

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

И. С. Шахурина, А. Н. Голубков, С. В. Фильчагин, А. А. Юхимчук,
S. Kumar¹, B. Siskind²

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия

¹Фирма Дженерал Моторз, МІ 48090, Уоррен, США

²Брукхевинская национальная лаборатория, 11973-5000, Уптон, США
arkad@triton.vniief.ru

Данная работа посвящена исследованию характеристик интерметаллида (ИМС) состава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в процессе термоциклирования в интервале температур 30–363 К и давлений 150–350 бар. Всего осуществлено 860 циклов; время одного цикла составило ~ 1 ч. Термоциклирование ИМС проводилось с использованием автоматизированной системы управления установкой и сбора данных. Из P-T-C соотношения найдена исходная обратимая сорбционная емкость ИМС и ее изменение в процессе термоциклирования.

Введение

Использование альтернативных видов топлива, в частности, водорода, является одним из основных направлений развития автомобильной промышленности.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ разработана конструкция металлгидридного водородного бака для автотранспортных средств [1]. Для проверки работоспособности конструкции бака в нем, в качестве гидридообразующего материала, использовалось ИМС $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ [2]. Известно, что взаимодействие водорода с ИМС может сопровождаться изменениями его свойств, например, реакцией гидрогенолиза [3], в результате которой возможно разложение исходного интерметаллида с образованием устойчивого бинарного гидрида и нового интерметаллида, обогащенного неактивным по отношению к водороду металлом, или непосредственно этого металла [4]. Такие изменения чаще всего проявляются в условиях меняющегося давления и температуры, т. е. в циклах сорбции и десорбции газа из ИМС. Помимо гидрогенолиза могут происходить и другие процессы, меняющие рабочие характеристики сорбента. Целью данной работы являлось исследование обратимой сорбционной емкости $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в процессе термоциклирования.

Экспериментальная часть

Работа по исследованию характеристик ИМС в процессе циклирования проводилась на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Образец ИМС массой 19 г помещался в ампулу (5). Активация образца проводилась при 500 °С в течение 2 ч при давлении ~ 0,1 мбар. Измерение температуры производилось с помощью термопары (1), введенной непосредственно в исследуемый гидрид. После активации ампула охлаждалась до комнатной температуры, а затем проводилось насыщение образца. Для насыщения использовался водород, подаваемый из термодесорбционного источника на основе гидрида ванадия.

Методика измерений при термоциклировании заключалась в выделении газа при нагреве гидрида до заданной температуры в калиброванный объем (3) и обратном его поглощении при охлаждении до заданной температуры. Предполагалось, что изменение емкости ИМС пропорционально изменению разности давлений газа в процессе нагрева и охлаждения исследуемого вещества. Поэтому в процессе непрерывного термоциклирования образца с помощью датчика тензометрического типа (6) производилась регистрация давления в калиброванном объеме (3).

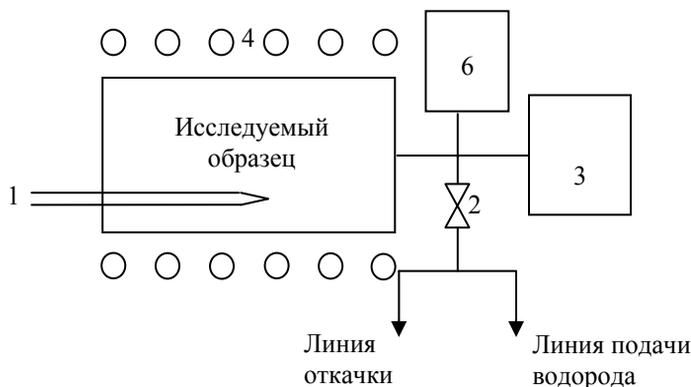


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения термоциклирования: 1 – термопара; 2 – вентиль; 3 – калиброванный объем; 4 – электронагреватель; 5 – стальная ампула; 6 – датчик давления

Нагрев гидрида производился до температуры 363 К, а охлаждение – до температуры 303 К. Время нагрева образца составляло 9 мин, время охлаждения – 51 мин, таким образом, время одного цикла составило 1 ч. При таких температурных параметрах давление газа в объеме (3) менялось в пределах 150–350 бар. Было необходимо исследовать изменение свойств ИМС на базе 1000 циклов, однако из-за неустранимого нарушения герметичности запорной арматуры обработка данных была проведена только для 860 циклов.

Термоциклирование ИМС проводилось с использованием автоматизированной системы управления установкой и сбора данных.

Программное обеспечение

Программное обеспечение (ПО) подсистемы управления давлением разработано на базе пакета CRW32 [5], предназначенного для автоматизации физических измерений, технологических процессов и экспериментальных установок [6]. Разработанная программа выполняет:

- работу с модулями аналогового и цифрового ввода/вывода серии I-7000;
- преобразование электрических сигналов датчиков в давление и температуру в соответствии с калибровками;
- отображение измеряемых значений давления и температуры в текстовой и графической форме в реальном времени;
- управление подсистемой посредством графического интерфейса;
- сохранение протокола работы подсистемы на жестком диске компьютера.

Результаты и их обсуждение

Перед термоциклированием ИМС было проведено предварительное исследование изменения обратимой сорбционной емкости гидроида ИМС ($\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}$)_{1,1}CrMn в нескольких циклах сорбция-десорбция. На рис. 2 приведены зависимости давления газа от его концентрации при температуре 24,5 °C для первых трех циклов сорбция-десорбция.

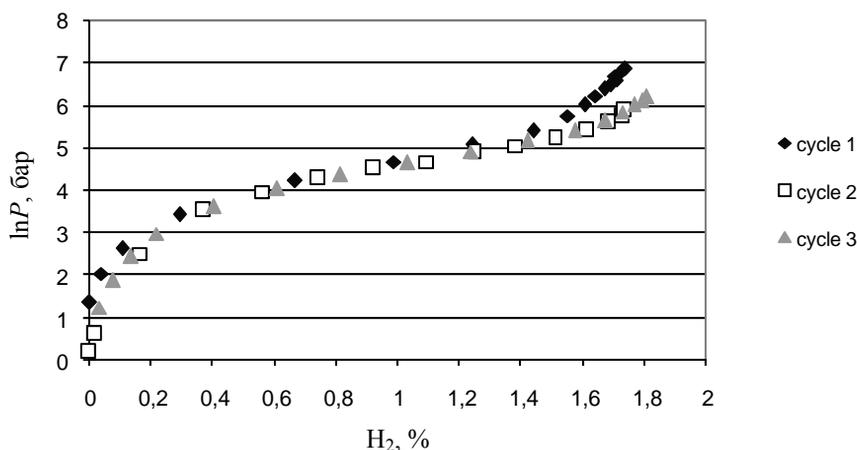


Рис. 2. Соотношения давление – количество поглощенного газа для первых 3 циклов насыщения гидроида ИМС ($\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}$)_{1,1}CrMn

Из рис. 2 видно, что давления и сорбционная емкость гидроида стабилизируются уже после одного цикла сорбция-десорбция.

На рис. 3 показан характер изменения давления в емкости (3) в процессе нагрева и охлаждения образца.

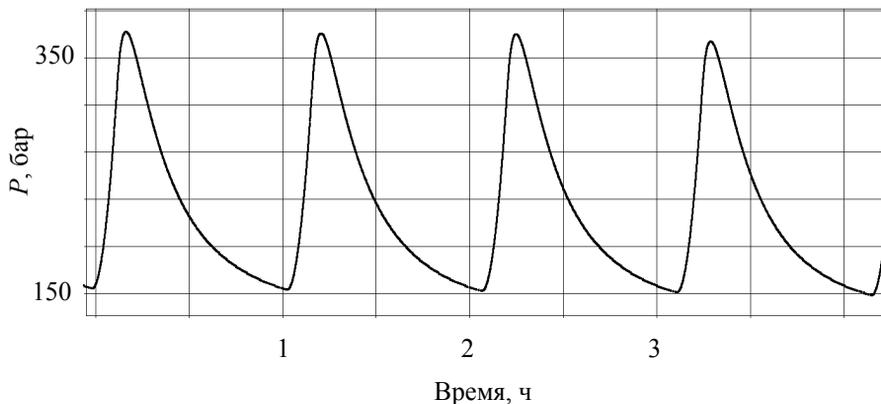


Рис. 3. Зависимость изменения давления от времени термоциклирования

Как уже говорилось, нами предполагалось, что разность давлений при нагреве и охлаждении образца пропорциональна его обратимой сорбционной емкости по водороду.

Полученная зависимость относительного изменения разности давлений в объеме (3) от числа циклов представлена на рис. 4. Из рисунка видно, что в процессе термоциклирования наблюдается незначительное снижение разности давлений в калиброванном объеме (3). Это показывает, что происходит снижение емкости гидрида ИМС. Было найдено, что изменение обратимой сорбционной емкости от числа циклов можно аппроксимировать уравнением $y = -0,0051x$, где y — относительное изменение обратимой сорбционной емкости сорбента, x — число циклов. Таким образом, за 1000 циклов снижение емкости составит $\sim 5\%$.

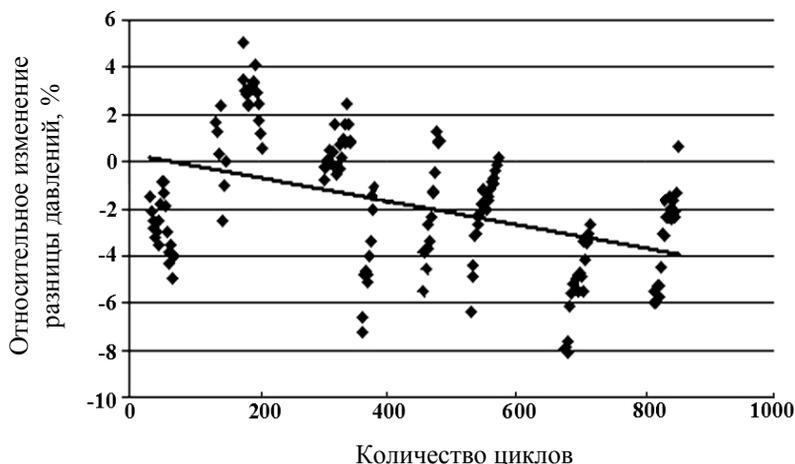


Рис. 4. Зависимость относительного изменения разности давлений от количества циклов

Выводы

Найдено, что емкость и равновесные давления для гидрида ИМС ($Ti_{0,9}Zr_{0,1}$)_{1,1}CrMn стабилизируются после одного цикла сорбция-десорбция.

В процессе термоциклирования, происходившего в температурном интервале 303–363 К, отмечено незначительное снижение обратимой сорбционной емкости ИМС. Оценено, что за 1000 циклов обратимая сорбционная емкость ИМС снизится на ~ 5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ в рамках проекта № 3655р.

Список литературы

1. Юхимчук А. А., Попов В. В., Балуев В. В., Гришечкин С. К., Jorgensen S. Устройство для хранения и подачи газообразного топлива. Патент РФ № 75708. Опубликовано 20.08.2008 г. Бюл. № 23.
2. Юхимчук А. А., Балуев В. В., Попов В. В., Гришечкин С. К., Kumar S., Siskind B. Разработка металлгидридного бака для автотранспортных средств // Сборник трудов IV Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM'09», Саров, 06–10 июля 2009 года. Саров: ВНИИЭФ, 2010. С. 181–190.
3. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Иоффе М. И. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия». 1979. Т. 20, № 6. С. 560–563.
4. Семененко К. Н., Бурнашева В. В. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия». 1977. Т. 18, № 5. С. 618–632.
5. Виноградов Ю. И., Курякин А. В. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW32-DAQ) // Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г.
6. Виноградов Ю. И., Курякин А. В. Программное обеспечение для автоматизации исследовательских установок // Сборник докладов второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM'04», Саров, 12–17 апреля 2004 г. Саров: ВНИИЭФ, 2005. С. 411–419.