

Новый эталон для абсолютных измерений содержания водорода в твердой пробе

А.М.Полянский, В.А.Полянский, Д.Б.Попов-Дюмин,
ООО «НПК Электронные и Пучковые Технологии» СПб, ст.Броневая,6, Россия , 198188,
тел. (812) 247 99 44, факс (812) 555 63 41, e-mail: info@electronbeamtech.com,

Введение

Водород содержится во всех конструкционных материалах. Если его концентрация превышает критическую, металлы становятся хрупкими и легко разрушаются. Критическая концентрация невелика, например, в алюминиевых сплавах она соответствует одной молекуле H_2 на 150 тысяч атомов матрицы. В связи с этим, крайне важно иметь надежный метод абсолютных измерений содержания водорода в металле.

В лабораториях для анализа содержания водорода в сплавах титана, меди, магния и сталях широко используются два экспресс-метода: спектральный и плавления в потоке инертного газа-носителя. Эти быстрые методы требуют регулярной (посменной или даже почасовой) калибровки по эталонам содержания водорода – Государственным стандартным образцам (ГСО). Такой эталон представляет из себя кусок металла (пруток, пластину, проволоку, цилиндр) с заранее известным содержанием водорода. В паспорте ГСО указывается аттестованное значение содержания водорода в эталоне и допускаемое расхождение при доверительной вероятности 0,95. Для алюминиевых сплавов относительная величина допускаемого расхождения составляет от 6 до 30%.

Таким образом, как правило, метрология при измерениях содержания водорода в твердой пробе привязана к ГСО. В данной работе мы проанализировали погрешности, возникающие при использовании ГСО и предлагаем способ повышения надежности и точности измерений содержания водорода.

1. Анализ систематических погрешностей определения содержания водорода разными методами

Для проведения экспериментальных исследований использовался метод высокотемпературной вакуумной экстракции с масс-спектрометрической регистрацией водорода.

Метод заключается в том, что образец постепенно нагревается в вакууме до температуры ниже точки плавления. При этом происходит экстракция водорода из металла в вакуум. Поток водорода в вакуумную систему измеряется масс-спектрометром. Временная зависимость этого потока называется экстракционной кривой. Интегрирование экстракционной кривой по времени дает абсолютное количество водорода, выделившегося из образца.

Преимущества этого метода объясняются тем, что количество водорода, содержащееся в металлическом образце разумных размеров (массой 2-5г) составляет около 10 нормальных $мм^3$. Точно измерить такое количество при атмосферном давлении тяжело. Сказывается также сильное влияние паров воды, которые содержатся даже в особо чистых инертных газах и искажают измерения. При экстракции водорода в вакуумную систему с давлением 100 мкПа его объем возрастает в миллиард раз и составляет несколько кубометров. Кроме того, в вакуумной системе содержится малое количество воды и водородосодержащих газов. Используя масс-спектрометрическую регистрацию, можно проводить измерения с высокой точностью. Калибровка измерений производится по ГСО.

В качестве измерительной аппаратуры использовался разработанный нашим предприятием и серийно выпускающийся прецизионный анализатор водорода АВ-1. Наш анализатор Сертифицирован органами Госстандарта для подобных измерений.

Графики полученных нами экстракционных кривых для сплава титана ВТ-1, стали Ст3, алюминия марки А8 и кристаллического кремния приведены на рис.1.

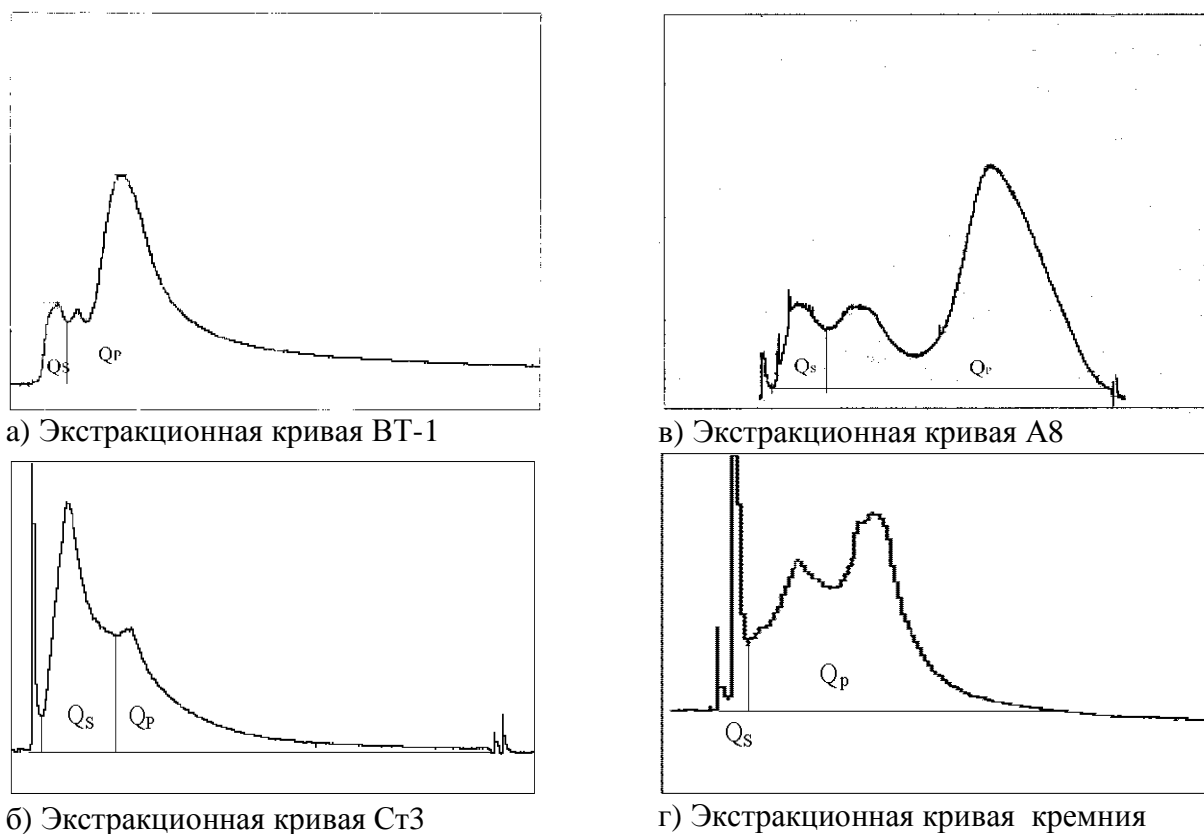


Рис.1. Экстракционные кривые сплава титана ВТ-1, стали Ст3, алюминия марки А8 и кристаллического кремния. По вертикальной оси – поток водорода, По горизонтальной оси – время

На экстракционных кривых наблюдается несколько максимумов. Первый максимум от начала анализа согласно Государственному стандарту [1] соответствует водороду, адсорбированному на поверхности образца. Его количество Q_s пропорционально площади под этим максимумом экстракционной кривой. Последующие максимумы соответствуют растворенному в твердой пробе водороду. Его количество Q_p пропорционально сумме площадей под этими максимумами.

На кривых, приведенных на рис.1., хорошо видно, что только у титанового сплава количество адсорбированного водорода Q_s составляет 10% от Q_p . В остальных случаях его гораздо больше. Соотношение Q_s/Q_p зависит от многих факторов: состава сплава, технологии обработки поверхности образца, влажности воздуха в лаборатории и т.д.

Следовательно, все методы анализа, в которых поверхностный водород не выделяется из общего количества экстрагированного газа, содержат систематическую погрешность. Она может достигать 100% и более.

Рассмотрим абсолютный (вольюметрический) метод анализа. Он заключается в том, что водород, выделяющийся из образца при прогреве в вакуум, собирается в калиброванный объем. Измерение давления водорода в объеме компрессионным манометром позволяет вычислить его абсолютное количество. Так как при анализе накапливается весь водород, выделившийся из образца, метод имеет систематическую погрешность, связанную с

поверхностным водородом. Учет этого водорода в виде процентных поправок не дает точных результатов, так как общее его количество трудно точно предсказать. Несмотря на это, на сегодняшний день абсолютный метод является арбитражным. С его помощью измеряется концентрация водорода при аттестации Государственных стандартных образцов.

При спектральном методе анализа содержание водорода определяется по интенсивности водородных линий в оптических спектрах излучения паров металла. Для возбуждения излучения используется искровой или дуговой разряд. Поверхность металла в зоне разряда греется, плавится и испаряется. Глубина кратера может достигать 1-2 мм. При этом излучает свет как водород, растворенный внутри металла, так и водород, адсорбированный на поверхности. К этому добавляется излучение водорода входящего в состав паров воды и других водородосодержащих газов, адсорбированных на поверхности образца и находящихся в воздухе лаборатории. Измерения имеют относительный характер, калибровка результатов измерений осуществляется по ГСО.

Методы плавления в потоке газа носителя основаны на том, что теплопроводность водорода на порядок выше, чем у азота или у аргона. Следовательно, при экстракции водорода из нагреваемого образца в поток чистого азота (аргона) можно по теплопроводности смеси судить о концентрации водорода в газе носителе. Зная расход газа-носителя, можно вычислить количество экстрагированного водорода. Так как для увеличения чувствительности метода необходимо уменьшать время анализа (тогда количество газа-носителя будет меньше, концентрация водорода – выше), применяют быстрый СВЧ нагрев образцов. До точки плавления образец прогревается за десять секунд, поэтому выделить из экстрагированного водорода поверхностный невозможно. При этом методе также требуется калибровка по ГСО.

Таким образом, наиболее точным является метод высоко-температурной вакуум-экстракции с масс-спектрометрическим анализом потока водорода. Остальные методы имеют систематическую погрешность, связанную с наличием поверхностного водорода, которая может достигать 100% от измеряемой концентрации.

Такую же систематическую погрешность могут иметь и паспортные значения концентраций ГСО, что делает неточной всю систему измерений концентрации водорода.

2. Измерения содержания водорода в ГСО

Паспортные значения допустимого расхождения в ГСО составляют от 5% до 30%. Следовательно, для корректного измерения содержания водорода в эталонах необходим измерительный прибор, обладающий более высокой воспроизводимостью результатов.

На протяжении 4 лет в лабораториях нашего предприятия, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (СПб) Каменск-Уральского и Самарского металлургических заводов были выполнены сотни анализов содержания водорода в алюминиевых, магниевых, титановых сплавах и сталях с использованием анализаторов водорода АВ-1. Все анализы проводились методом высокотемпературной вакуум-экстракции с разделением поверхностного и растворенного водорода.

В процессе работы решены две метрологические задачи:

- Исследована стабильность работы анализатора водорода АВ-1 при определении содержания водорода в серийно выпускаемых заводами сплавах;
- Исследованы метрологические характеристики прибора при определении содержания водорода в эталонах (ГСО).

На рис.2. приведены результаты анализа алюминия марки А8 для четырех различных плавок (производитель Кандалакшинский алюминиевый завод). Среднее содержание водорода составило $0,104 \text{ н.см}^3/100\text{г}$, СКО определения среднего составило 0,82%.

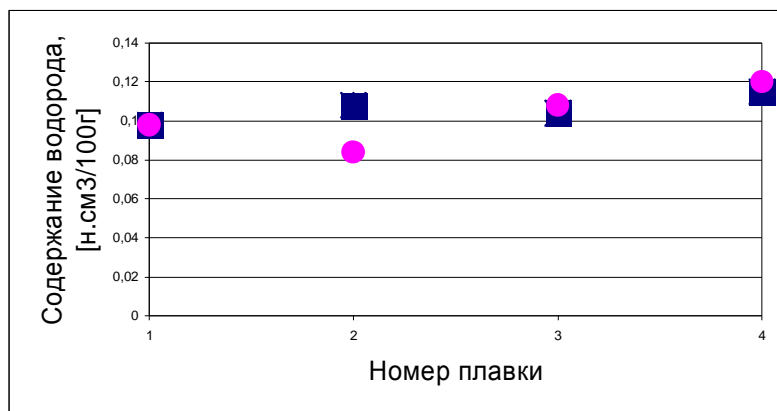


Рис.2. Результаты анализа образцов из алюминия марки А8

Видно, что в трех случаях измерения для образцов из одной плавки совпали. В приведенную погрешность дает вклад как естественный разброс концентраций в разных плавках, так и стабильность работы анализатора в течение 8 часов, которая, таким, образом не хуже 1%. Аналогичный результат получен при выполнении 134 анализов с использованием АВ-1 в заводской лаборатории Самарского металлургического завода. Для анализов использовались образцы из алюминиевого сплава 5083, полученные из 60 различных плавков. Анализы проводились в течение трех месяцев. Стабильность анализатора - не хуже 1% в смену.

Государственные испытания и испытания, проведенные на Самарском металлургическом заводе, с использованием эталонов ГСО показали, что по ГСО некоторых сплавов (1201, 6061) СКО случайной составляющей погрешности составил около 1% в смену.

Таким образом, приборная погрешность анализатора значительно меньше допускаемого расхождения самых стабильных эталонов ГСО.

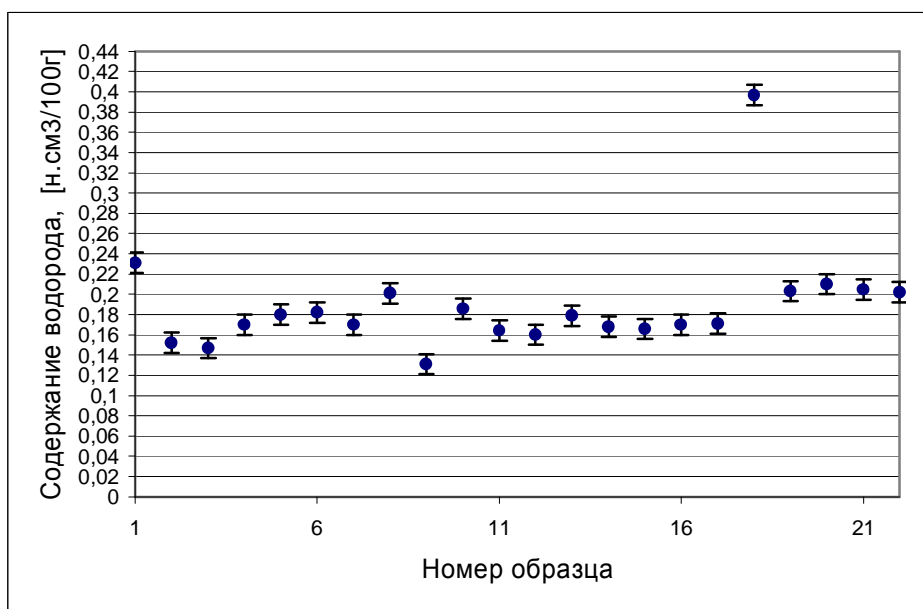


Рис.3. Результаты анализов содержания в ГСО сплава Д16

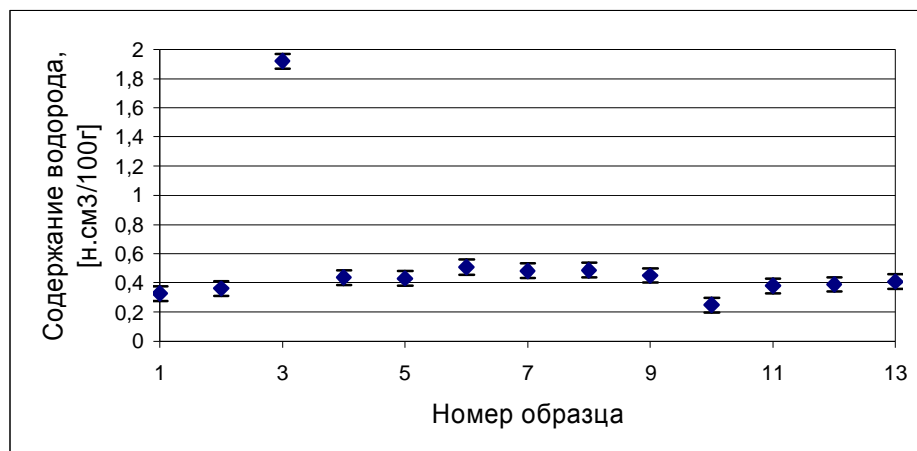


Рис.4. Результаты анализов содержания в ГСО сплава АМг-6

На рис.3,4. представлены результаты анализов содержания в ГСО сплавов Д16 и АМг-6. Для ГСО Д-16 (рис.3.) аттестованное значение содержания водорода $0,18 \text{ н.см}^3/100\text{г}$, аттестованное допусаемое расхождение при доверительной вероятности 0,95 составляет $\pm 0,01 \text{ н.см}^3/100\text{г}$ (оно показано на графике усами). В представленной выборке из 22 образцов в аттестованный интервал попадает только 45,5% результатов, вместо 95%. При этом 14% измерений отличаются от аттестованных более чем на 28% и есть 1 образец (5% измерений), концентрация в котором на 122% больше аттестованной.

Для ГСО из сплава АМГ-6 (рис.4.) аттестованное значение содержания водорода $0,42 \text{ н.см}^3/100\text{г}$, аттестованное допусаемое расхождение при доверительной вероятности 0,95 составляет $\pm 0,02 \text{ н.см}^3/100\text{г}$. В выборке из 13 образцов в аттестованный интервал попадает только 46% измерений при этом один образец (8%) имеет концентрацию в 3,5 раз выше аттестованной.

Необходимо отметить, что при измерениях калибровка проводится обычно по двум образцам, при этом вероятность того, что один из них не попадет в аттестованный интервал, составляет, согласно приведенным экспериментальным данным, не менее 0,75.

Разброс величины содержания водорода имеет фундаментальную причину. Дело в том, что при анализах эталон расходует. Поэтому аттестация содержания водорода в ГСО производится по представительной выборке из партии стандартов, что не всегда гарантирует величину содержания в каждом образце из партии.

Таким образом, установленная опытным путем погрешность прибора значительно меньше измеренных отклонений в составе ГСО. Приведенные данные по эталонам содержания достоверны. Совершенно очевидно, что метрологическая система построенная на таких стандартах не точна.

3. Мера молекулярного потока водорода в вакууме

При масс-спектрометрическом способе измерения потоков водорода требуется калибровка коэффициента чувствительности масс-спектрометра, поэтому у нас возникло противоречие между высокой точностью анализатора и большим разбросом измеренных значений концентраций в ГСО. Возникла необходимость в более стабильном и надежном эталоне.

Нами была разработана мера молекулярного потока водорода в вакууме, для калибровки масс-спектрометра. Внешний вид эталона представлен на рис.5.



Рис.5. Мера молекулярного потока водорода в вакууме

Эталон дает возможность получить из него стабильный поток водорода в вакууме.

Испытания эталона проводились в течение 5 лет в лаборатории нашего предприятия с использованием анализатора АВ-1. Суммарное время испытаний составило около 600 часов. Осциллограмма потока водорода из эталона в вакуумную систему АВ-1 в течение 15 минут приведена на рис.6.

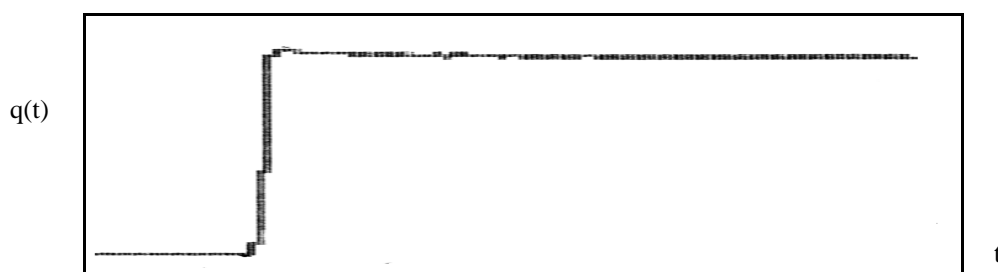


Рис.6. Осциллограмма потока водорода из эталона

Переходный процесс длится около 2 минут. После этого устанавливается стабильный во времени поток молекулярного водорода в вакуум. Многократными измерениями установлена стабильность величины потока на уровне не хуже 2%.

Независимые испытания эталона были проведены в 2004-2005г.г. во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, С.-Петербург. Временной интервал, в течение которого были проведены 20 измерений абсолютного значения потока водорода из эталона, составил 8 месяцев. Схема установки приведена на рис.7.

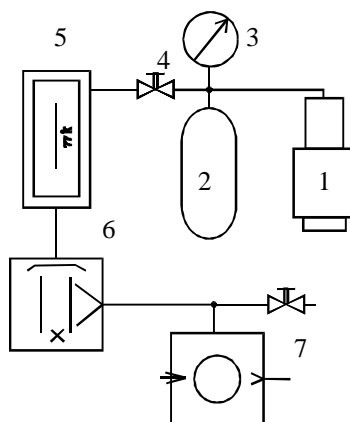


Рис.7. Схема установки для испытаний эталона

Эталон 1 вакуумно-плотно соединен с калиброванным объемом 2 и компрессионным манометром Мак-Леода 3. Через вакуумный клапан 4 измерительная часть установки откачивается до давления 10^{-5} Па системой вакуумной откачки, состоящей из азотной ловушки 5, паромасляного насоса 6 и форвакуумного насоса 7. После измерения собственного натекания вакуумной системы, в калиброванный объем 2 в течение времени t подавался поток водорода из эталона 1. Абсолютное значение давления водорода в объеме 2 измерялось компрессионным манометром 3. По абсолютным значениям объема 2, давления водорода и времени накопления вычислялось абсолютное среднее значение потока водорода из эталона в вакуум.

Результаты 20 измерений потока водорода при атмосферном давлении и комнатной температуре в лаборатории представлены в виде гистограммы на рис.8.

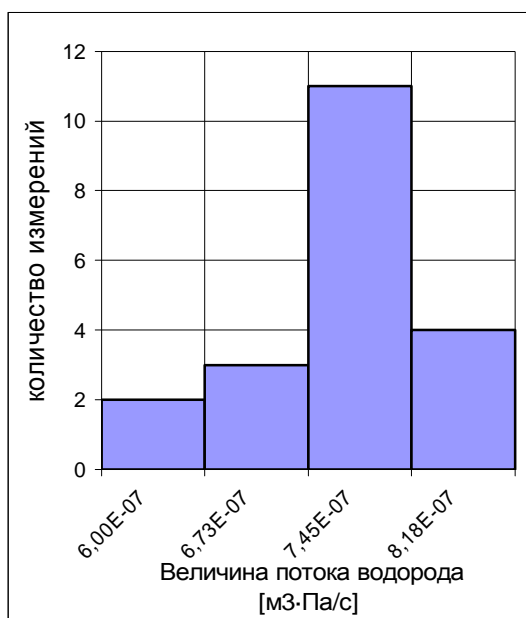


Рис.8. Гистограмма величины измеренного потока водорода

Среднее значение потока водорода составляет $7,70 \cdot 10^{-7}$ м³Па/с, относительная величина СКО случайной составляющей ошибки измерений $\pm 1\%$. Относительное значение допустимого отклонения при доверительной вероятности 0,9 составляет 1,7%.

Таким образом, аттестованное значение потока водорода из эталона с доверительной вероятностью 0,9 составляет $(7,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ м³Па/с.

Относительное значение абсолютной составляющей погрешности измерительного стенда ВНИИМ составляет 6%. Таким образом, случайный разброс измерений значительно меньше абсолютной погрешности стенда.

4. Обсуждение результатов

Полученное относительное значение СКО случайной составляющей погрешности определения потока молекулярного водорода $\pm 1\%$ включает в себя случайную погрешность измерений и величины стабильность потока водорода из эталона за все время измерений - восемь месяцев. Следовательно, полученная при испытаниях с применением АВ-1 стабильность потока подтверждена независимыми испытаниями во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева.

Полная погрешность калибровки метода вакуум-нагрева с использованием нового эталона потока водорода составит

$$\sqrt{0,06^2 + 0,01^2} = 0,062.$$

Следовательно, с такой погрешностью (6,2%) с доверительной вероятностью 0,9 можно определять содержание водорода в твердой пробе любого конструкционного материала.

Использование нового эталона обеспечивает единство средств измерений, в отличие от существующей практики, когда для каждого сплава требуется свой эталон содержания водорода близкий по химическому составу.

Существенно увеличивается надежность измерений. Внезапное изменение потока водорода в 2 и более раз за все время испытаний эталона не наблюдалось, в отличие от ГСО (см.рис.2.,3.). Кроме того, однократная калибровка по эталону занимает около 5 минут (в отличие от 30-60 минут для ГСО), что дает возможность проводить ее многократно в течение рабочей смены.

Новый эталон компактен, не требует термостатирования, работает при комнатной температуре, встроен в вакуумную систему анализатора АВ-1.

Широко известный эталон потока гелия «гелиевая течь», напротив, имеет согласно данным ВНИИМ им. Д.И.Менделеева термостабильность $3\%/^{\circ}\text{K}$. То есть при изменении температуры в лаборатории на 3 градуса оказывается менее стабильным, чем ГСО.

«Мера молекулярного потока водорода в вакууме» в сочетании с анализатором АВ-1 образуют высокоточный измерительный комплекс, с помощью которого можно отрабатывать технологию производства и проводить аттестацию ГСО для калибровки экспресс-методов анализа: спектрального и плавления в потоке газа носителя.

Новый эталон можно использовать как для абсолютной калибровки масс-спектрометров и течеискателей.

Равномерность и стабильность во времени величины потока позволяют говорить о том, что предлагаемый эталон обладает новым качеством по сравнению со стандартными образцами содержания – он является эталоном потока водорода. Дело в том, что при экстракции водорода из стандартного образца скорость потока водорода все время меняется и можно судить только об общем количестве водорода в образце. Поэтому при калибровке по ГСО интерпретация экстракционных кривых возможна только после их интегрирования по времени. Между тем, как хорошо видно на примерах рис.1., – все кривые имеют структуру, которая может быть описана. Предлагаемое в [2] описание позволяет определять помимо количества водорода его энергии связи в металле, и изучить структуру материала образца [2].

Выводы

1. Создан и испытан эталон потока водорода в вакуум. Временная стабильность величины потока водорода составляет 1%. Это примерно в 10 раз меньше заявленного допускаемого разброса значений содержания водорода в большинстве ГСО. Это позволяет существенно поднять точность и надежность анализов содержания водорода в твердой пробе и использовать «Меру молекулярного потока водорода в вакууме» для метрологической аттестации ГСО содержания водорода.

2. Новый эталон позволяет проводить измерения с любым сплавом, что обеспечивает единство средств измерения.

3. Конструкция эталона позволяет использовать его для абсолютной калибровки масс-спектрометров и течеискателей, с точностью большей, чем известные эталоны.

4. Стабильность величины потока водорода из эталона позволяет использовать его как эталон величины потока водорода для получения дополнительной информации, в частности, - для измерения энергии связи растворенного водорода и структуры материала.

5. Варьируя время истечения водорода из эталона в калиброванный объем, можно получить в объеме газ с давлением, которое легко вычислить по величине потока, величине объема и времени истечения газа в объем. Такой способ позволяет с погрешностью не хуже 6,2% производить абсолютную калибровку измерителей вакуума в диапазоне давлений от 10^{-3} Па до 10^{-1} Па, где многие измерители (термопарные, ионизационные, магнитные манометрические преобразователи) имеют значительно большую абсолютную погрешность.

6. Сочетание эталона с анализатором водорода АВ-1 позволяет получить универсальный высокоточный измерительный комплекс для определения содержания водорода в твердой пробе практически любого состава.

Литература

1. ГОСТ 21132.1-98 АЛЮМИНИЙ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.
2. А.М.Полянский, В.А.Полянский, Д.Б.Попов-Дюмин, Применение метода высокотемпературной вакуум-экстракции водорода из металлических образцов для определения плотности дефектов структуры и энергии связи водорода в металлах // ISJAEE №01 2005 с.42-46.