

СОВМЕСТИМОСТЬ ГСО ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ИМПОРТНОГО ПРОИЗВОДСТВА. РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖДУНАРОДНЫХ СЛИЧЕНИЙ

Полянский В. А., Шалагаев В. В.

ФГБУН «Институт проблем машиноведения Российской Академии наук», г. Санкт-Петербург

Согласованность результатов измерений в области определения массовой доли водорода обеспечивается путем проведения международных сличений с последующим тщательным анализом причин расхождения результатов. К сожалению, водород – единственный компонент состава сплава по которому отсутствует согласованная терминология групп водорода. Международные сличения проводятся крайне редко и недостаточно представительны. В 2014 году были проведены сличения с участием 20 лабораторий и испытательных центров. До этого в 2012 году мы по собственной инициативе провели сличения со стандартными образцами австрийского производства.

Прежде чем перейти к разбору результатов сличений необходимо понять, как происходит определение массовой доли водорода в твердом теле. Именно это будет иметь решающее значение.

На сегодняшний день в промышленности и в науке используются 2 основных метода определения массовой доли водорода – метод вакуум-нагрева [1] и атмосферный метод быстрого плавления пробы в потоке инертного газа-носителя [2]. Исторически вакуумный метод анализа содержания водорода был первым. Он активно использовался и совершенствовался от момента открытия явления водородной деградации механических свойств металлов, конец 19 века, и до 80-х годов 20 века. Именно развитие этого метода позволило на порядок снизить концентрацию «металлургического» водорода, описать и победить основные проблемы, возникающие из-за повышенного значения концентрации этого газа. Вакуумные методики получили широкое распространение в СССР. В результате появился ГОСТ 21132.1 – 98 «Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом», ГОСТ 24956-81 «Титан и сплавы титановые. Метод определения водорода». Распространение этого метода на другие типы металлов позволило создать единую, согласованную базу отечественных Государственных стандартов. Не зависимо от производителя ГСО и состава сплава, соблюдение условий ГОСТа при калибровке по ГСО одного типа, мы получали аттестованное значение ГСО другого типа. Проведены опыты, в которых при калибровке измерительного оборудования по ГСО сплава В950ч с аттестованным значением содержания водорода $0,057 \text{ млн}^{-1}$ нам удалось верно измерить концентрацию водорода в ГСО титанового сплава ВТ-16 с содержанием 23 млн^{-1} (разница в значениях содержания водорода превышает 400 раз).

В 1980 годах, когда большинство водородных проблем были решены, на смену вакуумных методов приходят методы экспресс анализа водорода, основанные на быстром плавлении исследуемого металла в потоке инертного газа-носителя [2]. Данные методы менее точны. ГОСТ 17745-90 «Стали и сплавы. Методы определения газов» допускает расхождение результатов измерений больше, чем на 100%). Именно сокращение времени анализа сыграло решающую роль в распространении данного типа приборов, как за рубежом, так и у нас в стране.

Одно из важных ограничений метода плавления пробы в потоке инертного газа-носителя состоит в том, что значения массовой доли водорода в пробах испытываемого материала и ГСО не могут отличаться более чем в 2 раза [2]. С этим требованием связано наличие большого количества стандартных образцов близкого химического состава, но с разным содержанием водорода. В отчете [3] приведены результаты сличения параллельных определений водорода в различных стандартных образцах. Основной вывод, который можно сделать: метод работает только в диапазоне значений массовой доли водорода ГСО, применяемого при калибровке, в остальных случаях погрешность измерений может достигать нескольких сотен процентов.

Сличения ГСО 2012 года

Проведены испытания ГСО состава для сталей фирмы Voest Alpine, которая является одной из крупнейших в ЕС производителей сталей и изделий из них. Для испытаний использовался метод вакуум-нагрева, реализованный в анализаторе водорода АВ-1. Сравнивался отечественный ГСО алюминиевого сплава 1201 с тремя ГСО сталей импортного производства.

1. ARM (Voest Alpine AG), аттестованное значение $1,0 \pm 0,2$ млн⁻¹ ($\pm 20\%$);
2. BRM (Voest Alpine AG), аттестованное значение $1,0 \pm 0,2$ млн⁻¹ ($\pm 20\%$);
3. CRM с гальваническим покрытием Zn толщиной 10 мкм (Voest Alpine AG), аттестованное значение $2,0 \pm 0,3$ млн⁻¹ ($\pm 15\%$);

Результаты испытаний приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты определений массовой доли водорода в СО производства Voest Alpine AG с использованием анализатора водорода АВ-1.

Образец марки стали	Массовая доля водорода в образце, млн ⁻¹		
	Q _{атт}	Q _{изм}	Q _{атт} / Q _{изм}
ARM	$1,0 \pm 0,2$ ($\pm 20\%$)	$0,50 \pm 0,03$ ($\pm 6\%$)	2,00
BRM	$1,0 \pm 0,2$ ($\pm 20\%$)	$0,47 \pm 0,02$ ($\pm 4\%$)	2,13
CRM	$2,0 \pm 0,3$ ($\pm 15\%$)	$0,8 \pm 0,05$ ($\pm 6\%$)	2,50

Результаты измерений показывают расхождение измеренных и аттестованных значений массовой доли водорода от 2,0 до 2,5 раз. Диапазон значений массовой доли водорода от 0,4 до 0,8 млн⁻¹ актуален для материалов аэрокосмической отрасли и сталей, используемых в авиации, атомной промышленности, при строительстве мостов и объектов РЖД.

Обращает внимание большая величина абсолютной погрешности измерений при аттестации ГСО, которая от 2,5 до 10 раз превышает погрешность определения массовой доли водорода методом вакуум-нагрева [1].

Самое большое расхождение получилось для 3-го ГСО CRM (сталь с гальваническим покрытием). Этот эффект можно объяснить накоплением водорода в процессе нанесения защитного покрытия [5].

Сличения 2014 года

В 2014 году были организованы международные сличения по определению массовой доли водорода в трёх типах ГСО сталей и сталей с покрытием и ГСО чистого титана производства фирмы LECO (США). В испытаниях приняли участие 20 испытательных лабораторий РФ, Украины, стран ЕС и США. 19 участников сличений использовали метод быстрого плавления в потоке газа-носителя, реализованный в приборах фирмы LECO (США) и Bruker Elemental (Германия), мы использовали метод вакуум-нагрева.

Результаты измерений методом вакуум-нагрева [1] согласуются со средними значениями результатов 19 других лабораторий (метод [2]) в пределах погрешности аттестованного значения только для ГСО чистого Ti. При работе с другими пробами оказалось, что как аттестованные значения, так и данные измерений 19 лабораторий, использующих одинаковый метод [2], дают завышенный результат по значению массовой доли водорода от 24% до 274%. Таким образом, при исследовании материалов, в которых значение массовой доли водорода ниже $3,0$ млн⁻¹, расхождение между результатами анализа и аттестованными значениями СО составляет более 2 раз. С учётом того факта, что **превышение** значения содержания водорода **всего в 2 раза** приводит к разрушению материала, проблематичным становится процесс отбраковки материала, поступающего на машиностроительные заводы от металлургов.

Рассмотрим реальные погрешности результатов анализов по методу плавления в потоке газа-носителя [2], приведённых в итоговой таблице организаторов сличений [4].

Чистый титан. Аттестованное значение СО 16,0 млн⁻¹, измеренное нами значение по методу вакуум-нагрева составило 16,4 млн⁻¹. Результаты измерений методом [2]: максимальное значение составляет 19,5 млн⁻¹, результат получен ЗАО «Институт стандартных образцов», РФ, минимальное значение - 13,0 млн⁻¹ получено лабораторией Element Materials Technology, США. Расхождение результатов составляет 150% вместо 13%, допускаемых методом [2].

Образец ОСО СА011. Аттестованное значение 1.15 млн⁻¹, измеренное нами значение по методу вакуум-нагрева составило 0,42 млн⁻¹. Результаты «быстрого» метода [2]: максимальное значение составляет 1,83 млн⁻¹, результат получен ЦЗЛ ПАО «Азовсталь» МК, Украина, минимальное значение 0,57 млн⁻¹ получено лабораторией ŽDASa.s., Чехия. Расхождение результатов составляет 321% вместо 13% по методу [2].

Образец ОСО СА012. Аттестованное значение 5,4 млн⁻¹, измеренное нами значение по методу вакуум-нагрева 2,74 млн⁻¹. Результаты применения метода [2]: максимальное значение составляет 6,1 млн⁻¹, результат получен ПАО «Днепроспецсталь», Украина, минимальное значение 4,8 млн⁻¹ получено лабораторией ЗАО «Институт стандартных образцов», РФ. Расхождение составило 127 %, что в 10 раз превышает погрешность метода измерений.

Образец ОСО СА013. Аттестованное значение 6.8 млн⁻¹, измеренное нами значение по методу вакуум-нагрева 5,5 млн⁻¹. Результаты метода [2]: максимальное значение составляет 7,9 млн⁻¹, результат получен лабораторией Института электросварки им. Е. О. Патон, Украина, минимальное значение 5,6 млн⁻¹ получено лабораторией ЗАО «Институт стандартных образцов», РФ. Расхождение результатов составило 143% вместо допускаемых МИ 13%.

Во всех перечисленных случаях расхождения результатов измерений, полученных 19 лабораториями, использующими один и тот же МИ [2], существенно превосходит величину допускаемого расхождения в 13%. Такие результаты необходимо считать разными, их усреднение с определением СКО – не законно.

Литература

1. ГОСТ 21132.1-98 Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы определения водорода в твёрдом металле вакуум-нагревом.
2. ГОСТ Р 5096-96 Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения водорода в твёрдом металле.
3. European Commission. Research Fund for Coal and Steel. Methodology of hydrogen measurements in coated steels. Final report, 2013.
4. Международная конференция «Материалы и технологии для Арктики». Сборник докладов. 13-14 декабря 2017 года. Доклад: «Метрологическая база измерений концентрации водорода для дальнейшего развития технологий».
5. Polyanskiy V.A., Belyaev A.K., Alekseeva E.L., Polyanskiy A.M., Tretyakov D.A., Yakovlev Y.A. Phenomenon of skin effect in metals due to hydrogen absorption, 2019, Continuum Mechanics and Thermodynamics, 31, N 6, pp. 1961-1975.