

## **СОСТОЯНИЕ ЭТАЛОННОЙ БАЗЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ. ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДА В ГСО СТАЛИ СГ-18 И ГИДРИДА ТИТАНА**

Яковлев Ю. А., Волошинов А. А., Коган А. М.

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

Развитие современной промышленности привело к созданию большой номенклатуры используемых материалов. Для ответственных производств, таких, как авиация, в каждом типе металла необходим контроль содержания водорода. Анализ содержания водорода производится путем сравнения количества водорода, экстрагированного из исследуемого образца, с содержанием водорода в пробе ГСО. Для повышения точности определения массовой доли водорода ГСО должен быть близок к пробе испытываемого материала, как по содержанию водорода, так и по химическому составу [1].

Особенность метрологии водорода в том, что его естественные концентрации очень малы, по сравнению с другими примесями. Так нормальная концентрация водорода для большинства конструкционных материалов составляет 1 атом водорода на 100 000 атомов металла. При таком малом количестве водород оказывает сильное влияние на механические свойства материала, на их прочность и пластичность. Уже при концентрации водорода 2 атома на 100 000 атомов металла наблюдается существенная деградация механических свойств. Это приводит к тому, что расчетный и реальный срок эксплуатации деталей могут отличаться больше, чем в 10 раз. Поэтому необходимо предъявлять особые требования к достоверности и точности измерения массовой доли водорода в исследуемом материале.

Ключевая роль в обеспечении достоверных определений водорода отводится качеству метрологических характеристик ГСО и проблеме достаточности СО различного химического состава и значений аттестованных массовых долей водорода для обеспечения потребностей металлургии и машиностроения РФ.

В настоящее время на всю многотысячную номенклатуру сплавов в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФГИС «АРШИН» представлена лишь малая доля ГСО содержания водорода для узкого круга типов алюминиевых, титановых сплавов и сталей.

### **Алюминий и сплавы алюминия**

Во ФГИС «АРШИН» на 2023 год представлено 17 наименований ГСО различных сплавов при этом только 4 типа производятся серийно: ГСО 11162-2018 – 11165-2018, остальные 14 наименований – это разовый выпуск ОАО «ВИЛС», произведенных в конце 90-х и начале 2000-х годов. Часть из 14 типов СО являются стандартными образцами фирмы LECO Corporation, США. Приобрести их сегодня невозможно. Серийно выпускаемые СО алюминиевых сплавов В95ОЧ, АМг6, 1201, 1420 – перекрывают большинство потребностей производителей и потребителей этого легкого металла. Проведены сличительные испытания с ГСО, выпущенные ОАО «ВИЛС»: ГСО 6007-91 (содержание водорода  $0,18 \text{ млн}^{-1}$ ) сплав 1201 и ГСО 7085-93, сплав 1420 (содержание водорода  $0,78 \text{ млн}^{-1}$ ). При испытаниях измеренные значения содержания водорода согласуются с аттестованными значениями в пределах погрешностей аттестованных значений.

**Стали**Из 8 СО по сталям – 7 типов **импортного** производства:

Таблица 1 ГСО импортного производства, действующие на 2023 год.

В ФГИС «АРШИН»	На самом деле	Производитель
ГСО 11699-2021 ГСО 11700-2021 ГСО 11701-2021	LECO 502-893 LECO 502-928 LECO 502-963	LECO Corporation, США
ГСО 11008-2017 ГСО 11009-2017 ГСО 11010-2017	LECO 502-856, LECO 502-870, LECO 502-874	LECO Corporation, США
ГСО 8447-2003		LECO Corporation, США
Остальные ГСО с истекшим сроком годности		LECO Corporation, США

Отечественные ГСО по всем типам сталей представлены единственным ГСО 8725-2005, сталь СГ-18 массовой доли азота, кислорода и водорода, срок годности до 2056 года, аттестованное значение массовой доли водорода  $1,5 \pm 0,3$  млн<sup>-1</sup> при P = 0,95.

В процессе испытаний анализатора АВ-1-02 с целью расширения измерительного диапазона массовой доли водорода в 2021 году проведены испытания данного ГСО. Определение концентрации газов в сталях регламентируется ГОСТ 17745-90 Стали и сплавы, методы определения газов. Этот стандарт предусматривает использование, как вакуумных методик измерения [2], так и методов, основанных на плавлении пробы в потоке инертного газа-носителя [1].

В паспорте ГСО предписывается необходимость токарной обработки образца для анализа. Для этого, не допуская нагрева образца до температуры выше 70°C, рекомендуется проточить пруток от диаметра 5,5 мм до 5,0 мм. Нами были приготовлены 3 образца без проточки и 7 образцов с удалённым поверхностным слоем. Температура анализа подбиралась экспериментально и равнялась 750°C. Калибровка осуществлялась с использованием ГСО 6007-91, сплав 1201 и комплекта ГСО: 11162-2018 – 11165-2018. Результаты исследования приведены на рисунке 1. Заявленное в паспорте ГСО значение массовой доли водорода  $1,5 \pm 0,3$  млн<sup>-1</sup> нам получить так и не удалось, вне зависимости от температуры анализа и типа используемого ГСО для калибровки оборудования. Измерения проводились с использованием анализатора водорода АВ-1-02, в котором реализован метод вакуум-нагрева с масс-спектрометрической регистрацией водорода. Следует отметить, что вакуумные методы анализа являются более «чистыми» и точными по сравнению с «атмосферными». Для многих отраслей промышленности вакуумные методы анализа являются арбитражными (например, сплавы алюминия и титана). Для определения водорода в сталях и сплавах арбитражным методом является метод экспресс анализа в потоке инертного газа-носителя [1].

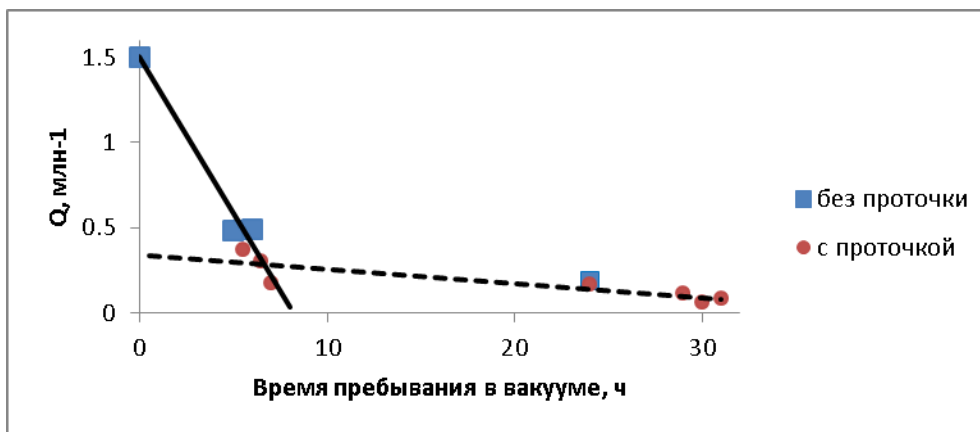


Рис.1. Зависимость величины измеренной массовой доли водорода в образцах ГСО 8725-2005 от времени его пребывания в вакууме до начала анализа при комнатной температуре

По оси абсцисс отложено время «ожидания» образца до начала анализа. Согласно методике измерений [2], прогрев аналитического отростка при температуре 900°C вместе с наведением возгонов занимает 1 час, 2 калибровочных образца – 2 часа и только через 3 часа от начала высоковакуумной откачки доходит очередь до стальных образцов ГСО СГ-18. Условия пребывания в вакууме исследуемых образцов, ожидающих начала анализа при температуре 750°C: давление порядка 100 мкПа, температура комнатная 25°C.

Экспериментальные точки образуют две прямых: первая прямая характеризует быстрое убывание массовой доли водорода от 1,5 млн<sup>-1</sup> (заявленное содержание) до 0,32 млн<sup>-1</sup> в течение 6 часов пребывания в вакууме при комнатной температуре, вторая прямая представляет медленное убывание водорода от 0,32 млн<sup>-1</sup> до 0,15 млн<sup>-1</sup>. 90% водорода от аттестованного значения (1,5 млн<sup>-1</sup>) улетучивается примерно через 20 часов пребывания пробы в вакууме при комнатной температуре.

Следует отметить, что измеренные значения массовой доли водорода в образце без токарной обработки составили 0,5 млн<sup>-1</sup> – нормальное содержание водорода для данного типа стали. После снятия тонкого поверхностного слоя наблюдается существенное уменьшение концентрации водорода, что объясняется наличием skin-эффекта [3]. При нагреве в вакууме происходит быстрая экстракция водорода из тонкого поверхностного слоя. Такой характер диффузии характерен для образцов при их искусственном насыщении водородом.

Таким образом, **оказался ложным** единственный действующий отечественный образец по всей номенклатуре сталей, используемых в машиностроении, транспорте, кораблестроении, авиации, в изделиях ОПК.

### Титан

Аналогично сталям обстоят дела со СО титана и титановых сплавов. ГСО советского производства выпущены разово, истёк срок действия сертификатов и купить их практически невозможно.

Таблица 2 ГСО импортного производства, действующие на 2023 год.

В ФГИС «АРШИН»	На самом деле	Производитель
ГСО 11011-2017 ГСО 11012-2017	LECO T-88	LECO Corporation, США
ГСО 11575-2020	ELTRA 91205	ELTRA, Германия

### Отечественные ГСО

ГСО 1150-77/1153-77, ГСО 89-71/92-71 сплав титана ВТ-14, разовый выпуск 1987 года, срок годности истек. Единственным действующим отечественным стандартным образцом является ГСО 11021-2018 гидрид титана. Содержание водорода  $10\ 000 - 40\ 000$  млн<sup>-1</sup>. Нами был исследован данный ГСО. Он представляет собой набор титановых шариков диаметром около 1 мм насыщенных водородом, химическая формула TiH<sub>2</sub>. Его получение связано с искусственным насыщением титана водородом в вакууме при высокой температуре. Как показал опыт, такое насыщение титана водородом приводит к большому разбросу содержания водорода от образца к образцу. В отдельных шариках отношение значений концентрации водорода превышало 10 раз.

Данный ГСО предназначен только для анализа в инертном газе носителе. При анализе в вакууме максимальное значение концентрации водорода составило не более  $5\ 000$  млн<sup>-1</sup>. Также зафиксирована убыль концентрации водорода при продолжительном пребывании образца в вакууме при комнатной температуре.

Также разово был выпущен отечественный ГСО 3608-87, сплав титановый ВТ16 с **неограниченным сроком** службы, аттестованное значение массовой доли водорода  $23 \pm 3$  млн<sup>-1</sup> при  $P = 0,95$ . При этом он отсутствует в ФГИС «АРШИН». Это единственный отечественный ГСО, который мог бы использоваться в промышленности, так как диапазон допускаемых концентраций водорода в титановых сплавах достигает  $150$  млн<sup>-1</sup>.

В 2017 году в ФГИС «Аршин» зарегистрирован ГСО 11006-2017, цирконий, срок годности не ограничен, аттестованное значение массовой доли водорода  $8,7 \pm 0,7$  млн<sup>-1</sup> при  $P = 0,95$ . ГСО 11006-2017, цирконий, есть в Гос. реестре ГСО, но отсутствует в продаже. Производитель СО (АО «Чепецкий механический завод», г. Глазов) обеспечил только свои потребности. Предприятиям ГК «Росатом», метрологам данный тип ГСО не доступен.

### Литература

1. ГОСТ Р 5096-96 Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения водорода в твёрдом металле.
2. ГОСТ 21132.1-98 Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы определения водорода в твёрдом металле вакуум-нагревом.
3. 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.