

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДОРОДА НА АНАЛИЗАТОРЕ
ВОДОРОДА RHEN602 ФИРМЫ LECO**

М.Н. Бабихина

Научный руководитель: ассистент В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: m.babihina@mail.ru

**THE METHOD OF MEASUREMENT HIGH HYDROGEN CONCENTRATION BY USING
HYDROGEN ANALYZER RHEN602 BY LECO**

M.N. Babikhina

Scientific Supervisor: assistant V.N. Kudiiarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: m.babihina@mail.ru

***Abstract.** The method of high hydrogen concentration measurement has been developed for hydrogen analyzer RHEN602 by LECO. The motivation for this work is connected with necessity to determine hydrogen concentration in hydrogen-storage materials. The calibration curve for high hydrogen concentrations has been plotted. The standard deviation is 10% for developed method.*

Введение. Разработка перспективных материалов-накопителей водорода (МНВ) с оптимальным элементным и фазовым составом является одной из важных задач для развития водородной энергетики [1]. Измерение концентрации водорода в МНВ является важным этапом разработки и тестирования материалов. Для измерения концентрации водорода в металлах используют метод экстракции водорода в среде инертного газа, данный метод заложен в принцип работы анализатора водорода серии RHEN фирмы LECO [2]. Анализаторы фирмы LECO калибруются по эталонным образцам с концентрацией водорода от 6 до 60 ppm, обладают чувствительностью 0,02 ppm и погрешность определения небольших (до 100 ppm) концентраций водорода не превышает 10%. Однако, при измерении высоких концентраций водорода погрешность измерения может быть существенно больше, так как при калибровке используются эталонные образцы с низкой концентрацией. Кроме того, измерение высоких концентраций водорода в ряде случаев может не получиться при превышении верхнего порога чувствительности термокондуктометрической ячейки.

Принимая во внимание все вышеуказанное, актуальным является разработка методики измерения высоких концентраций водорода в материалах-накопителях водорода методом экстракции в среде инертного газа.

Материалы и методы исследования. В качестве материала для исследования использовался циркониевый сплав Э110, насыщенный до максимальной концентрации 2 масс.% при 550 °С и давлении 2 атм. Насыщение исследуемого материала производилось с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LPB фирмы Advanced Material Corporation. Определение концентрации

производилось тремя методами; гравиметрическим, волюмометрическим и экстракцией в среде инертного газа.

Результаты и их обсуждение. Одним из этапов разработки методики является способ нагрева печи. В анализаторе существует метод линейного и ступенчатого нагрева. Так как основной целью работы является измерение высоких концентраций водорода в материалах-накопителях, то на датчик потока масс необходимо подавать постепенно выделяющийся из материала водород. Данный процесс осуществим при ступенчатом нагреве печи. Путем экспериментального анализа было подобрано начальное значение температуры, значение которой составляет 200 °С, что соответствует 170 А.

Параметры времени нагрева и выдержки определялись также путем экспериментального анализа, значение которых составили 15 и 20 секунд соответственно. На следующем этапе необходимо подобрать шаг нагрева печи. После проведения анализа кривой (рисунок 1), полученной методом термодесорбционной спектроскопии титанового сплава, было установлено, что оптимальным шагом является шаг 100 °С, соответствующий 60 А.

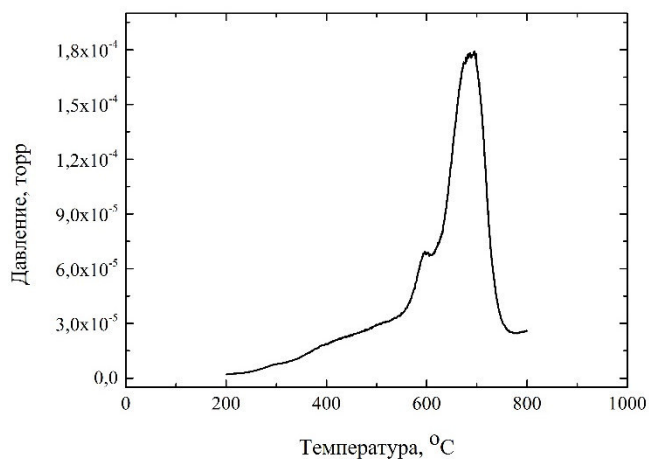


Рис. 1. Кривая ТДС циркониевого сплава

Первый пик десорбции водорода из циркониевого сплава наблюдается при температуре 600 °С. Данная температура соответствует фазовой границе между областями существования фаз δ и $\beta+\delta$. Таким образом, на данном этапе ТДС происходит диссоциация гидридов, находящихся в материале.

Ещё один высокотемпературный пик, лежащий в диапазоне температур от 690 °С до 720 °С, соответствует переходу от α -фазы к β -фазе.

Для сравнения были взяты дополнительные значения шага нагрева печи 200 °С и 50 °С, которые эквивалентны 120 А и 30 А соответственно.

После подбора параметров времени для каждого этапа необходимо определить максимально возможную массу пробы, которую можно использовать для измерений. В таблице 1 представлены результаты измерения проб с разной массой для каждого этапа.

Таблица 1

Определение массы измеряемой пробы для каждого этапа

Размер шага	Масса 0,01±0,002 г	Масса 0,02±0,002 г	Масса 0,03±0,002 г	Масса 0,04±0,002 г
120 А	+	+	–	–
60 А	+	+	+	–
30 А	+	+	+	+

При шаге нагрева печи 200 °С ± 50 °С (120 А) видно, что масса измеряемой пробы составляет 0,02 грамма. В данном режиме не стоит проводить измерение. При шаге нагрева печи 100 °С ± 50 °С (60 А) видно, что максимальная масса пробы, которая может использоваться для измерения содержания водорода составляет 0,03 грамма, также время анализа оптимально подходит для проведения измерений. При шаге нагрева печи 50 °С ± 50 °С (30 А) максимальная масса пробы составляет 0,04 грамма. Однако,

учитывая, что максимальное время анализа не может превышать 600 с, данные параметры не могут быть выбраны как основные для проведения измерений, так как процесс определения содержания водорода в материале не должен быть продолжительным по времени.

Для установления точности разработанной методики необходимо иметь в наличии материал с заранее известной точной концентрацией, так как методика разрабатывалась для измерения высоких концентраций, то и материал должен быть с известной высокой концентрацией водорода. Для подобного рода концентраций в качестве стороннего метода для определения содержания водорода может выступать гравиметрический способ.

Калибровка была проведена по имеющимся стандартным образцам с концентрацией водорода $21,9 \pm 2,7$ ppm и по полученному порошку циркониевого сплава с концентрацией водорода 20000 ± 1000 ppm. После калибровки была проведена серия измерений и полученные концентрации легли в доверительный интервал 10 %.

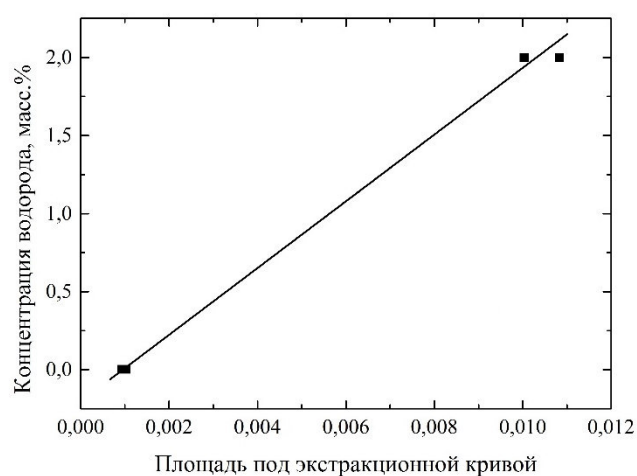


Рис.2. Калибровочная прямая полученной методики

В результате проведения калибровки была получена калибровочная прямая, представленная на рисунке 2, описанная линейным уравнением $y = 2,1293x + 0,00150203$.

Заключение. В настоящей работе была разработана методика измерения высоких концентраций водорода в пробах с большой массой на анализаторе водорода RHEN602 фирмы LECO. В ходе работы было установлено:

1. Оптимальный способ увеличения температуры печи при анализе методом ступенчатого нагрева;
2. Подобрана минимальная температура начала анализа;
3. Подобраны оптимальные ступени и шаги нагрева печи для анализа;
4. Установлена максимально возможная используемая масса пробы, значение которой составляет $0,03 \pm 0,002$ г.;
5. Точность разработанной методики составляет $\approx 10\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borzenko V., Eronin A. The use of air as heating agent in hydrogen metal hydride storage coupled with PEM fuel cell //International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Т. 41. – №. 48. – С. 23120-23124.
2. Определение общего и поверхностного водорода методом плавления в атмосфере инертного газа: [Электронный ресурс] // LECO Corporation – представительство в России. 2012. – Режим доступа: <http://ru.leco-europe.com/product/rhen602/>.