

АНАЛИЗАТОР ГАЗОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ВОДОРОДА В ГИДРИДЕ ТИТАНА

*В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук, Е. В. Буряк, И. П. Максимкин,
Д. Т. Ситдииков, А. В. Бучирин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.
arkad@triton.vniief.ru

В работе представлено описание анализатора газового содержания (АГС), разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ, для определения массовой доли водорода в дробе гидрированной титана (ДГТ) волюмометрическим методом.

Введение

Гидриды металлов с высоким содержанием водорода давно и достаточно широко используются в качестве биологической защиты ядерных энергетических установок. Особенность использования гидридов металлов состоит в том, что взаимодействие нейтронов происходит не только с ядрами атомов водорода, но и с ядрами атомов металла [1]. Одним из таких металлов является титан, который наиболее подходит для этих целей благодаря высокому удельному содержанию водорода и достаточно низкому равновесному давлению при температурах до 350 °С [2].

Для создания современной биологической защиты реакторных установок в настоящее время разрабатывается новый композитный материал на основе бетона, в котором в качестве наполнителя используется ДГТ.

Согласно требованиям, предъявляемым к ДГТ, массовая доля водорода в конечном продукте должна находиться в пределах 3,15–3,6 % масс. Для контроля этого параметра сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ был разработан и изготовлен автоматизированный анализатор содержания водорода в титане, разработана и аттестована методика измерений, позволяющая определять массовую долю водорода в титане с относительной суммарной погрешностью не более 1 % в диапазоне концентраций от 1 до 4 %.

Методика и аппаратура

В основе метода лежит измерение количества газа, выделяющегося при нагреве (до температуры ~1100 °С) в присутствии меди гидроксида титана. Расплавление обоих металлов с последующим охлаждением приводит к образованию негидридообразующих интерметаллидов состава Ti_2Cu_3 и $TiCu_3$ [2] и выделению из титана в газовую фазу всего содержащегося в нем водорода.

Точность методики обеспечивается:

- использованием высокоточного датчика давления с цифровым выходом WIKA D-10 с погрешностью 0,05 % от предела измерений;
- использованием термопреобразователя сопротивления TR40 с пределом абсолютной суммарной погрешности измерений $\pm 0,25$ °С;
- взятием навески большой массы (~ 1 г). Для уменьшения влияния неоднородности по газосодержанию пробы ДГТ.

Газовакуумная схема АГС представлена на рис. 1.

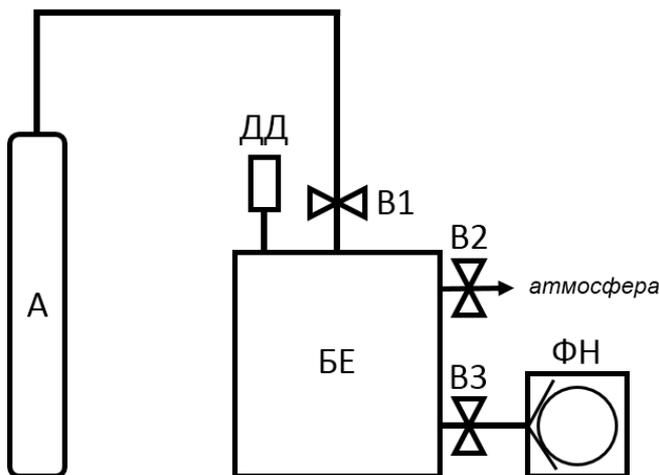


Рис. 1. Газовакуумная схема АГС: А – ампула, содержащая образец ДГТ, БЕ – буферная емкость, ДД – датчик давления, В1-В3 – ручные вентили, ФН – форвакуумный насос

Основной блок АГС включает в себя буферную емкость объемом 491,3 см³, датчик давления – Wika D-10 (пределы измерений 0–100 кПа, суммарная относительная погрешность 0,05 %) и термопреобразователь сопротивления TR40 (пределы измерений от –50 до +50 °С, пределы абсолютной суммарной погрешности измерений $\pm 0,25$ °С), герметично установленные внутри емкости. Также в корпусе блока АГС расположен персональный компьютер с сенсорным дисплеем. АГС оснащен автоматизированной системой контроля и управления (АСКУ), которая работает под управлением программного обеспечения, разработанного на базе открытого программного пакета CRW-DAQ [3].

На лицевой панели блока (рис. 2) выведены ручки вентилялей В1-В3 и сенсорный экран для контроля и управления процессом анализа. На задней панели находится фланец для стыковки форвакуумного насоса. Анализатор комплектуется безмасляным спиральным насосом AnestIwataSP-90, обеспечивающим предельное остаточное давление на уровне 1,3 Па. К основному блоку АГС через гибкий трубопровод подсоединяется ампула А, в которой происходит расплавление образца с выделением находящегося в нем водорода.



Рис. 2. Внешний вид АГС (передняя панель)

АГС со снятой крышкой представлен на рис. 3.

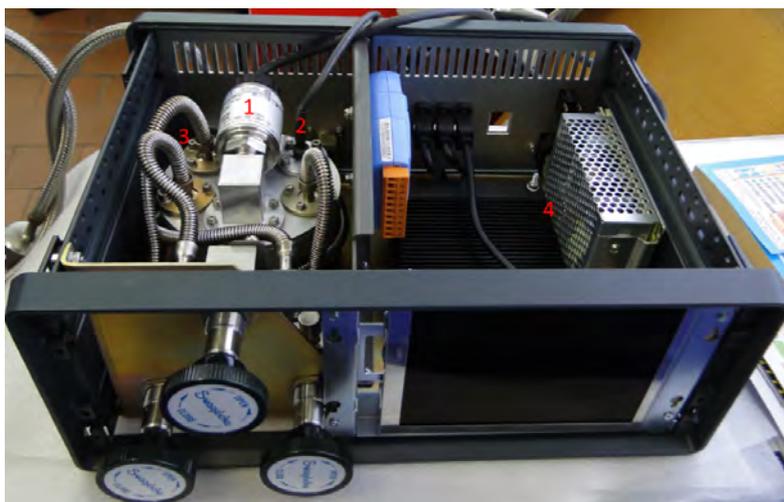


Рис. 3. АГС со снятой крышкой

Проведение измерений

Перед проведением анализа предварительно взвешенный образец ДГТ (9 рис. 4) помещается в стальной стаканчик 7 с установленной в нем медной втулкой 8. Стаканчик 7 вкладывается в защитную кварцевую пробирку 6, а та, в свою очередь, в ампулу 5.



Рис. 4. Ампула и оснастка для проведения анализов: 1 – стыковочный фланец, 2 – резиновое уплотнительное кольцо, 3 – нажимное кольцо, 4 – гайка, 5 – ампула, 6 – внутренняя пробирка, 7 – стальной стаканчик с крышкой, 8 – медная втулка, 9 – образец ДГТ

В поле окна «вес пробы» (рис. 5) программы CRW-DAQ, предназначенной для работы на АГС, вводится масса навески.

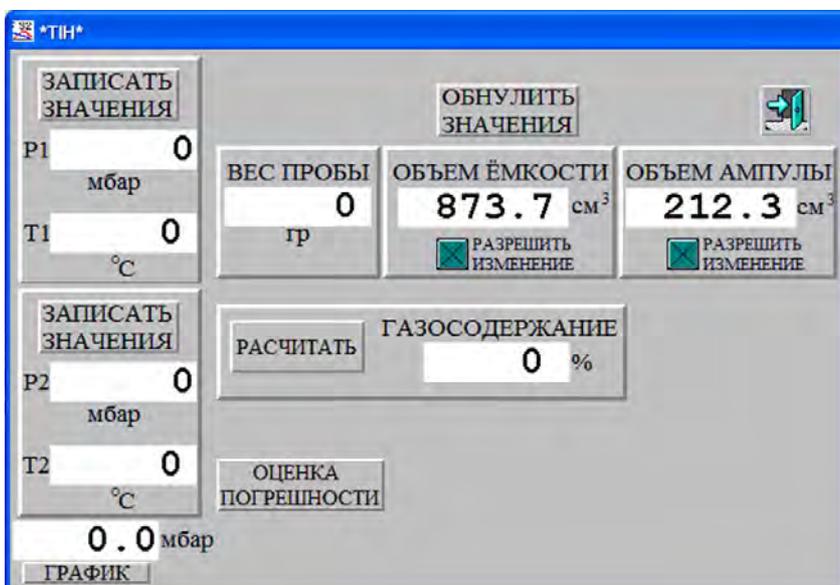


Рис. 5. Окно программы CRW-DAQ для работы на АГС

После этого газовые коммуникации АГС вакуумируются до давления $\sim 1,3$ Па (0,01 мбар). Изменение давления в емкости контролируется с помощью числового поля, а также графика давления, который выводится на экран при нажатии на кнопку «график» (рис. 5).

После вакуумирования коммуникаций ампула помещается в индукционный нагреватель, где происходит ее нагрев до температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$. При этом происходит расплавление образца и выделение водорода в коммуникации установки.

Для того чтобы обеспечить максимальный выход водорода из титана процесс плавки образца проводится в два этапа. После стабилизации давления вышедшего газа клапан В1 (рис. 1) перекрывается, и замеряются давление и температура газа, находящегося в емкости БЕ. Для этого используется кнопка «записать значения», которая фиксирует значения P_1 и T_1 в соответствующих полях программы. После фиксации значений емкость БЕ вакуумируется до давления $\sim 1,3$ Па (0,01 мбар). Далее клапан В3 закрывается, клапан В1 плавно открывается, и остатки газа в ампуле распускаются на суммарный объем ампулы и емкости. В течение всего этого времени образец находится при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$. Роспуск газа из ампулы приводит к снижению давления газа в объеме и к уменьшению количества растворенного водорода в расплаве металла. Тем самым обеспечивается максимально полный выход водорода из образца, что повышает достоверность полученных результатов. После полного открытия клапана В1, ампула извлекается из индукционного нагревателя, охлаждается до комнатной температуры и с помощью кнопки «записать значения» фиксируются значения P_2 и T_2 .

При нажатии кнопки «рассчитать» в поле «газосодержание» выводится значение массовой доли водорода в титане ω , %, рассчитанное по формуле

$$\omega = \frac{1}{m} \cdot \left(0,02425 \cdot (V_2 \cdot \frac{P_1}{T_1} + (V_2 + V_1) \cdot \frac{P_2}{T_2}) \right) \cdot 100\%,$$

где m – масса навески образца, г; $0,02425 \frac{\text{К} \cdot \text{г}}{\text{Па} \cdot \text{м}^3}$ – множитель для расчета массы водорода в нормальных условиях; V_1 – объем ампулы; V_2 – объем емкости; P_1 – давление газа (первое измерение); P_2 – давление газа в емкости и ампуле (второе измерение); T_1 – температура газа в емкости (первое измерение); T_2 – температура газа в емкости и ампуле (второе измерение).

Программа позволяет проводить контроль точности (погрешности) 2х последовательных измерений одной и той же массовой доли водорода.

При нажатии кнопки «оценка погрешности» в появившемся окне (рис. 6) вводятся значения массовых долей водорода для двух последовательных измерений (поля «проба № 1», «проба № 2»).

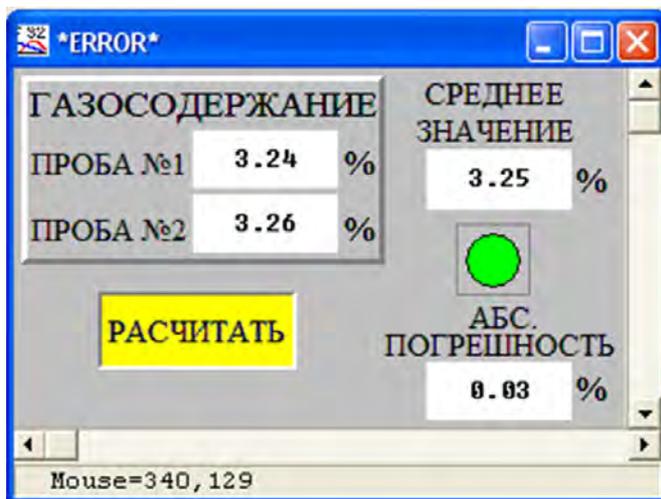


Рис. 6. Окно программы CRW32 для контроля точности (погрешности) двух последовательных результатов измерений

При этом в соответствующем поле появляется среднее значение массовой доли водорода в образце и абсолютная погрешность измерений. Результаты последовательных измерений признаются годными при зеленом цвете индикатора. При красном цвете индикатора результаты последовательных измерений признаются негодными по причине превышения допустимой погрешности.

(по аттестованной в РФЯЦ-ВНИИЭФ методике измерений, согласно которой относительная суммарная погрешность определения массовой доли водорода не превышает 0,97 %).

Заключение

Для контроля массовой доли водорода в дробе титана гидрированной, выпускаемой серийной лабораторией, во ВНИИЭФ разработана и аттестована соответствующая методика определения массовой доли водорода в титане.

Методика позволяет определять массовую долю водорода в титане с относительной суммарной погрешностью не более 1 % в диапазоне концентраций от 1 до 4 %.

Для проведения измерений в соответствии с этой методикой разработан и изготовлен анализатор газового содержания.

Анализатор оснащен автоматической системой контроля и управления, позволяющей в полуавтоматическом режиме проводить измерения газосодержания выпускаемой ДГТ и контролировать сходимость полученных результатов.

Список литературы

1. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.
2. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974.
3. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW-DAQ) // Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г.