

УДК 66-933.6

Анализатор газового содержания для определения массовой доли водорода в гидриде титана

Описывается разработанный в РФЯЦ-ВНИИЭФ анализатор газового содержания (АГС) для определения массовой доли водорода в дробе гидрированной титана волюмометрическим методом.

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

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 дробь гидрированная титана (ДГТ).

Согласно требованиям, предъявляемым к ДГТ, массовая доля водорода в конечном продукте должна составлять 3,15–3,6 %. 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) гидрида титана в присутствии меди. Расплавление 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 анализатора газового содержания (АГС) представлена на рис. 1.

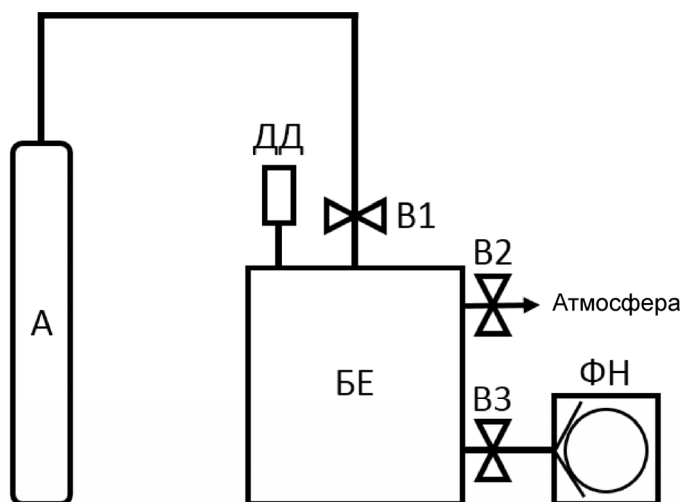


Рис. 1. Газовакуумная схема АГС: А – ампула, содержащая образец ДГТ; БЕ – буферная емкость; ДД – датчик давления; В1–В3 – ручные вентили; ФН – форвакуумный насос

Основной блок АГС включает в себя буферную емкость объемом $491,3$ см³, датчик давления Wika D-10 (диапазон измерений 0–100 кПа, суммарная относительная погрешность 0,05 %) и термопреобразователь сопротивления TR40 (диапазон измерений от -50 до $+50$ °С, абсолютная суммарная погрешность 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 передней панели блока (рис. 2) расположены ручки вентиля 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

AnestIwatalSP-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.

АГС со снятой крышкой показан на рис. 3.



Рис. 2. Передняя панель АГС

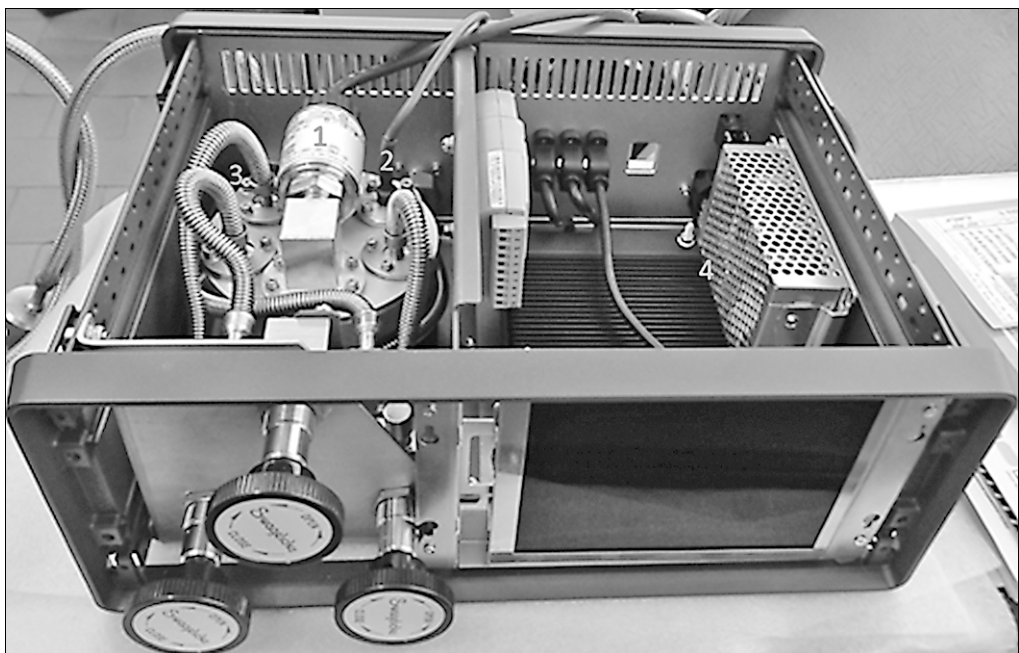


Рис. 3. АГС со снятой крышкой

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.

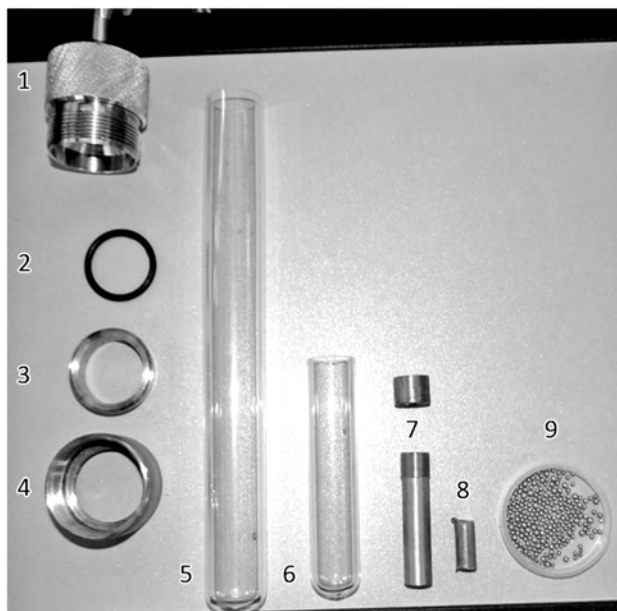


Рис. 4. Ампула и оснастка для проведения анализа: 1 – стыковочный фланец; 2 – резиновое уплотнительное кольцо; 3 – нажимное кольцо; 4 – гайка; 5 – ампула; 6 – внутренняя пробирка; 7 – стальной стаканчик с крышкой; 8 – медная втулка; 9 – образец ДГТ

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

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).



Рис. 5. Интерфейс программы CRW-DAQ

После вакуумирования коммуникаций ампулы помещается в индукционный нагреватель, где нагревается до температуры ~1100 °С. 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 вентиль В1 (см. рис. 1) перекрывается, замеряются давление и температура газа, находящегося в емкости БЕ. Для этого используется кнопка «Записать значения», которая фиксирует значения P1 и T1 в соответствующих полях программы. После фиксации значений емкость БЕ вакуумируется до давления ~1,3 Па (0,01 мбар). Затем вентиль В3 закрывается, вентиль В1 плавно открывается, и остатки газа в ампуле распускаются на суммарный объем ампулы и емкости. В течение всего этого времени образец находится при температуре ~1100 °С. 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 вентиля В1 ампула извлекается из индукционного нагревателя, охлаждается до комнатной температуры и с помощью кнопки «Записать значения» фиксируются значения P2 и T2.

При нажатии кнопки «Рассчитать» в поле «Газосодержание» выводится значение массовой доли водорода в титане ω [%], рассчитанной по формуле

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

где m , г – масса навески образца; $0,02425 \frac{\text{К} \cdot \text{г}}{\text{Па} \cdot \text{м}^3}$ – 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).



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

Программа позволяет контролировать точность (погрешность) двух 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»). Затем в соответствующих полях появляются 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 дробии гидрированной титана, 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 данной 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, Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973.
2. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. – М.: Metallurgy, 1974.
3. Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW-DAQ) / А. В. Курякин, Ю. И. Виноградов.

The Gas Content Analyzer Determining a Hydrogen Mass Portion in Titanium Hydride

E. V. Buryak, A. V. Buchirin, I. P. Maksimkin, D. T. Sitdikov, V. V. Tikhonov, A. A. Yukhimchuk

It is described the developed at the RFNC-VNIEEF gas content analyzer capable of drfining the hydrogen mass portion in hydrogenated titanium grit using the volumetric method. It is developed and certified the measuring method for determining the hydrogen mass portion in titanium with the relative total error of not more than 1 % over the concentration range of 1–4 %.