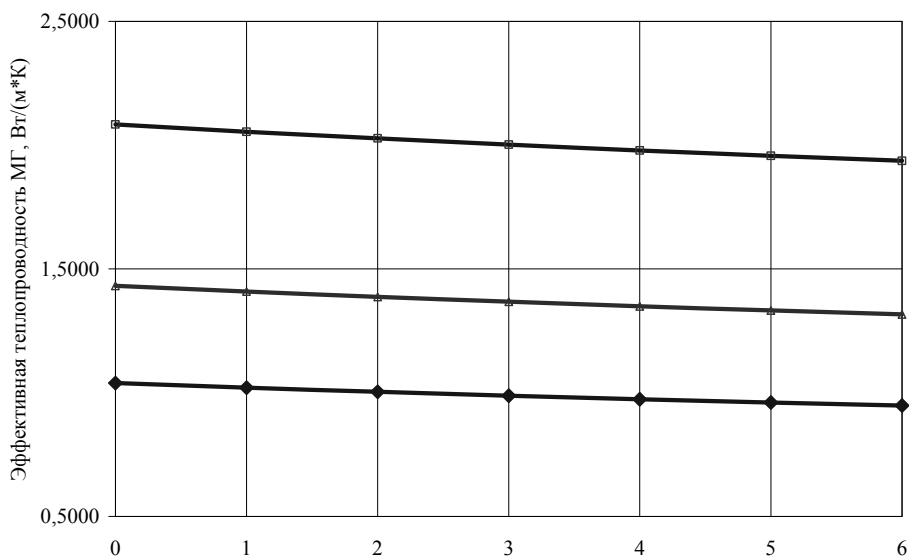


Рис.4. Графики изменения эффективной теплопроводности  $LaNi_5H_x$  в зависимости от количества сорбированных атомов водорода и пористости частиц МГ:  
 ● частицы МГ шары, упаковка рыхлая, пористость 0,4767;  
 ■ частицы МГ шары, упаковка плотная, пористость 0,2595;  
 ▲ частицы МГ шары, упаковка смешанная, пористость 0,3681

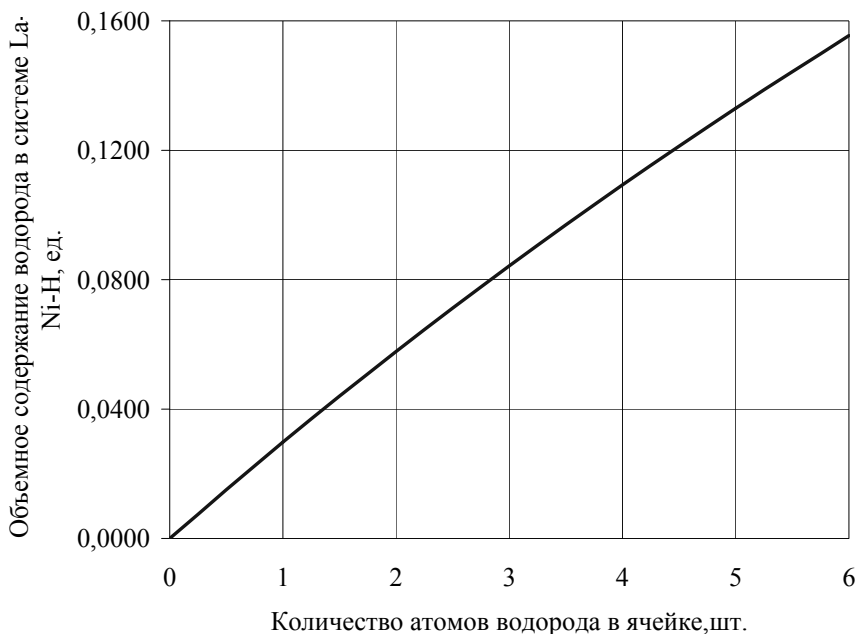


Рис.5. Объемное содержание водорода в системе LaNi-H

Аналогичный подход для оценки  $\lambda_{эфф\text{мг}}^H$  может быть использован для другой системы на основе мишметалла (Mm), предложенной для использования в МГТН [1,8]. В состав Mm входит смесь редкоземельных металлов, у которых радиусы атомов близки по размеру.

Представленный алгоритм приближенной оцен-

ки величины  $\lambda_{эфф\text{мг}}^H$  позволит обеспечить важными исходными данными теплотехническую модель сорбционных процессов в МГТН и, в частности, ОМГ, а с помощью модели обоснованно разрабатывать и совершенствовать конструктивные решения устройств и режимы их эксплуатации.

#### Литература

1. Матвеева О.П., Патрикеев Ю.Б., Семячков Д.А. Методический подход к выбору водородопоглощающих сплавов для металлургических тепловых насосов.- Двойные технологии N4(45) 2008, с.59–62.
2. Колачев БА, Шалин Р.Е., Ильин АА. Сплавы-накопители водорода. Справочник.- М.: «Металлургия».- 1995г.-384с.
3. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь ВА. Методы хранения водорода и возможности использования металлургических гидридов.- Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ.- N12(32), 2005г., с.14–37.
4. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций.- Изд-во «Мир», Москва.-1968г.-460с.
5. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов.- М., Физматгиз.-1962г.-456с.
6. Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. - Изд-во «Наука и техника», Минск.-1971г.-265с.
7. Кожин В.П. Определение теплофизических коэффициентов и расчет кинетики сорбции водорода интерметаллическими соединениями.
8. Патент на изобретение N2256718, заявка N2004102119/02 от 28.01.2004 г.

Материал поступил в редакцию 20. 01. 2010 г.