

ко групп с различными энергиями связи в интервале от 0,2 до 2 эВ [5–13]. Этот факт не учитывается в существующей классификации. В статьях выделяют диффузно-подвижный и связанный водород. Существуют различные СИ для определения концентрации диффузно-подвижного водорода. Однако база стандартных образцов для поверки данных СИ отсутствует. Более того, нет даже определения диффузно-подвижного и связанного водорода, и чем они отличаются от диффузионного водорода, описанного в стандарте [14]. Для сплавов титана, никеля, магния и сталей нормируется полное содержание водорода. В сплавах алюминия, согласно стандарту [15], выделяется две группы водорода: поверхностный и растворённый. При этом нормируется содержание только растворённого водорода.

Одной из самых острых проблем современной металлургии является использование большой доли вторичного металла при производстве сплавов, что приводит к значительному повышению концентрации водорода в готовой продукции. Сырьё для сталей основного производителя чёрных металлов – Китая – уже сегодня содержит высокий процент металлолома. Евросоюз принял директиву о полной утилизации вторичных металлов на своей территории до 2025 г. Это означает, что доля металлолома в сырье для производства сталей в Европе может достигать 70 % (при современной норме не более 7–8 %). Из-за исчерпания рудных запасов доля вторичного металла при производстве некоторых жаропрочных сплавов уже сейчас достигает 100 %.

Вопрос согласования СИ и нормативных документов (стандартов) становится определяющим в обеспечении оборонной и экономической безопасности России. В Госреестре СИ РФ осталось всего три стандартных образца содержания водорода при номенклатуре выпускаемых сплавов из тысячи наименований. Необходимо практически заново создавать метрологическую систему обеспечения измерений концентраций водорода в твёрдой пробе, причём в короткие сроки и на высоком научном уровне.

Результаты экспериментальных исследований. Существует три основных метода измерения концентрации водорода в твёрдой пробе: спектральный метод; быстрый нагрев или плавление образца в потоке газа-носителя; вакуум-нагрев и вакуум-плавление.

Спектральный метод основан на регистрации интенсивности свечения малой части твёрдой пробы в процессе электрического пробоя газового промежутка между поверхностью этой пробы и электродом. Анализ спектра свечения позволяет выделить линии водорода. Чувствительность спектральных методов ограничена уровнем концентрации водорода около 1 млн^{-1} . Этот уровень на порядок превышает допустимые концентрации в современных материалах, в том числе для авиакосмической отрасли (за исключением ряда титановых сплавов). Кроме того, содержание водорода определяется в тонком поверхностном слое образца порядка 100 мкм, а представительная проба при технологическом контроле большинства сплавов должна иметь массу в несколько грамм [15].

Вакуум-нагрев и вакуум-плавление были первыми мето-

дами измерения концентрации водорода в твёрдой пробе. Важным преимуществом является «чистота» этих методов. Остаточного газа в вакуумированном объёме экстракционной системы предельно мало. Даже если весь остаточный газ будет состоять из водорода, это не сможет серьёзно исказить результаты измерений, так как в представительной пробе содержится порядка 1 мм^3 водорода при нормальных условиях. Когда водород, экстрагированный из пробы, попадает в высокий вакуум, его объём увеличивается до 1 м^3 . Этот объём в тысячу раз превышает объём реальной измерительной вакуумной системы. Давление в вакуумной камере возрастает примерно на порядок, и по времени откачки до исходного давления можно точно (с погрешностью $\pm 10 \%$) определить количество экстрагированного водорода. В 30-е гг. XX в. была разработана технология экстракции водорода в вакууме для всех основных конструкционных материалов, включая стали. Полное количество водорода определяется вакуумными методами измерения либо по калиброванному объёму и приращению давления (волюмометрический метод), либо с применением масс-спектрометра путём интегрирования временной зависимости потока водорода.

Необходимость технологического контроля в заводских лабораториях привела к тому, что вакуумные методы измерения были почти полностью вытеснены «быстрыми» методами, при которых нагрев или плавление образца происходят в потоке газа-носителя при атмосферном давлении с помощью анализаторов водорода (например, LECO, США и их европейских аналогов). Постепенно доля таких СИ в заводских лабораториях достигла 99 %. Главные преимущества «быстрых» методов: концентрация водорода измеряется при атмосферном давлении; время анализа на порядок меньше, чем при использовании вакуумных методов. Тигель с нагреваемым образцом помещают в поток спектрально чистого аргона или азота (газа-носителя). Прогрев производится в графитовом тигле бесконтактно с использованием энергии импульсов высокочастотного (ВЧ) нагревателя. Водород, выделившийся из образца, смешивается с газом-носителем и поступает сначала в сорбционный фильтр для очистки от посторонних примесей, а затем в измерительную ячейку. Предполагается, что водород не сорбируется на сорбенте и задержанных им вредных примесей и не вступает с ними в химические реакции. Принцип действия измерительной ячейки основан на разнице (на порядок) коэффициентов теплопередачи водорода и газа-носителя. Измеряемая величина – разность температур двух прогреваемых нитей, одна из которых обдувается потоком газа-носителя с водородом, а другая – чистым газом-носителем. Практически любые примеси (пары металлов, галогены, вода) приводят к загрязнению теплоотдающей поверхности спирали, поэтому работать без сорбента нельзя. Авиационные сплавы содержат значительные примеси магния и лития. Пары этих металлов проникают даже через сорбент и постепенно загрязняют поверхность спирали, что приводит к систематическому искажению результатов измерений.

«Быстрые» методы анализа широко применяются в межлабораторных сличениях существующих стандартных образцов

Т а б л и ц а 1

Результаты межлабораторных сличений стандартных образцов содержания водорода с применением различных методов анализа

Образец стали марки	Концентрация водорода в образце, млн ⁻¹		
	Аттестованное значение	Измерения в потоке газа-носителя*	Метод вакуум-нагрева для четырёх образцов
12X18H10T, термообработанная	1,15 ±0,20	1,15±0,25	0,42±0,025
AISI 304 с гальваническим покрытием Ni толщиной 5 мкм	5,40 ±0,40	5,40±0,10	2,74±0,140
12X18H10T с гальваническим покрытием Ni толщиной 5 мкм	6,80 ±0,50	6,80±0,10	5,50±0,300

Примечание: *результаты получены по данным от 5 до 10 лабораторий.

и при разработке новых. Так, в 2014 г. в международных сличениях стандартных образцов содержания водорода различного химического состава участвовало 20 лабораторий. При этом 19 лабораторий использовали «быстрый» метод анализа в потоке газа-носителя и только одна (ООО «НПК ЭПТ») – метод вакуум-нагрева. Сравнение вакуумных и «быстрых» методов показало существенные расхождения результатов измерений одних и тех же стандартных образцов. Измерения методом вакуум-нагрева осуществляли масс-спектрометрическим анализатором водорода АВ-1, который прошёл испытания во ВНИИМ и включён в Госреестр СИ РФ. Остальные участники сличений (лаборатории и производители стандартных образцов) использовали метод нагрева и плавления в потоке газа-носителя. Для определения содержания водорода служили анализаторы LECO (США) и Bruker Elemental (Германия). Результаты сличений приведены в табл. 1, 2.

Кроме СО сталей, сличались стандартные образцы из чистого титана фирмы LECO (LECO SDS 00500 PN 502-024, не включены в Госреестр СИ РФ). Результаты измерений, полученные методом вакуум-нагрева, согласуются в пределах доверительного интервала со средним значением концентра-

ции водорода $\bar{Q} = 16$ млн⁻¹, измеренного другими участниками сличений.

Анализатор водорода АВ-1 калибровали с использованием ГСО состава алюминиевого сплава типа 1201 (СО-0,18, ГСО 6007-91 сертификат об утверждении типа № 1723), аттестованное значение содержания водорода $Q_{ат} = 0,18$ млн⁻¹, доверительный интервал $2\Delta_{дов} = 0,02$ млн⁻¹.

Обсуждение результатов. Получившиеся расхождения результатов измерений (см. табл. 1, 2) можно было бы объяснить погрешностью калибровки, но сходимость результатов измерений с аттестованным значением для ГСО фирмы LECO (см. табл. 2, строки 4, 5) и титановых образцов фирмы LECO ($\bar{Q} = 16$ млн⁻¹) не позволяет сделать такой вывод.

Методом вакуум-нагрева можно измерять потоки водорода из прогреваемой пробы в течение десятков часов, пока поток водорода не достигнет уровня фона. Максимальная температура экстракции водорода в вакууме для титановых и стальных образцов составляет 900°С. Этого значения достаточно для полной экстракции водорода из образцов твёрдой пробы и наноструктурных материалов [16–19].

В стандарте [20] указано, что для полного извлечения водорода из сталей некоторых марок необходимо применять плавление при температурах 1600–1900 °С. Но при таких температурах будет происходить активная диссоциация воды и водородосодержащих соединений, присутствующих в газе-носителе в количестве, сопоставимом с количеством водорода в пробе массой 2–5 г. Кроме того, будут диссоциировать вода и углеводороды, адсорбированные на внутренних поверхностях экстракционной системы, что станет источником дополнительных потоков водорода.

Испарение цинка и никеля из гальванических покрытий сталей также может привести к выделению водорода уже внутри сорбентов из адсорбированных на них веществ. Этим легко объясняется многократное превышение измеренных значений концентраций водорода в сталях с покрытиями, которое наблюдается при использовании методов нагрева и плавления в потоке газа-носителя [16].

Результаты последних исследований показывают, что расхождения значений концентрации водорода особенно велики при сличениях образцов с аттестованным содержанием водорода менее 1 млн⁻¹ [16, 21, 22]. Так, в [16] получено пятикратное расхождение значений для образцов с концентрациями 2–6 и 0,6 млн⁻¹. Причём все измерения проводили анализаторами фирмы LECO методом нагрева в потоке

Т а б л и ц а 2

Результаты сличений стандартных образцов содержания водорода, производства фирм Voest Alpine AG и LECO

Образец стали марки (фирма)	Концентрация водорода в образце, млн ⁻¹	
	Аттестованное значение	Метод вакуум-нагрева для четырёх образцов
ARM (Voest Alpine AG)	1,0 ±0,2	0,50±0,03
BRM (Voest Alpine AG)	1,0 ±0,2	0,47±0,02
CRM с гальваническим покрытием Zn толщиной 10 мкм (Voest Alpine AG)	2,0±0,3	0,80±0,05
ГСО 8447-2003 сталь 501-529 (LECO)	6,1 ±0,3	6,01±0,36
ГСО 8448-2003 сталь 762-747 (LECO)	1,8 ±0,4	1,71±0,10

газа-носителя. Предположительно, основным источником таких больших расхождений является способ прогрева образцов в процессе анализа [21, 22].

При измерениях вакуумным методом аналитический отросток экстрактора с анализируемым образцом целиком прогревается до температуры экстракции. Это позволяет выдерживать образец при заданной температуре произвольно долго. Однако газ-носитель нельзя нагревать до высокой температуры (метод анализа в потоке газа-носителя), так как это приведёт к искажению показаний ячейки теплопроводности. Данное обстоятельство заставляет применять дистанционный ВЧ-нагрев, при котором нагреваются только тигель с образцом. Чтобы уменьшить тепловые потери за счёт конвекции, теплопередачи и диффузии, импульс нагрева делают мощным, но коротким по времени. Газ-носитель имеет комнатную температуру, обдув тигля этим газом ускоряет охлаждение образца, особенно интенсивно в диапазоне температур 700...200 °С. Водород, который не успел продиффундировать из объёма образца наружу за 3–5 мин после прогрева, оказывается не извлечённым, что приводит к большим погрешностям результатов, как измерений, так и калибровки анализаторов водорода.

Заметим, что амплитуда, длительность и число ВЧ-импульсов прогрева являются произвольно настраиваемыми параметрами. Например, для исследования алюминиевых сплавов «фирменная» настройка анализатора LECO включает нагрев с использованием одного импульса. На практике в отечественных лабораториях осуществляется двухимпульсный нагрев.

Таким образом, можно констатировать, что метод нагрева и плавления пробы в потоке газа-носителя и приборы, реализующие этот метод, не пригодны как для разработки и сертификации стандартов, так и для измерений относительно низких концентраций водорода в сплавах. Результат измерений зависит от многих нестабильных факторов. Более того, прогрев ВЧ-импульсами требует специальной настройки для образцов определенного типа, чтобы получить сходимость результатов измерений в пробах примерно одинакового состава, но с разным значением концентрации водорода. На результаты измерений влияет даже количество повторных использований тигля и соотношение масс тигля и образца [16].

Заключение. Измерение концентрации водорода в твёрдой пробе относится к важнейшему виду технологического контроля, обеспечивающего качество и безопасность функционирования машин и конструкций. Тем не менее, в настоящий момент отсутствуют необходимая база стандартных образцов, согласованная терминология, СИ, гарантирующие достоверные результаты измерений, а также эталонные установки для первичной поверки СИ и стандартов содержания водорода.

Анализ данных экспериментальных исследований показывает, что вакуумные методы измерения концентрации водорода позволяют получить достоверный результат и обладают минимальными систематическими погрешностями. Использование вакуумных методов обеспечивает точность

результатов измерений, достаточную для регистрации двукратного превышения критических уровней концентрации водорода в твёрдой пробе. Именно для данных методов необходимо разрабатывать новые нормативные документы и стандартные образцы.

Анализаторы водорода, реализующие метод прогрева и плавления в потоке газа-носителя, необходимо выводить из эксплуатации, тем более, что эти приборы импортного производства, а нормативные документы для большинства применений данного метода разработаны десятки лет назад и не отвечают уровню современных данных, полученных как отечественными, так и зарубежными специалистами.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, проекты № 15-08-03112-а и 17-08-00783-а.

Л и т е р а т у р а

1. **Полянский А. М., Полянский В. А., Яковлев Ю. А.** Система метрологического обеспечения измерений концентрации водорода в металлах – основа безопасности нефтегазовой отрасли // Измерительная техника. 2013. № 3. С. 56–60.
2. **Полянский А. М., Полянский В. А., Пронин А. Н., Горобей В. Н., Чернышенко А. А.** Метрологическое обеспечение измерений содержания водорода в материалах для повышения технологической безопасности объектов оборонного комплекса // Вестник Метролога. 2012. № 4. С. 30–36.
3. **Belyaev A. K., Polyanskiy V. A., Yakovlev Yu. A.** Stresses in pipeline affected by hydrogen // Acta Mechanica. 2012. V. 224. No. 3-4. P. 176–186.
4. **Polyanskiy V., Polyanskiy A., Yakovlev Y.** The material interaction with the solute hydrogen during fatigue failure // Lightweight design: 3rd Fatigue Symp. 18-19 April 2012, Leoben, Austria. 2012. P. 191–201.
5. **Pressouyre G. M.** A classification of hydrogen traps in steel // Metallurgical Transactions A. 1979. V. 10 (10). P. 1571–1573.
6. **Tomoki Doshida, Kenichi Takai.** Dependence of hydrogen-induced lattice defects and hydrogen embrittlement of cold-drawn pearlitic steels on hydrogen trap state, temperature, strain rate and hydrogen content // Acta Materialia. 2014. V. 79(0). P. 93–107.
7. **Hideki Hagi, Yasunori Hayashi.** Effect of Dislocation Trapping on Hydrogen and Deuterium Diffusion in Iron // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1987. V. 28(5). P. 368–374.
8. **Kuduzovic A., Poletti M. C., Sommitsch C., Domankova M., Mitsche S., Kienreich R.** Investigations into the delayed fracture susceptibility of 34CrNiMo6 steel, and the opportunities for its application in ultra-high-strength bolts and fasteners // Materials Sci. Eng. A. 2014. V. 590(0). P. 66–73.
9. **Il-Jeong Park, Seo Yeon Jo, Minwoo Kang, Sang-Min Lee, Young-Kook Lee.** The effect of Ti precipitates on hydrogen embrittlement of Fe–18Mn–0.6C–2Al–xTi twinning-induced plasticity steel // Corrosion Sci. 2014. V. 89(0). P. 38–45.
10. **Polyanskiy A. M., Polyanskiy V. A., Yakovlev Yu. A.**

Experimental determination of parameters of multichannel hydrogen diffusion in solid probe // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39(30). P. 17381–17390.

11. **Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C., Boellinghaus T.** Irreversible hydrogen trapping in welded beta-21s titanium alloy / Ed. E. Gdoutos. Fracture of nano and engineering materials and structures. Netherlands: Springer, 2006. P. 985–986.

12. **Barel E., Hamu G. B., Eliezer D., Wagner L.** The effect of heattreatment and {HCF} performance on hydrogen trapping mechanism in timetal {LCB} alloy // J. Alloys Compd. 2009. V. 468(12). P. 77–86.

13. **Nie Y., Kimura Y., Inoue T., Yin F., Akiyama E., Tsuzaki K.** Hydrogen embrittlement of a 1500-mpa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain structure // Metall Mater. Trans. A. 2012. V. 43(5). P. 1670–1687.

14. **ГОСТ 23338–91.** Сварка металлов. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва.

15. **ГОСТ 21132.1–98.** Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.

16. **Hassel A., Merzlikin S., Mingers A., Georges C., Flock J., Bergers K.** Methodology of hydrogen measurements in coated steels. Luxembourg: Publications Office of the European Union,

2013. [Электрон. версия]. <http://dx.doi.org/10.2777/10253> (дата обращения: 03.08.2017).

17. **ГОСТ 24956–81.** Титан и сплавы титановые. Метод определения водорода.

18. **Проценко О. М., Карачевцев Ф. Н., Механик Е. А.** Опыт разработки методики измерения содержания водорода в титановых сплавах // Электронный журнал. Труды ВИАМ. 2014. № 12-8-8. doi: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-8-8.

19. **Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии:** Справочник рабочего / Под ред. Л. С. Саакьян, А. П. Ефремова, И. А. Соболевой. М.: Недра, 1985.

20. **ГОСТ 17745–90.** Стали и сплавы. Методы определения газов.

21. **Polyanskii A. M., Polyanskii V. A., Yakovlev Yu. A.** Investigation of the completeness of specimen degassing in an analysis of the hydrogen content of aluminum alloys // Metallurgist. 2011. V. 55. No. 3-4. P. 303–309.

22. **Andronov D. Yu., Arseniev D. G., Polyanskiy A. M., Polyanskiy V. A., Yakovlev Yu. A.** Application of multichannel diffusion model to analysis of hydrogen measurements in solid // Intern. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. No.1. P. 699–710.

Дата принятия: 03.10.2017.

535.243.2

Разработка стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа

Я. К. ЧУБЧЕНКО¹, Л. А. КОНОПЕЛЬКО^{1,2}

¹Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: ycc@b10.vniim.ru

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Обосновано создание стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$ в баллонах под давлением. Такие стандартные образцы требуются для измерений отношений изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в газовых смесях CO_2 . Рассмотрены процедуры приготовления и верификации стандартных образцов, выполнена проверка их стабильности. Разработанные стандартные образцы могут служить для калибровки (поверки) изотопных как инфракрасных анализаторов, так и масс-спектрометров.

Ключевые слова: изотопы углерода, стандартные образцы изотопного состава углерода, характеристика изотопного состава $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$.

We developed a new reference standard of carbon isotope ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for measurements of $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ in CO_2 . There is a gas mixture of pure $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ and N_2 . The new reference standard eliminates the need of preparation of existing reference standards when measuring the $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ in CO_2 . The procedure of preparation and verification of reference standard is described in detail, and their stability is checked. The developed standard samples can be used for verification and calibration of both isotope infrared gas analyzers and isotope mass spectrometers.

Key words: carbon isotopes, carbon isotopic reference materials, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$.

Для калибровки (поверки) изотопных инфракрасных анализаторов (Picarro G2131i, LGR CCIA-38, Thermo Fisher Scientific Delta Ray) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в смесях CO_2 требуются стандартные образцы изотопного состава углерода – газовые смеси

$^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$ или $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2$ +воздух. В настоящее время такие стандартные образцы отсутствуют. Поэтому для калибровки анализаторов используются стандартные образцы в твердом и жидком агрегатных состояниях [1]. Однако они до-