

АКТИВНЕ І ПАСИВНЕ ПІДГОТУВАННЯ АНАЛІТИЧНИХ ЗРАЗКІВ МЕТАЛІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ В НИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ОКСИГЕНУ, НІТРОГЕНУ, ГІДРОГЕНУ

О.М. Калинюк, Р.В. Козін, М.М. Калинюк, А.М. Кібкало, О.Л. Пузрін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: kozinrv@gmail.com

Наведено огляд літератури з відбирання проб та обладнання (інструменти, пристрої). Розглянуто процеси визначення кількості домішок в металах: оксигену, нітрогену, гідрогену. Систематизовано способи підготування аналітичних зразків: пасивного, активного. Наведені і обговорені найбільш показові способи підготування аналітичних зразків (лабораторія газів у металах Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України). Бібліогр. 20, табл. 5.

Ключові слова: проба, зразок, активне і пасивне підготування, оксисен, нітроген, гідроген

Вступ. Основні технологічні і експлуатаційні характеристики металів і сплавів дуже часто визначаються вмістом у них газоутворюючих домішок (ГУД). До них традиційно відносять оксиген, нітроген, гідроген, карбон, сірку. Зазвичай кількості цих домішок обмежують трьома елементами — оксигеном, нітрогеном, гідрогеном [1–3].

Ці елементи можуть існувати в твердому металі у наступних формах [1, 2]:

- розчиненими в металевій матриці;
- заблокованими в недосконалостях кристалічної ґратки;
- у зв'язаному стані (оксиди, нітриди, гідриди, оксикарбонітриди тощо);
- оклюдованими в порожнинах різних розмірів у вигляді газових включень.

Оксиген і нітроген входять до складу неметалевих включень у формі простих або складних з'єднань: оксиди, нітриди, силікати, оксикарбонітриди, алюмінати та ін., розподіл яких у металевій матриці нерівномірний [1–4].

Наявність гідрогену в розплавлених металах пояснюється реакціями, які протікають при плавленні чи зварюванні між розплавленою металеву ванною та вологою з атмосфери (шлаку, флюсу, шихти) [1–3, 5, 6].

Гідроген займає у ряді ГУД особливе місце. Це пов'язано з великою кількістю можливих джерел надходження його в метал і відмінностями форм існування гідрогену в твердому металі (протон, атом, молекула, гідрид). Невеликі концентрації гідрогену в металах і сплавах можуть призводити до неоправданих дефектів (флокени в вуглецевих сталях, пористість в алюмінієвих та мідних сплавах, зниження пластичності титанових сплавів [1–3, 7, 8].

У роботах [1–3, 5, 6, 9–15] визначено, що таке пробовідбирання і наведені різні методи та інструменти (пристрої) для відбирання проб металів.

Пристрої для відбирання проб з розплавленого металу розробляють таким чином, щоб уникнути чи хоча б максимально зменшити ліквідацію оксигену, нітрогену, гідрогену.

При відбиранні проб для визначення вмістів оксигену і нітрогену треба враховувати, що неметалеві включення в металі розподіляються нерівномірно.

Тому відбирання представницької проби від твердого металу для визначення концентрацій оксигену та нітрогену дуже відповідальна операція. Таку пробу відбирають у процесі оброблення металу (плавлення, кування, прокатування, зварювання й інше) [1–3, 9–11].

Для визначення ГУД існує цілий набір методів відбирання проб з розплавленого металу, які зафіксовані у величезній кількості всіляких нормативних документів (стандарти галузеві, місцеві, державні, міждержавні, міжнародні) та які застосовують у залежності від виду металу і технології його оброблення [1–6, 9–11].

Ці проби повинні відповідати таким критеріям [1, 2, 4]:

- бути повністю в розплавленому стані;
- бути однорідними;
- бути представницькими для всього об'єму металеві ванни;
- не мати в собі включень, порожнин і тріщин у твердому стані;
- мати форму та розміри, які дозволяють швидко робити з них аналітичні зразки.

Форми, розміри та методи аналізу відібраних проб наступні [1, 2, 4, 9–11]:

- диск (діаметр 30...40 мм) — методи спектрального аналізування, мокрої хімії, спалення (визначення вмістів сірки та карбону в металах);

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>,

А.М. Кібкало — <https://orcid.org/0009-0007-8657-8389>, О.Л. Пузрін — <https://orcid.org/0000-0003-0625-2113>

олівець (діаметр 3...6 мм) — методи визначення вмістів кисню, нітрогену, гідрогену в металах, спалення, колориметрії, мокрої хімії;

брусочок — проба вирубється з металу товщиною приблизно 4 мм, діаметром 3...5 мм і може бути застосована як альтернатива олівцю;

циліндр (діаметр ~ 30 мм) — методи термічних досліджень, мокрої хімії, виготовлення стандартів.

Велика швидкість дифузії гідрогену в розплавленому і твердому металі вимагає дотримання застережних заходів при відбиранні, зберіганні проб та виготовленні з них аналітичних зразків. При відбиранні проби з розплавленого металу на вміст гідрогену розрізняють два методи [1, 2, 4–6, 9]:

відкритий з різким охолодженням (загартування) [1, 2, 4–6];

газозбірний [1, 2, 4].

Відкритий метод — це швидке загартування проби (зазвичай у воді) та наступне зберігання її у хладоагентах (сухий лід, зріджений нітроген), щоб запобігти втратам гідрогену або скоротити їх: занурювання скляних або керамічних ємностей у рідкий метал, спеціальний пістолет з вакуумованими скляними трубками, заливання спеціальними ложками в масивний мідний кристалізатор, засмоктування вакуумованими скляними піпетками.

При цьому неминуче виникають систематичні помилки: втрати гідрогену в результаті видалення при кристалізації та охолодженні проби або при повному чи частковому руйнуванні ємності, в яку засмоктують розплавлений метал; поглинання гідрогену за рахунок розкладання вологи з повітря або води, яку використовують для загартування.

При відкритому відбиранні проби можуть бути одержані результати, що добре відтворюються, але неможливо забезпечити достатню надійність результатів та контроль за ними.

При наступному обробленні проби (відтаування, зачищення, видалення окислених поверхонь, виготовлення аналітичних зразків) виникають подальші втрати або поглинання гідрогену.

Газозбірний метод. Тут є можливість значно або повністю уникнути систематичних помилок: реєструється гідроген, що виділяється в газову фазу під час кристалізації та охолодженні проби; уникається поглинання гідрогену металом з охолоджувального середовища чи вологи повітря; не потрібне попереднє підготування проби (зачищення поверхні зразка).

При відбиранні проби для визначення вмісту гідрогену треба розраховувати на втрати цього елемента із-за виняткової його рухливості за високих (для деяких металів) і за кімнатних температур та його виділенні при кристалізації і охолодженні металу. З іншого боку, вже під час відбирання проби, а також при виготовленні аналітичних зразків існує можли-

вість забруднення сполуками, що вміщують гідроген. Ці сполуки під час аналізування розкладаються та є чинниками спотворених результатів.

За визначення кількості домішок O, N, H у металах ми маємо справу з трьома стадіями технологічного процесу під назвою «Визначення концентрацій кисню, нітрогену, гідрогену в металах», які по різному впливають на правильність і точність результатів: відбирання проби; виготовлення з проби аналітичного зразка; визначення концентрацій O, N, H у цьому зразку.

Правильність третьої стадії (відхилення результату аналізу від справжнього вмісту) встановлюють шляхом порівняння з еталонами з відомими концентраціями O, N, H. При відбиранні проби та виготовленні з неї аналітичного зразка такі можливості відсутні. Тут потрібне надійне виключення усіх можливих систематичних помилок. Головним чином двох — забруднення проби і втрата частини газових домішок (O, N, H) у процесі відбирання проби та виготовлення з неї аналітичного зразка.

При відбиранні проб металу зварного з'єднання для визначення в них вмісту гідрогену (кисню, нітрогену) використовують [4–7, 10]: складну пробу, яка дозволяє зробити з неї зразок необхідних розмірів; зливання ванни у масивний мідний кристалізатор; заморожування металу у вигляді краплин швидким загартуванням; використання олівцевої проби (відбирання проби в кварцову трубку).

Визначення вмісту гідрогену в таких пробах проводять в евдиометрах за кімнатних температур або приблизно до 100 °C (дифузійно-рухливий гідроген) та методами екстракції за температур приблизно 1000...1500 °C у вакуумі або в потоці газів Ar, N₂, O₂ [1, 5–7, 10, 16].

Спеціальні пробовідбірники використовують для захоплення дифузійно-рухливого гідрогену, який виділяється при кристалізації та охолодженні металу. Гідроген, що виділився, уноситься газоподібним нітрогеном (повітрям) у замкнену вимірювальну систему, в яку включено детектор з теплопровідності. Залишковий гідроген вимірюють разом з пробовідбірником методом гарячої екстракції (~ 1000...1500 °C) [1–3]. Проблеми таких приладів — калібрування.

Методи визначення вмісту гідрогену в металах [1, 2–10] це: визначення за кімнатної температури або приблизно до 100 °C (дифузійно-рухливий гідроген). Швидкість видалення гідрогену контролюється дифузійним процесом і лімітується температурою та структурою металу [1, 4–6]; екстракція гідрогену зі зразка нагріванням за температур приблизно 1000...1500 °C у потоці інертного газу або у вакуумі [1, 7, 9]; екстракція гідрогену зі зразка, який розчиняють у ванні з розплавленого металу (Ni, Sn, Pt, Cu) за температури 1500...1800 °C у

потоці інертного газу або у вакуумі [1, 2, 6]; спалювання зразка в потоці кисню з вимірюванням вмісту H_2O (кисню) детектором з поглинанням інфрачервоного випромінювання [16].

Очищення поверхні зразка перед аналізуванням дозволяє звести до мінімуму вплив газів та інших з'єднань, сорбованих цією поверхнею, на результати визначення кисню, нітрогену, гідрогену в об'ємі металу [1, 2, 9–11].

Способи очищення поверхні аналітичного зразка [1, 2, 4–15] наступні: механічне зачищення, хімічне травлення, механічне полірування, електрополірування, промивання в чистих органічних розчинниках (спирти, ефіри та ін.), відновлення поверхні гідрогеном, карбоном або карбоновміщуючим газом (наприклад метаном), нагрівання у вакуумі чи в потоці газу-носія.

У роботі [17] було запропоновано новий метод плавлення аналітичних зразків — метод левітації у високочастотному електромагнітному полі. Зважений в електромагнітному полі аналітичний зразок можна не тільки очистити від поверхневих забруднень, а й управляти процесом їхнього видалення з металу легуванням розплаву.

У лабораторії газів у металах Інституту електрозварювання НАН України (ІЕЗ), яку було засновано в кінці 50-х років XX століття, зразки з відібраних проб готували механічним зачищенням, шліфуванням, поліруванням (механічним та електро). Для аналізування ГУД використовували методи високотемпературної екстракції або спалення в потоці газу-носія (гелій, аргон, нітроген, кисень) [1–3]. Після того, як аналітичний зразок завантажували у шлюз печі приладу ніхто вже не мав можливості впливати на результати визначення вмістів кисню, нітрогену, гідрогену. Таке підготування аналітичних зразків було в усіх лабораторіях світу. Наприклад, у роботах [1, 4, 8, 11, 12] аналітичні зразки з високореакційних і тугоплавких металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) готували механічним обробленням у вигляді зразків масою 0,1...0,3 г і не використовували зразки у вигляді стружки або порошку. Стандартні методики відбирання порошкових проб та підготування з них аналітичних зразків подано в роботі [15].

У кінці 80-х років XX століття з'явилися аналізатори з програмуванням температури (нагрівання/охолодження) графітового тигля й часу такого оброблення. Ці прилади мають суттєвий розвиток за останні 10–20 років (удосконалення інфрачервоних чарунок, детекторів з теплопровідності, комп'ютерних систем оброблення результатів, підвищення метрологічних характеристик аналізаторів) [1, 2, 4].

Ціль цієї роботи — систематизувати способи підготування аналітичних зразків металів для

визначення в них вмістів кисню, нітрогену, гідрогену; навести найбільше показові приклади використання способів підготування аналітичних зразків з більш ніж 60-річної роботи лабораторії газів у металах ІЕЗ НАН України.

Результати досліджень. В лабораторії газів у металах ІЕЗ ім. Є.О. Патона було проведено багато досліджень з використанням різних способів підготування аналітичних зразків. Найбільш показові результати робіт представлено в табл. 1–5. Ці роботи об'єднує використання методу відновлювального плавлення аналітичних зразків у графітовому тиглі в потоці газу-носія (гелій, нітроген, аргон) або спалювання в потоці кисню для визначення вмістів домішок кисню, нітрогену, гідрогену в металах з використанням детекторів з теплопровідності та поглинання інфрачервоного випромінювання. Всі експерименти було проведено на приладах RO 16, RO 316 (кисень), TN 114 (нітроген), TC 436 (кисень, нітроген), RH 2, RH 3, RH 402, CHN 600 (гідроген) фірми LECO.

Приклади грубого порушення правил підготування аналітичних зразків, відібраних з титанових труб, наведені у табл. 1, 5 (1 п.). Це травлення зразків у кислотах замість механічного оброблення [8, 11]. Якщо для визначення вмістів кисню і нітрогену в титані таке підготування ще якось можна прийняти, то для гідрогену — ні, а якісний метал із-за помилок аналітиків може бути забраковано. Ця робота була проведена в ІЕЗ та на двох заводах у Нікополі.

У табл. 2, 5 (2 п.) наведені результати визначення вмістів кисню і нітрогену в молібденових сплавах з використанням різних способів підготування аналітичних зразків, що були розроблені. Технологи (виробники металу, зварювальники та ін.) разом з аналітиками можуть вирішити, який варіант підготування зразків молібденових сплавів для них кращий [12].

Розробляючи стандартний зразок шарикопідшипникової сталі типу ШХ15 на вміст кисню і нітрогену, порівняли три способи підготування аналітичних зразків (загальний, фракційний, sample preparation). Показано, що найкращі результати були одержані з використанням метода Sample preparation (табл. 3, 5 (3 п+а) [13].

У табл. 5 (4 п+а) наведено методики підготування аналітичних зразків мідних сплавів для визначення вмістів кисню і гідрогену з урахуванням впливу матеріалів, з яких зроблені тиглі (графітові та кварцові), на результати. Були визначені механізми видалення гідрогену й кисню з мідних сплавів у вигляді H_2O , H_2 , CO_2 та показано, що їх вміст в мідних сплавах треба визначати з використанням тільки графітових тиглів.

В процесі досліджень розроблено спосіб попереднього нагрівання аналітичних зразків нікеле-

Таблиця 1. Визначення вмісту кисню, нітрогену, гідрогену в стандартних зразках титанового сплаву ЕНОВА, мас. %, $\times 10^{-4}$

Елемент	ЕНОВА 58 підприємств, 35 країн, 250*	ІЕЗ, Київ, Україна, ТС 436, RH 402, 10*	OSCAR, Нікополь, Україна, ONH 836, 5*	ВСМПО АВІСМА, Нікополь, Україна, ТСН 600, 5*
Оксиген	927 ± 43	929 ± 35 ¹	923 ± 39 ¹	931 ± 41 ¹
		935 ± 37 ²	943 ± 28 ²	947 ± 45 ²
Нітроген	66 ± 18	64 ± 10 ¹	69 ± 15 ¹	65 ± 12 ¹
		68 ± 17 ²	75 ± 21 ²	76 ± 21 ²
Гідроген	59 ± 7	58 ± 6 ¹	64 ± 7 ¹	65 ± 5 ¹
		98 ± 7 ²	95 ± 8 ²	107 ± 9 ²
Примітки. *Кількість паралельних визначень; підготування аналітичного зразка: 1 — фрезерний станок, без емульсії, мала подача, механічна зачистка, не травили; 2 — фрезерний станок, без емульсії, мала подача, без механічної зачистки, травили.				

вих сплавів у графітовому тиглі з очищенням їхніх поверхонь від забруднень графітовим порошком. Замовник цієї роботи наполягав, щоб в сплавах типу ЖС26-ВИ та ЖС32-ВИ [21] концентрації кисню та нітрогену були не вище 0,0005 мас. % кожного елемента (табл. 4, 5 (5 п+а)). Будь-які інші способи підготування аналітичних зразків дали завищені результати.

Багатошарові гібридні титанові сплави створюють на основі гідриду титану. Але існує проблема захисту цих сплавів від надмірної кількості кисню і нітрогену, які погіршують механічні властивості матеріалів. Основні чинники, які впливають на вміст домішок О, N у титані і гідриді титану, це адсорбовані газоподібні кисень та нітроген, волога, дегідрогенізація, підготування вакуумних камер та атмосфери в них. Були розглянуті можливі способи зменшення концентрацій О, N у початкових матеріалах (гідрид титану та титан) при створенні багатошарових титанових сплавів (табл. 5 (6, 7 п+а)) [18].

Попереднє підготування аналітичних зразків кремнію та германію для роздільного визначення вмісту кисню й нітрогену на поверхні та в матриці (розчинені та зв’язані в оксиди Si і Ge) дозволило створити експресні методики для ана-

Таблиця 2. Аналізування молибденових сплавів на вміст кисню і нітрогену, мас. %, $\times 10^{-4}$ [12]

Метал		Кисень*	Нітроген*
Сплав Мо–3 % Ti		90 ± 3	14 ± 2
Молибден		113 ± 9	26 ± 2
Молибден після ЕПП	1	23 ± 9	22 ± 10
	2	19 ± 6	17 ± 5
	3	14 ± 5	15 ± 4
	4	13 ± 4	15 ± 3
Молибденовий сплав ЦМ-10	1	54 ± 13	25 ± 9
	2	41 ± 10	21 ± 8
	3	28 ± 8	20 ± 6
	4	25 ± 5	20 ± 3
Молибденовий сплав ЦМ-6	1	322 ± 40	29 ± 12
	2	237 ± 25	15 ± 7
	3	230 ± 30	11 ± 6
	4	220 ± 7	10 ± 5
Примітки. *Середнє з 3...4 паралельних визначень; 1 — без механічного зачищення; 2 — хімічне травлення; 3 — механічне зачищення; 4 — електрополірування.			

лізування цих матеріалів (табл. 5 (8, 9 п+а)). Час від відбирання проби та створення аналітичного зразка до результату аналізування не більше 10 хв.

Поверхня будь-якого алюмінієвого сплаву захищена плівкою оксиду Al, але ця плівка гідратована. Вона включає в себе дві молекули H₂O на одну молекулу Al₂O₃ [1, 2], тому всі спеціалісти, що займаються технологіями плавлення, зварювання та ін. повинні враховувати це. За рахунок попереднього підготування аналітичних зразків (дріт, пластина, катанка та ін.) були розділені концентрації поверхневого та об’ємного гідрогену в алюмінієвих сплавах різного призначення (табл. 5 (10, 11 п+а)). Це дало можливість керувати процесами оброблення алюмінієвих сплавів.

Кисень і нітроген завжди присутні у порошках металів і сплавів. Їхні концентрації можуть змінюватись у широких межах і залежать від багатьох факторів (хімічна спорідненість матеріалу до

Таблиця 3. Аналізування сталі ШХ15 на вміст кисню і нітрогену, мас. %, $\times 10^{-4}$ [13]

Метод аналізу	Кисень*		Нітроген*	
	Шліфований зразок	Полірований зразок	Шліфований зразок	Полірований зразок
Загальний	15,4 ± 5,3	11,0 ± 3,1	68,2 ± 5,1	66,7 ± 3,9
Фракційний	10,6 ± 5,1	9,7 ± 1,9	66,7 ± 4,7	64,0 ± 4,3
Метод Sample preparation	9,2 ± 2,1	8,3 ± 2,0	64,6 ± 4,2	63,8 ± 3,1
Примітка. *Середнє з 3...4 паралельних визначень.				

Таблиця 4. Аналізування сплавів на основі нікелю на вміст оксигену і нітрогену, мас. %, $\times 10^{-4}$

Сплав	Зразок	Оксиген			Нітроген		
		Загальний	Поверхневий	Об'ємний	Загальний	Поверхневий	Об'ємний
ЖС26-ВИ [21]	1	5,0	1,0	4,0	0,9	—	0,9
		5,4	—»—	4,4	1,8	—	1,8
	2	29,3	25,4	3,9	3,1	1,3	—»—
		14,4	10,3	4,1	1,0	—	1,0
ЖС32-ВИ [21]	1	6,0	1,0	5,0	2,0	—	2,0
		6,5	1,3	5,2	1,0	—	1,0
	2	64,9	59,7	3,2	—»—	—	—»—
		35,5	30,8	4,7	2,0	—	2,0

Примітка. 1 — зачищений до аналізування; 2 — не зачищений.

оксигену та нітрогену, величини питомої поверхні порошку, гранулометричний склад, технології одержання, способи зберігання порошку та ін.) [1, 2]. Кількість газів, що вміщується на поверхні порошкового зразка, може бути значно більша, ніж в об'ємі порошку [1, 2, 19, 20]. За рахунок попереднього нагрівання аналітичних зразків (залізнi, латунні, сталеві, титанові та ін. порошки) були розділені домішки оксигену і нітрогену, адсорбовані (фізично та хемосорбовані) й розчинені в матриці порошку (табл. 5 (12 п+а) [19].

Враховуючи наведене вище, запропонована така систематизація способів підготування аналітичних зразків металів:

пасивне підготування аналітичних зразків металів для визначення в них концентрацій оксигену, нітрогену, гідрогену — це комплекс дій зі зразками до їхнього завантаження в шлюзовий пристрій печі аналізатора (механічні зачищення, шліфування та полірування, хімічне травлення, електрополірування, промивання в органічних розчинниках та ін.).

Після завантаження в шлюз печі аналізатора вже немає ніякої можливості впливати на зменшення вмісту оксигену, нітрогену, гідрогену на поверхні аналітичного зразка. Якість пасивного підготування аналітичних зразків металів залежить від їхнього хімічного складу, фізичного вигляду (моноліт, пластина, фольга, дріт, порошок та ін.), наявності приладів, пристроїв та реагентів для оброблення металів, кваліфікації спеціалістів у галузі аналізування вмістів оксигену, нітрогену, гідрогену у металах;

активне підготування аналітичних зразків металів для визначення в них концентрацій оксигену, нітрогену, гідрогену — це комплекс дій зі зразками, коли вони знаходяться в графітовому тиглі. З появою сучасних аналізаторів (кінець ХХ—початок ХХІ століття) стало можливим програмувати нагрівання (охолодження) графітового тигля (температура і час) [1–3]. Це дозволяє кількісно визна-

чити концентрації оксигену, нітрогену, гідрогену на поверхні та в об'ємі зразка. Температуру та час активного підготування визначають експериментально з урахуванням: вивчення літератури зі взаємодії металу, що аналізується, з оксигеном, нітрогеном, гідрогеном; наявності сучасних аналізаторів; високої кваліфікації спеціалістів; можливості застосування графітового порошку або інших відновлювачів для очищення поверхні зразка.

Особливо це важливо при визначенні концентрацій оксигену, нітрогену, гідрогену у металах з низьким вмістом цих елементів або в порошках.

Варіанти активного підготування аналітичних зразків наступні:

попереднє підготування зразка (Method Sample Preparation). Домішки з'єднань різних елементів з оксигеном, нітрогеном, гідрогеном, адсорбовані поверхнею зразка, видаляються без фіксації їхньої кількості. Слід зауважити, що повністю видаляються фізично адсорбовані гази та частково хемосорбовані [1, 2, 19]. Визначається вмісти ГУД тільки в об'ємі металу;

попереднє підготування зразка (нагрівання чи охолодження з фіксацією часу такого оброблення) з вимірюванням кількості газів, що виділяються з об'єму металу та з поверхні.

У цих варіантах можливе застосування графітового порошку в якості відновлювача оксидів, нітридів та інших з'єднань на поверхнях зразка, у склад яких входять оксиген і нітроген.

Метод фракційного аналізування (МФА). Сучасні аналізатори концентрацій ГУД у металах мають функції фракційного розділення хімічних з'єднань оксигену і нітрогену з різними елементами за монотонного нагрівання насиченого вуглицем розплавленого аналітичного зразка. МФА дає можливість кількісно визначати оксиген і нітроген у металевій матриці та на поверхні зразка. У цьому методі необхідно мати програми розшифру-

Таблиця 5. Активне і пасивне підготування аналітичних зразків металів для визначення вмісту кисню, нітрогену, гідрогену

Зразок	Підготування аналітичного зразка	Джерело
1 п	Підготування зразків титанових сплавів до аналізування.	Табл. 1
2 п	Підготування зразків молібдену до аналізування.	[12] і табл. 2
3 п+а	Підготування зразків сталей типу ШХ15 до аналізування. Попереднє нагрівання аналітичних зразків сталей типу ШХ15 у тиглі та режим аналізування «Sample preparation».	[13] і табл. 3
4 п+а	Підготування зразків мідних сплавів до аналізування. Вплив матеріалу тигля на результати аналізування.	Метрологія та прилади, 2015, 6 , 63–69*
5 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків нікелевих сплавів у тиглі для видалення поверхневих домішок.	Табл. 4
6 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків гідриду титану в тиглі: видалення газової фази; видалення адсорбованої фази та дегідрогенізація.	[18]
7 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків гідридів у тиглі для видалення адсорбованої вологи.	Метрологія та прилади, 2016, 3 , 62–70*
8 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків кремнію в тиглі для видалення поверхневих домішок.	Метрологія та прилади, 2013, 6 , 58–66*
9 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків германію в тиглі для видалення поверхневих домішок.	Метрологія та прилади, 2018, 5 , 61–66*
10 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків алюмінію в тиглі для видалення поверхневих домішок.	Метрологія та прилади, 2015, 3 , 63–70*
11 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків алюмінію в тиглі для визначення поверхневого та об'ємного гідрогену.	Метрологія та прилади, 2014, 6 , 62–69*
12 п+а	Попереднє нагрівання аналітичних зразків металевих порошків у тиглі для видалення адсорбованих кисню, нітрогену, гідрогену.	[19]
<i>Примітки.</i> п — пасивне підготування аналітичного зразка; а — активне підготування аналітичного зразка. *Роботи Калинюка М.М. та його колег (ІЕЗ).		

вання (оброблення) кривих виділення кисню і нітрогену для кожного металу, сплаву чи окремої групи металів. Цей метод важливий для порошкової металургії, де основним фактором якості є чистота початкового порошку від ГУД. Метод МФА дуже дорогий, потребує коштів та високої кваліфікації, а головне, правильно поставленої задачі.

Майже завжди активному підготуванню аналітичного зразка передуює пасивне.

Для кращого розуміння запропонованих методик підготування аналітичних зразків металів (пасивного й активного) при визначенні в них вмісту кисню, нітрогену, гідрогену у табл. 5 (права колонка) вказані джерела, в яких ці методики детально розписані.

Висновки

1. Систематизовано методики підготування (пасивне і активне) аналітичних зразків металів для визначення в них вмісту кисню, нітрогену, гідрогену.

2. Наведено приклади методик підготування аналітичних зразків металів, розроблених у лабораторії газів у металах Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.

Список літератури

1. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суrowой Ю.Н. (1976) *Определение газов в металлах*. Москва, Наука.
2. Lewis L.L., Holt B.D. (1974) Determination of gaseous elements in metals chemical analysis. Wiley. Melnik L.M. (Ed.)
3. Григорович К.В. (2007) Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах. Заводская лаборатория. *Диагностика материалов*, **73(1)**, 23–34.
4. Эвелин Ф., Андре В., Бенш Х. и др. (1981) *Анализ металлов. Пробоотбор*. Москва, Металлургия.
5. Григоренко Г.М. (1965) Отбор проб и анализ водорода в сварных швах на сталях. *Автоматическая сварка*, **10**, 72–78.
6. Калинюк Н.Н. (1978) Определение водорода в сталях и шлаках во время электрошлакового переплава. *Заводская лаборатория*, **6**, 644–647.
7. ASTM E 1806–18: *Standard practice for sampling steel and iron for determination of chemical composition*.
8. ASTM E1447–09: *Standard test method for determination of hydrogen in titanium and titanium alloys by inert gas fusion thermal conductivity/infrared detector*.
9. ДСТУ 8920:2019: *Сталі та сплави*. Методи визначення газів.
10. ДСТУ 8922:2019: *Сталь, чавун та сплави*. Відбирання та готування проб для визначення хімічного складу.
11. ASTM E1409–08: *Determination of oxygen and nitrogen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion*.

12. Калинюк Н.Н., Коваленко Р.И., Нероденко М.М. и др. (1980) *Определение содержания кислорода и водорода в сплавах на основе молибдена. Актуальные проблемы сварки цветных металлов*. Киев, Наукова думка, сс. 431–435.
13. Устименко В.М., Калинюк М.М. (2008) Розроблення стандартного зразка вмісту кисню та азоту в сталі. *Інформ. бюлетень Міністерства України з стандартизації, метрології та управління якістю*, 17(3), 48–52.
14. Jungreithmeier A., Viertauer A., Presslinger H., Antlinger K. (1993) Die Sauerstoffbestimmung im Stahl als Mass für den Reinheitsgrad. *Sonderdruck aus Radex – Rundschau, Heft, 3–4*, 369–387.
15. ГОСТ 23148–98: Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб.
16. Калинюк М. (2016) Визначення вмісту водню в гідрідах перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів. *Метрологія та прилади*, 3, 62–70.
17. Калинюк Н.Н., Лакомский В.И., Кунин Л.Л., Романенко К.К. (1970) Способ определения газов в металлах и неметаллических материалах. А.с. № 456200.
18. Калинюк О.М., Козін Р.В., Калинюк М.М., Пузрін О.Л. (2023) Проблеми виготовлення гідриду титану та визначення в ньому концентрацій гідрогену та домішок кисню, нітрогену, карбону. *Сучасна електрометалургія*, 2, 46–56. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.02.07>
19. Калинюк М., Ісакова С., Пузріна Л. (2019) Аналізування металевих порошків на вміст домішок кисню, азоту, водню. *Метрологія та прилади*, 5, 62–69.
20. Ивасишин О.М., Марковский П.Е., Саввакин Д.Г. и др. (2018) Микроструктура и свойства многослойных материалов на основе сплава Ti–6Al–4V, полученных по порошковой технологии. *Международ. конф. «Титан 2018. Производство и применение в Украине» (11–13 июня 2018, Киев, Украина)*, 57–61.
6. Kalinyuk, N.N. (1978) Determination of hydrogen in steels and slags during electroslog remelting. *Zavod. Laboratoriya*, 6, 644–647 [in Russian].
7. ASTM E 1806–18: *Standard practice for sampling steel and iron for determination of chemical composition*.
8. ASTM E1447-09: *Standard test method for determination of hydrogen in titanium and titanium alloys by inert gas fusion thermal conductivity/infrared detector*.
9. DSTU 8920:2019: *Steels and alloys. Methods of determination of gases* [in Ukrainian].
10. DSTU 8922:2019: *Steel, cast iron and alloys. Sampling and sample preparation for determination of chemical composition* [in Ukrainian].
11. ASTM E1409–08: *Determination of oxygen and nitrogen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion*.
12. Kalinyuk, N.N., Kovalenko, R.I., Nerodenko, M.M. et al. (1980) *Determination of oxygen and hydrogen content in alloys based on molybdenum. Actual problems of welding of nonferrous metals*. Kyiv, Naukova Dumka, 431–435 [in Russian].
13. Ustymenko, V.M., Kalinyuk, M.M. (2008) Development of standard sample of oxygen and nitrogen content in steel. *Inform. bulletin of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine on standardization, metrology and quality management*, 17(3), 48–52 [in Ukrainian].
14. Jungreithmeier, A., Viertauer, A., Presslinger, H., Antlinger, K. (1993) Die Sauerstoffbestimmung im Stahl als Mass fuer den Reinheitsgrad. *Sonderdruck aus Radex – Rundschau, Heft, 3–4*, 369–387.
15. GOST 23148–98: *Powder for powder metallurgy. Sampling* [in Russian].
16. Kalynyuk, M. (2016) Determination of hydrogen content in hydrides of transition metals of 4A and 5A groups of periodic table. *Metrologiya ta Prylady*, 3, 62–70 [in Ukrainian].
17. Kalinyuk, N.N., Lakomsky, V.I., Kunin, L.L., Romanenko, K.K. (1970) *Method of determination of gases in metals and nonmetallic materials*. Author's cert. 456200 [in Russian].
18. Kalynyuk, O.M., Kozin, R.V., Kalynyuk, M.M., Puzrin, O.L. (2023) problems of producing titanium hydride and determination of the concentrations of hydrogen and oxygen, nitrogen and carbon admixtures in it. *Suchasna Elektrometal.*, 2, 46–56 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.02.07>
19. Kalynyuk, M., Isakova, S., Puzrina, L. (2019) Analysis of metal powders on content of oxygen, nitrogen, hydrogen admixtures. *Metrologiya ta Prylady*, 5, 62–69 [in Ukrainian].
20. Ivashishin, O.M., Markovsky, P.E., Savvakina, D.G. et al. (2018) Microstructure and properties of multilayer materials on Ti–6Al–4V alloy base produced by powder metallurgy. In: *Proc. of Int. Conf. on Titanium 2018. Production and application in Ukraine (11–13 June 2018, Kyiv, Ukraine)*, 57–61.

References

ACTIVE AND PASSIVE PREPARATION OF ANALYTICAL SAMPLES OF METALS FOR DETERMINATION OF OXYGEN, NITROGEN AND HYDROGEN CONCENTRATIONS IN THEM

O.M. Kalinyuk, R.V. Kozin, M.M. Kalinyuk, A.M. Kibkalo, O.L. Puzrin
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: kozinrv@gmail.com

A review of publications on taking samples and equipment (tools, devices) for this purpose is given. The processes of determination of the amount of impurities in the metals: oxygen, nitrogen, and hydrogen, are considered. The methods of analytical sample preparation passive and active: are systematized. The most representative methods of analytical sample preparation are given and discussed (PWI Laboratory of Gases in Metals). 20 Ref., 5 Tabl.

Keywords: sample, specimen, active and passive preparation, oxygen, nitrogen, hydrogen

Надійшла до редакції 07.08.2023