

УДК 669.018.44:669.245

Ф.Н. Карачевцев¹, А.В. Алексеев¹, А.Ф. Летов¹, Р.М. Дворецков¹

ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497

Рассмотрены вопросы применения атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой методов анализа для контроля химического состава жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Установлены условия пробоподготовки проб ЖНС: смеси кислот, температуры и время растворения. Проведен выбор аналитических линий легирующих элементов и масс контролируемых примесей в никелевых сплавах. Разработаны методики измерений химического состава методами атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой анализа. Изготовлены и аттестованы комплекты стандартных образцов с вредными примесями (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) в диапазоне массовых долей от 0,0001 до 0,005% (по массе), редкоземельных элементов – от 0,0001 до 0,1% (по массе), а также прочих примесей (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) – от 0,0001 до 0,5% (по массе) для калибровки оптико-эмиссионных спектрометров, масс-спектрометров с лазерным пробоотбором или тлеющим разрядом.

Ключевые слова: плазменные методы анализа, жаропрочные никелевые сплавы, методики измерений, стандартные образцы.

F.N. Karachevtsev, A.V. Alekseev, A.F. Letov, R.M. Dvoretzskov

Plasma methods of nickel alloys elemental chemical composition analysis

The paper deals with the use of atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasma analysis techniques to control the chemical composition of heat-resistant nickel alloys. The conditions for the sample preparation of heat-resistant nickel alloys samples are determined: mixture of acid, temperature and dissolution time. Selection of analytical lines of alloying elements and impurities in the mass-controlled nickel alloys has been made. The methods of measurement of the chemical composition by atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasma analysis have been developed. Kits of reference samples with harmful impurities (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) in a range of mass fractions from 0,0001 to 0,005% wt. rare earth elements from 0,0001 to

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

0,1% wt. and other impurities (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) from 0,0001 to 0,5% wt. have been manufactured and certified to calibrate the optical emission spectrometers, mass spectrometers with laser sampling or glow discharge.

Keywords: *plasma analysis techniques, heat-resistant nickel alloys, measurement technique, certified reference materials.*

Введение

Благодаря развитию инструментальных методов анализа в последние годы широкое распространение и применение получили методы, использующие в качестве источника возбуждения индуктивно связанную плазму (рис. 1), которая образуется внутри разрядной камеры (горелки) при наложении высокочастотного переменного магнитного поля. К таким методам относятся атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия (ИСП-МС). В обоих методах проба в виде раствора подается в распылительную систему спектрометра, после чего в виде аэрозоля поступает в индуктивно связанную плазму, где происходят процессы атомизации, ионизации и возбуждения компонентов пробы. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии основан на измерении интенсивности линий эмиссии определяемых элементов. Принцип действия масс-спектрометров основан на определении положительно заряженных ионов, образовавшихся в процессе ионизации изотопов элементов в индуктивно связанной плазме. Масс-спектрометрия отличается высокой чувствительностью по сравнению с эмиссионным методом и применяется в основном для определения элементов примесей и следовых концентраций химических элементов в различных объектах. Атомно-эмиссионная спектрометрия удобна для определения содержания основных легирующих элементов в сплавах. В комплексе эти два метода дают возможность проводить элементный анализ сплавов с содержанием элементов в диапазоне от долей ppm до десятков % массовой доли. Однако достоверные результаты указанными методами можно получить только при наличии методик измерений, определяющих требования к условиям проведения измерений, средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам, порядку проведения измерений, обработке, оформлению и контролю качества результатов измерений.

В лаборатории «Спектральные, химико-аналитические исследования и эталонные образцы» ФГУП «ВИАМ» в 2009–2015 гг. выполнен большой объем работ [1–5] по разработке методик измерений элементного химического состава жаропрочных никелевых сплавов [6–8] методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

При разработке методик измерений массовой доли элементов в никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой первой и наиболее сложной задачей было проведение исследований по выбору оптимальных условий пробоподготовки для обеспечения полноты перевода анализируемых элементов в раствор и получения стабильных растворов никелевых сплавов. С этой целью проводились эксперименты по растворению стружки сплавов в различных минеральных кислотах.

Наиболее сложным элементом с точки зрения пробоподготовки и определения оказался кремний. Это связано со следующими химическими свойствами кремния:

- кремний образует при растворении с фтороводородной кислотой летучее соединение – фторид кремния;
- из концентрированных растворов в присутствии азотной и соляной кислот кремний выпадает в виде метакремниевой кислоты;
- кремний вымывается растворами фтороводородной кислоты из кварцевой, стеклянной посуды и узлов средств измерений.

Кремний в качестве примеси присутствует в жаропрочных никелевых сплавах и в качестве легирующего элемента содержится в некоторых припоях на никелевой основе. В связи с этим является весьма актуальной задача расширения диапазона определения кремния в никелевых сплавах методом ИСП-АЭС для разработанной в работах [1, 2] методики измерений от 0,001 до 8% (по массе).

С целью исключения потерь кремния растворение образцов никелевых сплавов проводили в системе микроволнового разложения Milestone ETHOS 1 во фторопластовых сосудах объемом 75 см³ с аварийным сбросом давления.

Определение кремния методом ИСП-АЭС выполняли на спектрометрах Varian 730 ES и Agilent 5100 с аксиальным обзором плазмы с системой ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка – Quartz Torch for Varian Axial; стеклянная распылительная камера – Twister Spray Chamber; стеклянный концентрический распылитель – SeaSpray Nebulizer 2mL/min. Для определения кремния в растворах фтороводородной кислоты использовали пластиковый распылитель PolyCon Nebulizer и фторопластовую распылительную камеру Tracey TFE. Кроме того, определение кремния методом ИСП-АЭС выполняли на спектрометре OPTIMA 8300 с аксиальным обзором плазмы с системой ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка – Quartz Torch

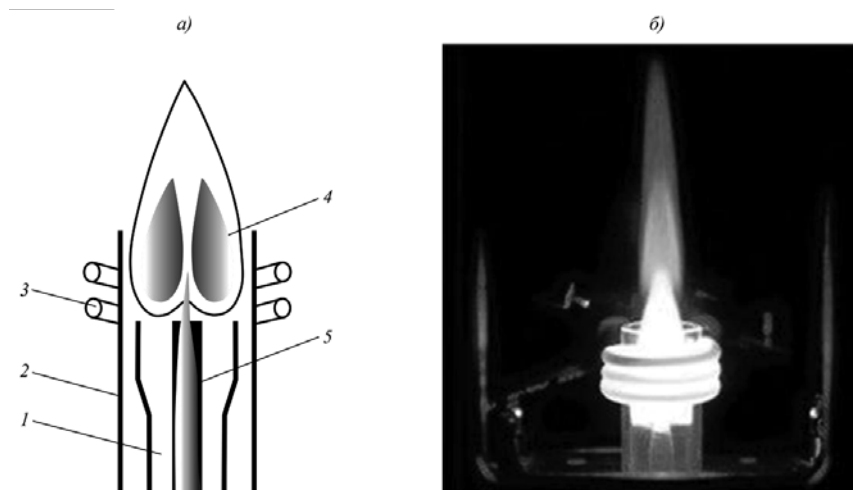


Рис. 1. Схема факела (а) и фотография (б) индуктивно связанной плазмы:
 1 – поток аргона; 2 – горелка; 3 – охлаждаемый индуктор;
 4 – плазма с температурой ~10000 К; 5 – аэрозоль анализируемой пробы

с корундовым инжектором; стеклянная распылительная камера – Cyclonic Spray Chamber; стеклянный концентрический распылитель – MEINHARD Nebulizer. Для определения кремния в растворах фтороводородной кислоты использовали поперечно-поточный распылитель (сапфир/рубин) с пластиковой камерой Скотта.

На основании проведенных экспериментов выбраны следующие условия микроволновой пробоподготовки никелевых сплавов и определения кремния методом АЭС-ИСП:

- при определении кремния в диапазоне от 0,001 до 3% (по массе) – масса навески 0,1 г; смесь для растворения: 10 см³ бидистиллированной воды, 3 см³ HCl, 1 см³ HNO₃;

- при определении кремния в диапазоне от 0,001 до 0,1% (по массе) при содержании хрома >15% (по массе) – масса навески 0,1 г; на первой стадии 10 см³ HCl; на второй – повторное растворение (нагрев→выдержка→охлаждение); на третьей – добавляли 2,5 см³ HNO₃;

- при определении кремния в диапазоне от 0,1 до 8,0% (по массе) при содержании хрома >15% (по массе) – масса навески 0,1 г; на первой стадии смесь кислот: 5 см³ бидистиллированной воды, 5 см³ HCl, 2 см³ HF; на второй – добавляли 1 см³ HNO₃;

- при определении кремния в диапазоне от 3,0 до 8,0% (по массе) при содержании хрома <15% (по массе) – масса навески 0,1 г; смесь для растворения: 10 см³ воды, 1 см³ HNO₃, 2 см³ HF;

– растворение при постепенном нагреве до температуры 170°C в течение 20 мин, время удержания 20 мин.

Для того чтобы избежать вымывания кремния фтороводородной кислотой из кварцевой, стеклянной посуды и узлов средства измерений, использовали пластиковый распылитель – PolyCon Nebulizer и фторопластовую распылительную камеру Tracey TFE. Наилучшие метрологические характеристики для данной методики измерений получены на спектрометре Agilent 5100 (рис. 2): предел определения 0,001% (по массе) – для растворов с фтороводородной кислотой, относительная погрешность не превышала 3% в диапазоне от 0,1 до 8% (по массе).



Рис. 2. Спектрометр Agilent 5100 (ИСП-АЭС)

Во ФГУП «ВИАМ» исследования химического состава никелевых сплавов на содержание вредных примесей методом ИСП-МС проводятся на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой XSeries II и iCAP Qc (рис. 3) производства фирмы Thermo Scientific (Германия), которые являются одними из лучших анализаторов элементного состава различных материалов.

Для вышеуказанного оборудования проведена разработка методик измерений массовой доли примесей в никелевых сплавах. На основании приведенных экспериментов с использованием стандартных образцов никелевых сплавов с аттестованными значениями массовой доли элементов выбраны условия микроволновой пробоподготовки для определения P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, Si, B, Ca, Mg, а также РЗЭ методом ИСП-МС.



Рис. 3. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc

Условия для определения Si, В, Са, Mg, а также РЗЭ следующие:

– смесь для растворения: 10 см³ бидистиллированной воды, 3 см³ HCl, 1 см³ HNO₃;

– при содержании хрома >15% (по массе) растворение необходимо проводить в две стадии: на первой стадии – в 5 см³ HCl, на второй – в 2,5 см³ HNO₃ и 5 см³ бидистиллированной воды;

– растворение при постепенном нагреве до температуры 170°C в течение 20 мин, время удержания 20 мин.

Условия для определения Р, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi:

– смесь для растворения представлена в таблице;

– растворение при постепенном нагреве до температуры 140°C в течение 15 мин, время удержания 20 мин.

Объемы кислот для растворения никелевых сплавов для определения

Р, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi

Содержание Cr	Содержание W+Nb+Ta+Hf+Mo+Si+Ti	Объем воды	Объем азотной кислоты	Объем фтороводородной кислоты
%(по массе)		см ³		
≤12	≤18	10	4	1
≥15, ≤18	≤12	10	4	1
≥15, ≤18	>12	5	4	4
>18	–	5	4	4
–	>18	5	4	4

Правильность разработанных методик проверяли с применением утвержденного типа государственных стандартных образцов (ГСО) состава сплавов на никелевой основе.

Для повышения точности результатов анализа использовали в качестве внутреннего стандарта линию индия $\lambda=410,176$ нм.

С целью уменьшения матричных влияний при построении градуировочных зависимостей выбран метод стандартных добавок. При этом использовали утвержденного типа ГСО состава растворов ионов элементов.

Проведен выбор основных и альтернативных аналитических линий и масс для определения элементов методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

На основании проведенных исследований разработаны проекты методик измерений массовой доли элементов в жаропрочных никелевых сплавах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Для расчета метрологических характеристик методик измерений массовой доли элементов в никелевых сплавах получены статистические данные определения массовой доли элементов в модельных растворах никелевых сплавов с различным содержанием легирующих элементов и примесей.

По процедуре, регламентированной ГОСТ Р ИСО 5725, рассчитаны метрологические характеристики: показатель точности ($\pm\delta$) – относительная погрешность, показатель повторяемости (σ_p), показатель воспроизводимости (σ_R), предел повторяемости (r).

Относительная погрешность определения элементов методом ИСП-АЭС не превысила 5% при значениях массовой доли элементов $>0,2\%$.

Относительная погрешность определения массовой доли Bi, Pb, Sn, Zn, Ag, Cu, Cd, Mn, Fe, As, Sb, P, Se, Te, Tl, Si, B, Ca, Mg, а также РЗЭ в диапазоне от 5 ppm до 0,5% (по массе) методом ИСП-МС не превысила 10%.

Все разработанные методики измерений прошли процедуру аттестации в аккредитованном на данный вид деятельности метрологическом институте – ФГУП «ВНИИОФИ» и внесены в Федеральный реестр методик измерений.

Приставка лазерного пробоотбора NWR 266 (рис. 4) к масс-спектрометру iCAP Qc позволяет проводить анализ твердых проб образцов. Этот способ пробоотбора осуществляется следующим образом: на поверхность образца оказывает воздействие сфокусированное излучение оптического квантового генератора (лазера), в результате чего происходит локальное взрывообразное разрушение материала пробы с образованием тонкодисперсного аэрозоля (твердые и жидкие частицы), а также газообразных продуктов. Продукты разрушения с потоком инертного газа гелия направляются в масс-спектрометр, где и происходит анализ элементного состава образца. Так реализуется способ ИСП-МС с непосредственным вводом пробы с помощью лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС).

Проведение анализа твердых материалов с применением лазерной абляции уменьшает время и упрощает процедуру анализа, градуировку

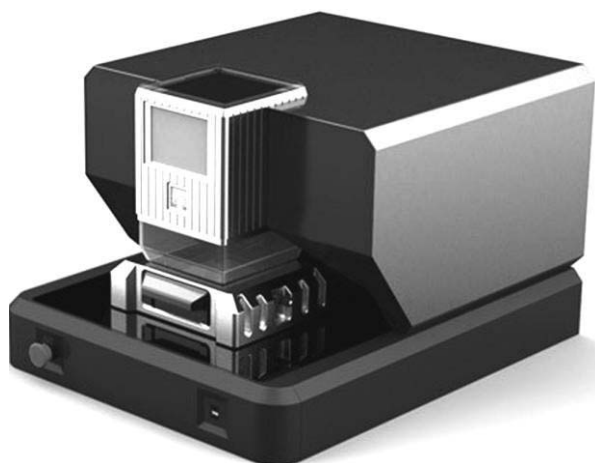


Рис. 4. Приставка лазерного пробоотбора NWR 266

аналитического оборудования с использованием данного метода пробоотбора возможно производить с помощью минимального количества твердых монокристаллических стандартных образцов (СО) состава сплава.

Кроме того, использование лазерной абляции расширяет для метода масс-спектрометрии круг решаемых задач: появляется возможность проводить анализ изменения массовой доли примесей на уровне 0,0001% (по массе) (1 ppm) вдоль различных направлений поверхности образца, возможны анализ образцов сложной формы, определение примесей в слоях и включениях, а также локальный (до 30 мкм) микроанализ, что невозможно реализовать другими методами.

Однако достоверные результаты на таком оборудовании можно получить только при наличии монокристаллических стандартных образцов состава никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные элементы; при этом допускаются минимальные размеры цилиндрических образцов – диаметр 20 мм, высота 8 мм. Существуют монокристаллические СО состава чистого никеля, например BS-200 компании Brammer Standard, а также ряд отдельных СО сплавов с аттестованными содержаниями таких вредных примесей, как Sn, Pb, As, а также Ca и Mg. В СО производства ЗАО «ИСО» аттестованы P, B, Fe, Si, Mn, Cu, V. Отсутствуют СО, которые позволяют калибровать спектральное оборудование по массовой доле Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, а также РЗМ в никелевых сплавах. В работах [9–14] описаны технологии получения материала СО жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), однако они не обеспечивают однородного распределения примесей легкоплавких и редкоземельных элементов с их заданным содержанием. Цель данной работы заключалась в разработке

технологии и методик изготовления СО утвержденного типа (ГСО) с содержанием вредных примесей (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) в диапазоне от 0,0001 до 0,005% (по массе), редкоземельных элементов – в диапазоне от 0,0001 до 0,1% (по массе), а также прочих примесей (P, V, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) – в диапазоне от 0,0001 до 0,5% (по массе).

Редкоземельные элементы, а также кальций и магний образуют химические соединения с P, As, Se, Te и другими элементами, которые могут выделяться на стенках тигля в процессе выплавки материала ЖНС, либо концентрироваться в отдельную фазу при кристаллизации, что приводит к неоднородности распределения указанных элементов. По этой причине было решено редкоземельные элементы, а также кальций и магний вводить в состав отдельных экземпляров СО. Таким образом, планировалось изготовить комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вредных примесей, трех экземпляров СО с различным содержанием РЗМ и одного экземпляра без дополнительного введения примесей и РЗМ. Последний экземпляр СО предполагалось использовать в качестве фонового при калибровке спектрометров.

При введении в чистом виде легкоплавкие элементы практически не переходят в плавку ЖНС, а те, которые переходят, имеют неоднородное распределение. Для введения Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi в никелевый сплав в диапазонах концентраций от 0,0001 до 0,005% (по массе) изготовлены лигатуры на основе алюминия с содержанием элементов от 0,05 до 0,1% (по массе). Элементы вводили в чистом виде в алюминиевой фольге в расплав алюминия при температуре $710 \pm 10^\circ\text{C}$, расплав перемешивали, выдерживали 10 мин и заливали в цилиндрический водоохлаждаемый кокиль.

Введение в ЖНС элементов As, Se и Te, которые практически не растворяются в алюминии и не образуют с ним соединений, предложено проводить в виде их ферросплавов с содержанием до 10% (по массе), изготовленных отдельно спеканием металлов с карбонильным железом. Фосфор также планировалось вводить в виде феррофосфора.

Выплавку материала СО проводили в вакуумной индукционной печи. В тигель загружали никель, хром, кобальт, вольфрам, ниобий, тантал, рений, алюминий и расплавляли при температуре 1540°C . Все примеси вводили после введения алюминия: Mn, Cu, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf – в чистом виде; вредные примеси в составе алюминиевой лигатуры – P, As, Se, Te в виде их ферросплавов; V и Ru – в виде лигатур на основе никеля. Редкоземельные элементы, а также Ca, Mg вводили в отдельные плавки в виде лигатур на основе никеля с учетом «угара» (~75%) при выплавке и отливке. Перед введением РЗЭ в печь напускали аргон на 100 мм рт. ст. ($133 \cdot 10^2$ Па). После перемешивания расплав заливали в стальные трубы, в

результате получали слитки диаметром 70 мм. По результатам определения вредных примесей и РЗЭ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой установлено, что практически все элементы хорошо усвоились. Это свидетельствует о правильности выбранной технологии выплавки материалов СО. Некоторые элементы, такие как Fe, Mn, Si, Cu, присутствовали в шихтовых материалах, поэтому их получилось больше, чем рассчитывалось. Исключение составили кальций и магний, которые практически полностью испарились, что учтено в дальнейшем при выплавке следующих составов материалов СО.

Полученный материал СО имел усадочную раковину, рыхлоту и пористость в объеме заготовок СО, что могло привести к снижению выхода годового материала до 40%, а также к получению некорректных результатов при применении СО. Для получения плотного и бездефектного материала СО проводили переплав на установке направленной кристаллизации УВНК-9 [14]. Заливку проводили в керамические формы на основе электрокорунда с этилсиликатом в качестве связующего. Полученные заготовки диаметром 26 мм и длиной 230 мм разрезали на отрезном станке на образцы высотой 15 мм и исследовали распределение элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором с диаметром пучка 720 мкм. Наблюдалось существенное (на 1–2 порядка) снижение содержания легкоплавких элементов из-за их «угара» в вакуумной установке направленной кристаллизации. Поэтому для изготовления материала СО использовали слитки диаметром 70 мм, полученные после вакуумно-индукционной плавки без последующего переплава.

Кроме того, независимо от материала керамических форм, по объему материала СО, полученного направленной кристаллизацией, РЗЭ были распределены неравномерно, наблюдались скачки интенсивности аналитических сигналов при измерении профилей образцов (от края до края). На основании результатов локального микрорентгеноспектрального анализа установлено, что РЗЭ образуют в процессе направленной кристаллизации фазы с РЗЭ вблизи эвтектической фазы Ni_3Al . Для исключения образования фаз с РЗЭ провели отливку материала СО на установке равноосной кристаллизации УППФ-У в керамических формах на основе электрокорунда с этилсиликатом в качестве связующего. Полученные заготовки диаметром 26 мм и длиной 230 мм также исследовали на распределение элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором. Образцы, полученные равноосной кристаллизацией, имели в центре зону пористости, что не позволяло использовать их в качестве СО.

Таким образом, от технологии направленной кристаллизации, а также равноосного литья в формы с размерами стержней диаметром 26 мм и

длиной 230 мм для изготовления материала СО, содержащих примеси, решили отказаться. Для изготовления экземпляров СО с вредными примесями и одного экземпляра без примесей использовали нижнюю (бездефектную) часть слитков диаметром 70 мм.

В ходе выполнения данной работы исследовали способ изготовления материала СО из порошка с последующим горячим прессованием. Для этого проводили процесс атомизации материала СО с РЗЭ, выплавленного в вакуумно-индукционной печи, на установке HERMIGA [15]. Полученный порошок никелевого сплава рассеивали на ситах, отделяя скраб, чешуйки и крупные зерна. Затем порошок с размерами гранул <40 мкм прессовали на прессе типа HP W 400/500-2200-2500-PS/ВК. Полученные пресс-заготовки имели размеры 60×60×18 мм при загрузке массой 600 г. При этом пористость материала составила <0,1%.

Из полученных пресс-заготовок на отрезном станке изготавливали СО размерами 27×27×15 мм. Исследования распределения элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором показали отсутствие скачков при построении профиля, что свидетельствует об однородном распределении РЗЭ. Как показали исследования методом локального микрорентгеноспектрального анализа в материале СО отсутствовали фазы с РЗЭ.

По приведенной ранее технологии изготовлены комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вредных примесей, трех экземпляров СО с различным содержанием РЗМ и одного экземпляра без дополнительного введения примесей (рис. 5).



Рис. 5. Внешний вид комплекта стандартных образцов (СО)

Исследования содержания примесей в материале СО проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре iCAP Qc фирмы Thermo Scientific, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – на спектрометре Varian 730ES, атомно-абсорбционным методом – на спектрометре Varian 240FS. Правильность результатов контролировали с использованием СО, модельных растворов, а также методом стандартных добавок.

Испытания с целью утверждения типа СО проводились во ФГУП «ВНИИОФИ» с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011 в соответствии с РМГ 53-2002 «Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений».

Исследование однородности материала СО жаропрочного никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные элементы, проведено оптико-эмиссионным методом анализа на спектрометре ARL 4460. Полученные данные использованы для расчета значения величин неопределенности от неоднородности $S_{\text{н}}$ по ГОСТ 8.531–2002.

Значения характеристик однородности остальных элементов, для которых отсутствовали каналы в оптико-эмиссионном спектрометре, оценивали по элементам-«индикаторам» в соответствии с ГОСТ 8.531–2002. При этом для РЗЭ использовали в качестве индикатора La; для Ca – Mg; для легкоплавких элементов, вводимых лигатурой на основе алюминия, – Sn; для Se и Te – P; для Ru и Zr – Hf. На основании рассчитанных характеристик однородности, а также результатов испытаний с целью утверждения типа по РМГ 53-2002 оценена погрешность аттестованных значений СО.

С использованием изготовленных СО построены градуировочные зависимости на масс-спектрометре iCAP Qc фирмы Thermo Scientific с приставкой лазерного пробоотбора NWR 266, а также на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 4460, которые имели вид прямых с коэффициентами корреляции $>0,95$.

Заключение

На основании проведенных экспериментов разработаны и аттестованы методики измерений Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, В, Si и РЗЭ в жаропрочных никелевых сплавах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Установлены оптимальные условия микроволнового разложения никелевых сплавов. Выбраны аналитические линии и массы определяемых элементов, свободные от спектральных наложений.

Все методики внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Относительная погрешность определения элементов методом ИСП-АЭС не превышает 5% при значениях массовой доли элементов $>0,2\%$.

Относительная погрешность определения массовой доли Bi, Pb, Sn, Zn, Ag, Cu, Cd, Mn, Fe, As, Sb, P, Se, Te, Tl, Si, В, Ca, Mg, а также РЗЭ в диапазоне от 5 ppm до 0,5% (по массе) методом ИСП-МС не превышает 10%.

Разработана технология изготовления материала СО состава жаропрочного никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные

элементы, которая обеспечивает введение и равномерное распределение примесей P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, B, Si, Ca, Mg, Sc, Y, Ce, La, Gd, Pr, Ho в материал СО жаропрочного никелевого сплава.

Проведены испытания с целью утверждения типа СО с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011. Утвержденного типа СО жаропрочного сплава типа ВЖМ зарегистрирован под номером ГСО №10492-2014.

Полученные комплекты СО позволяют построить калибровочные зависимости по вредным примесям (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) в диапазоне массовых долей от 0,0001 до 0,005% (по массе), редкоземельных элементов – от 0,0001 до 0,1% (по массе), а также прочих примесей (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) – от 0,0001 до 0,5% (по массе) и проводить анализ содержания данных элементов в никелевых сплавах оптико-эмиссионным, масс-спектрометрическим методом анализа с лазерным пробоотбором или тлеющим разрядом.

Таким образом, разработан комплекс методик измерений более 40 элементов в жаропрочных никелевых сплавах, который полностью обеспечивает проведение исследовательских работ по разработке новых и контролю серийных жаропрочных сплавов на никелевой основе.

В настоящее время разработанные методики измерений используются для количественного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, B, примесей Fe, Mn, Cu, P и кремния, вредных примесей и РЗЭ в жаропрочных никелевых сплавах и припоях на никелевой основе в собственном производстве ФГУП «ВИАМ», а также при оценке химического состава разрабатываемых сплавов и припоев нового поколения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2. «Создание стандартных образцов состава, структуры и свойств перспективных композиционных, интерметаллидных материалов и сплавов различного назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Механик Е.А. Определение химического состава высоколегированных никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. №9. С. 6–9.
2. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих

- элементов методом АЭС-ИСП // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-11-11.
3. Якимович П.В., Алексеев А.В., Мин П.Г. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №10. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-2-2.
 4. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированных РЗМ, методом ИСП-МС // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-9-9.
 5. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. Применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-10-10.
 6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
 7. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
 8. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // Перспективные материалы. 2001. №1. С. 23–34.
 9. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 393–398.
 10. Колядов Е.В., Герасимов В.В., Висик Е.М. О получении образцов для экспресс-анализа химсостава жаропрочных сплавов // Металлургия машиностроения. 2012. №3. С. 27–29.
 11. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов // Мир измерений. 2012. №8. С. 31–35.
 12. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка стандартных образцов состава авиационных сплавов // Стандартные образцы. 2013. №4. С. 30–34.
 13. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнолегированных сплавов с

- применением эталона // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
14. Карачевцев Ф.Н., Рассохина Л.И., Герасимов В.В., Висик Е.М. Получение стандартных образцов для экспресс-анализа жаропрочных никелевых сплавов // Металлургия машиностроения. 2013. №6. С. 18–19.
 15. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №5. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-4-4.
 16. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.