

На правах рукописи



Дворецков Роман Михайлович

**МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
АВИАЦИОННЫХ
ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

02.00.02- Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Государственном научном центре Российской Федерации

Научный руководитель: **Барановская Василиса Борисовна,**
доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им.
Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ
РАН), ведущий научный сотрудник

**Официальные
оппоненты:** **Ермолаева Татьяна Николаевна,**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Липецкий государственный
технический университет», профессор кафедры
химии

Степановских Валерий Васильевич,
кандидат технических наук, директор Закрытого
акционерного общества «Институт стандартных
образцов»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН)

Защита состоится «**19**» **июня 2019 г. в 11 часов** на заседании диссертационного
совета Д **002.021.01** при Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: Ленинский проспект, 31, Москва, 119991.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте
www.igic.ras.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук  А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Развитие авиационного двигателестроения неразрывно связано с разработкой и внедрением в производство новых жаропрочных материалов для деталей горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД). В первую очередь это относится к жаропрочным материалам, предназначенным для изготовления рабочих и сопловых лопаток ГТД, так как их жаропрочные свойства во многом определяют температуру газа на входе в газовую турбину и, соответственно, основные характеристики турбины: мощность, ресурс, расход топлива, экологичность и др. Жаропрочные сплавы на основе никеля (ЖНС) в настоящее время имеют самый высокий уровень жаропрочности и занимают особое место в авиационной и аэрокосмической промышленности.

Рабочая температура современных ЖНС достигла $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ и составляет 80–85% от температуры плавления никелевой матрицы (твердый раствор на основе никеля) $\sim 1350^{\circ}\text{C}$. Это было достигнуто благодаря новым технологиям выплавки и усложнению систем легирования ЖНС – использованию большого количества элементов, тщательно сбалансированных для получения необходимых свойств: Al, Ti, Cr, Fe, Co, тугоплавких металлов Nb, Mo, Ta, W, Re, дорогостоящего металла платиновой группы Ru, модифицирующих микродобавок B, C, V, Zr, Hf и редкоземельных металлов (РЗМ) Y, La, Ce и т.д., а также пониженному содержанию примесей P, Mn, Zn, Se, Te, Pb, Bi и др. и газообразующих примесей N, O, S, C, H. Конкретная марка ЖНС может содержать одновременно до 10-15 химических элементов.

Разработчики материалов продолжают уделять много внимания разработке новых жаропрочных сплавов. ЖНС последних поколений выплавляются на основе постоянно совершенствующихся химических композиций и изменяющихся технологий: направленной кристаллизации, порошковой металлургии, монокристаллического литья, и др. Технология изготовления партии определенной марки ЖНС может включать несколько стадий выплавки, например

для рафинирования расплава от примесей, дошихтовки каких-либо компонентов, получения заданной структуры металла и т.п.

Для поддержания конкурентоспособности производителям необходим эффективный аналитический контроль качества сырья, полуфабрикатов и готовых материалов из ЖНС.

Аналитический контроль ЖНС имеет два основных направления развития: первое - исследование и разработка методов анализа, устойчивых по отношению к изменению матричного состава и обладающих высокой точностью; второе - исследование и разработка экспресс-методов, позволяющих быстро, без сложной подготовки пробы, с достаточной точностью обеспечить аналитическое сопровождение всех этапов производства ЖНС.

По первому направлению существует много стандартизованных методик анализа ЖНС с применением гравиметрии, титриметрии, фотометрии, электрохимических методов, атомно-абсорбционного анализа, однако эти моноэлементные методы малопригодны для комплексного исследования состава металлургических объектов со сложной матрицей, каковыми являются ЖНС.

Наиболее универсальным методом анализа металлургических материалов является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). К преимуществам метода можно отнести: одновременное определение макро- и микрокомпонентов, высокую точность и чувствительность, использование для анализа малых представительных навесок материала, градуировку по стандартным растворам чистых элементов, контроль правильности анализа с использованием модельных растворов при отсутствии адекватных стандартных образцов (СО).

Анализ высоколегированных ЖНС методом АЭС ИСП требует исследования и разработки способа перевода проб ЖНС различных марок в раствор, в том числе с использованием микроволновой пробоподготовки, а также исследования взаимного влияния элементов сплавов как при растворении, так и непосредственно при анализе (матричных и межэлементных), выбора

оптимальных условий работы спектрометров, и разработки на основе полученной информации методик анализа ЖНС.

Второе направление подразумевает использование прямых методов анализа без отбора стружки и растворения, приготовления и разбавления растворов. Наиболее экспрессными методами, широко используемыми в металлургии, считаются атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым способом возбуждения (ИАЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Для обеспечения высокой точности экспресс-анализа с помощью методов ИАЭС и РФА необходимы стандартные образцы состава ЖНС соответствующих марок. Для многих марок современных ЖНС стандартные образцы отсутствуют, необходима их разработка и аттестация.

Таким образом, выявлена нерешенная проблема многоэлементного анализа жаропрочных никелевых сплавов, с одной стороны, а с другой стороны, выбраны методы анализа - атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, искровая атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, обладающие потенциальными возможностями для комплексного решения этой проблемы.

Цель и задачи исследования

Целью данной работы является исследование и разработка комплекса оптико-спектральных и рентгеноспектральных многоэлементных методов анализа авиационных жаропрочных никелевых сплавов нового поколения.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

1. характеристика объекта исследования - изучение особенностей ЖНС как объекта анализа;
2. исследование и выбор способа подготовки проб ЖНС, позволяющего достичь полного растворения пробы без потерь определяемых элементов для их последующего АЭС ИСП определения в растворах;
3. исследование спектральных влияний компонентов ЖНС на АЭС ИСП определение элементов, исследование возможностей по устранению и/или учету

влияния мешающих элементов (выбор аналитических линий и химическое отделение);

4. выбор условий анализа ЖНС методом АЭС ИСП, влияющих на интенсивность аналитического сигнала;

5. исследование неспектральных влияний на АЭС ИСП определение элементов и возможностей компенсации неспектральных влияний - выбор линий внутреннего стандарта;

6. оценка границ определяемых содержаний исследуемых элементов ЖНС;

7. разработка и аттестация методик атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС;

8. разработка стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ и ВКНА, включая выбор технологии выплавки, оценку пористости, однородности материала по составу и проведение аттестационных испытаний;

9. применение созданных стандартных образцов для разработки методик экспресс-контроля состава ЖНС на основе искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного методов;

10. внедрение разработанных методик в практику работы Испытательного центра ФГУП «ВИАМ».

Научная новизна

1. Охарактеризованы особенности ЖНС как объекта анализа, сформулированы и обоснованы требования к перечню определяемых элементов, диапазону их содержаний и метрологическим характеристикам.

2. Предложен и реализован методический подход к многоэлементному АЭС ИСП анализу ЖНС, включающий:

– пробоподготовку ЖНС в микроволновой системе, гармонизированную с методом конечного определения;

– исследование аналитических возможностей метода АЭС ИСП применительно к ЖНС – метрологических характеристик и источников влияния на результаты анализа;

- для выбранных аналитических линий оптимизацию параметров индуктивно связанной плазмы;
 - установление влияния времени измерения аналитического сигнала на пределы определения аналитов;
 - выбор спектральных линий In и Sc в целях внутренней стандартизации для каждой аналитической линии всех 25 определяемых в данной работе элементов ЖНС.
3. Предложен способ микроволновой пробоподготовки применительно к ЖНС для последующего АЭС ИСП определения 25 элементов из растворов: подобран состав кислотных смесей для растворения – предложено два варианта растворения в разбавленных кислотах - с HF и без HF, в зависимости от определяемых методом АЭС ИСП элементов ЖНС; исследован способ микроволновой подготовки ЖНС для растворения проб разных марок ЖНС;
 4. Предложен и разработан способ изготовления многоэлементных стандартных образцов, соответствующих по составу ЖНС нового поколения, обеспечивающий однородность материала и возможность их аттестации.

Практическая значимость

1. На основании проведенных исследований разработан комплекс из трёх взаимодополняющих методик АЭС ИСП определения Ni, Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, La, V, Si, Ce, Y, Fe, Cu, Mn, P в ЖНС.
2. Обоснован состав стандартных образцов ЖНС последнего поколения, выбраны и разработаны способы получения СО на примере сплавов типа ВЖМ и ВКНА, проведены исследования их пористости, однородности, проведена аттестация и утверждение типов СО сплавов.
3. Изготовлены и аттестованы стандартные образцы сплавов ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5У, ВЖМ7, ВЖМ8, ВКНА-25, ВКНА-1В и других ЖНС. Аттестованные ГСО ЖНС последних поколений применены для разработки экспресс-методик анализа атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым

способом возбуждения и рентгенофлуоресцентной спектрометрии, используемых при производстве ЖНС.

4. Разработана и аттестована экспресс-методика определения легирующих элементов и примесей в ЖНС методом атомно-эмиссионного с искровым способом возбуждения анализа с улучшенными метрологическими характеристиками.
5. Разработана и аттестована экспресс-методика определения легирующих элементов и примесей в ЖНС методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования микроволновой пробоподготовки ЖНС и процедура растворения разных марок ЖНС, гармонизированная с последующим АЭС ИСП определением элементов.
2. Результаты исследования спектральных и неспектральных влияний при АЭС ИСП анализе ЖНС.
3. Результаты оптимизации параметров индуктивно связанной плазмы для анализа ЖНС методом АЭС ИСП.
4. Методический подход к изготовлению комплектов монолитных СО ЖНС для спектрального определения легирующих, микроэлементов и примесей в ЖНС.
5. Разработанные и аттестованные атомно-эмиссионные с индуктивно связанной плазмой и искровым источником возбуждения, рентгенофлуоресцентные методики анализа ЖНС, обеспечивающие аналитический контроль исследуемых материалов с требуемой точностью и чувствительностью.
6. Результаты внедрения разработанных методик в практику работы Испытательного центра Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов».

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждена методологией выполняемой работы, в основе которой лежит метрологическое обоснование и подтверждение точности получаемых результатов посредством использования стандартных образцов категории ГСО, метода варьирования навески и метода «введено-найдено» для контроля правильности.

Основные результаты исследований доложены на 7-ой Международной конференции "Instrumental Methods of Analysis - Modern Trends and Applications" (ИМА 2011) (о. Крит, Греция, 18-22 сентября 2011 г.); 1-й Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 23-29 сентября 2012 г.); Международной молодежной научной конференция «XXXIX Гагаринские чтения» (г. Москва, 9-13 апреля 2013 г.); VII Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» (г. Москва, 3 декабря 2015 г.).

Публикации

По материалам работы опубликованы 15 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-8), выводов, списка литературы из 231 наименования. Объем диссертации 211 стр. текста, содержит 29 рисунков, 44 таблицы, 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве объекта анализа ЖНС представляют собой сложную задачу, отличительными особенностями которой являются: многокомпонентный состав, включающий матричные элементы, легирующие элементы, микродобавки и примеси; необходимость проведения аналитического контроля состава на различных этапах производства; а также отсутствие адекватных стандартных образцов состава (СО) многих современных марок ЖНС.

В связи с этим необходима разработка многоэлементных методов анализа, робастных по отношению к изменению матричного состава и обладающих высокой точностью; а также использование экспресс-методов, позволяющих без сложной пробоподготовки и с достаточной точностью сопровождать анализом все этапы производства ЖНС.

Таким требованиям отвечают современные инструментальные методы: в первом случае – АЭС ИСП, обладающий высокими аналитическими и метрологическими характеристиками; во втором – атомно-эмиссионная спектрометрия (ИАЭС) с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), обладающие высокой экспрессностью и точностью при условии использования для градуировки и контроля правильности адекватных стандартных образцов состава.

В связи с этим необходима разработка общего методического подхода к использованию современных возможностей АЭС ИСП, АЭС с искровым способом возбуждения и РФА для анализа ЖНС; а также разработка СО состава ЖНС последних поколений (типа ВЖМ, ВКНА и др.).

1. Экспериментальная часть. Аппаратура, реактивы, материалы, объекты исследования

Микроволновое разложение проб ЖНС проводили с помощью системы MARS5 в автоклавах с использованием кислоты соляной марки "о.с.ч." (ГОСТ 14261-77), кислоты азотной марки "о.с.ч." (ГОСТ 11125-84), кислоты фтористоводородной марки "о.с.ч." (ГОСТ 10484-78) и бидистиллированной воды.

Исследования по определению элементов в растворах проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с ИСП Varian 730 ES с аксиальным обзором плазмы.

Для приготовления модельных и градуировочных растворов использовали исходные одноэлементные стандартные растворы, содержащие 1 мг/мл и 10 мг/мл определяемых элементов.

Для определения элементного состава твердых образцов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с искровым способом возбуждения ARL-4460 и рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger.

В качестве объектов аналитических исследований использованы ЖНС: литейный, деформируемые, интерметаллидные, катодные, никелевые припои, а также стандартные образцы сплавов на никелевой основе категории ГСО и зарубежные СО. В случае метода АЭС ИСП пробы материала отбирали в виде стружки или порошка; в случае методов ИАЭС и РФА использовали цилиндрические слитки высотой около 20-30 мм и диаметром около 30-40 мм.

2. Общий методический подход к многоэлементному анализу ЖНС

С учетом особенностей ЖНС как объекта аналитического контроля, разработан методический подход к анализу, включающий четыре этапа: 1 – исследование способов перевода выбранных объектов в раствор наиболее экспрессным, комплексным и наименее трудоемким и затратным образом; 2 - исследование и разработка многоэлементного метода АЭС ИСП анализа для определения 25 элементов (Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Cu, Si, B, P, V, Zr, Hf, Mg, Ca, Re, Ru, La, Ce, Y) в пробах ЖНС и оценка метрологических характеристик; 3 – разработка способа и создание стандартных образцов состава ЖНС нового поколения типа ВЖМ и др. и их аттестация; 4 - применение разработанных СО для исследования методов ИАЭС и РФА анализа применительно к ЖНС, оценки метрологических характеристик и разработки экспресс-методик анализа ЖНС.

Общий методический подход к многоэлементному анализу авиационных ЖНС представлен в виде схемы на Рисунке 1.

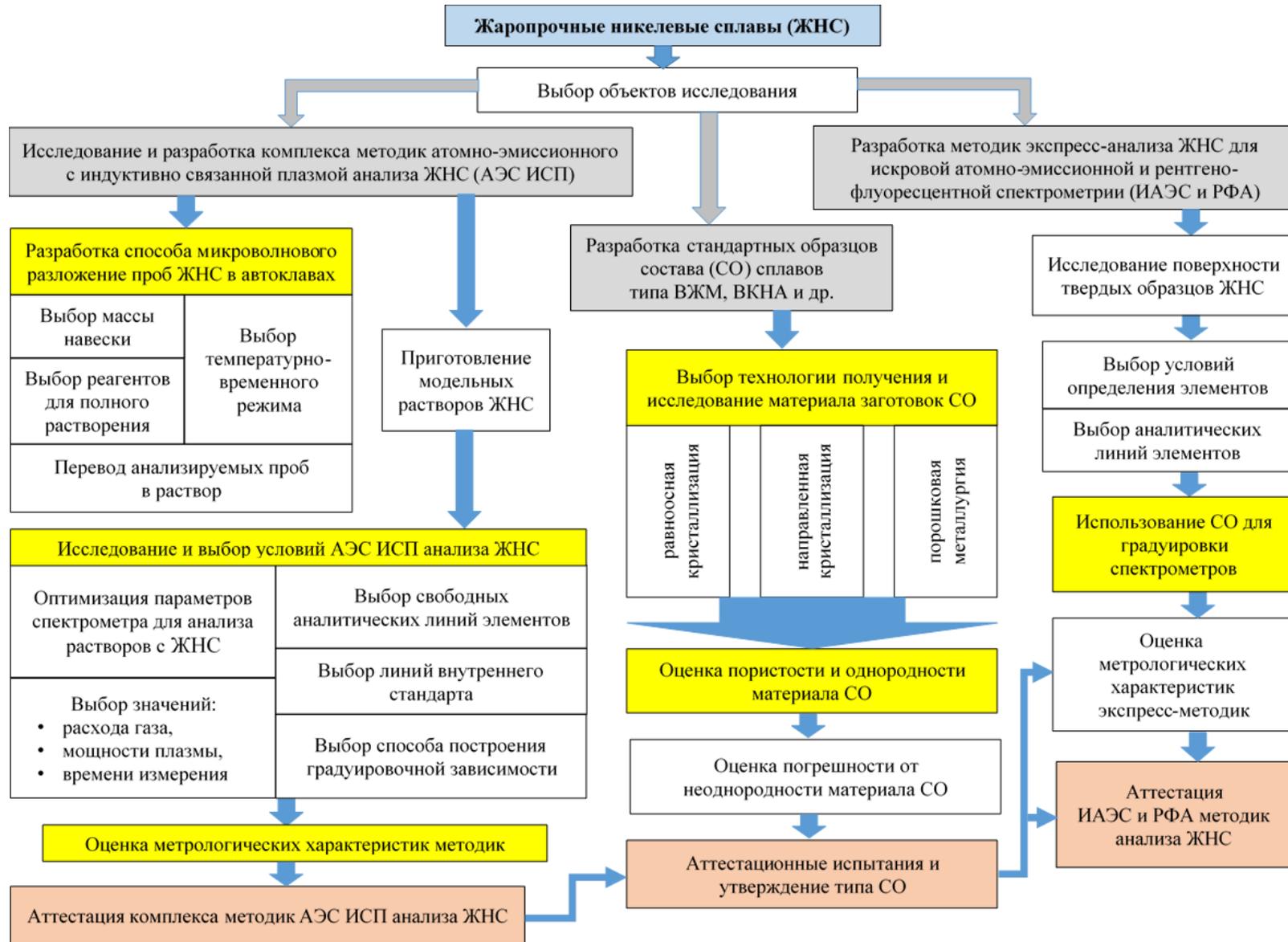


Рисунок 1 - Схема методического подхода к многоэлементному анализу авиационных ЖНС

3. Исследование микроволновой пробоподготовки образцов авиационных ЖНС для последующего анализа методом АЭС ИСП

Для перевода проб ЖНС в раствор использовали систему микроволновой пробоподготовки MARS5. При одновременном определении Ni, Al, Ti, Co, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Re, Ru, Zr, V, Hf, Fe, Cu, Mn для растворения проб ЖНС выбрана смесь разбавленных водой кислот HCl, HNO₃, HF, в которых растворяются указанные металлы.

В целях уточнения условий автоклавного разложения ЖНС в системе микроволновой пробоподготовки и выбора температуры растворения, провели эксперимент с растворением проб сплава ВЖМ5, содержащего Cr, Mo, W, Ta, Nb, Co, Ti, Al, Re. Растворение навески 0,5 г сплава ВЖМ5 проводили в смеси H₂O+HCl+HNO₃+HF в соотношении 10:1:1:1 в автоклавах. Т.к. высокая скорость повышения температуры и, соответственно, резкое увеличение внутреннего давления могут впоследствии привести к разгерметизации автоклава, то установление необходимой температуры разложения осуществляли постепенно в течение 20 минут. Использовали одинаковое время нагрева и время выдержки (20 мин), при разной температуре: 100-180°C с шагом в 10°C, затем проводили анализ растворов методом АЭС ИСП и сравнивали степень извлечения элементов.

Эксперимент показал, что за время 40 мин полное растворение всех легирующих элементов сплава ВЖМ5 при выбранных условиях в системе МВПП возможно при температуре выдержки свыше 160°C.

Далее выбранные параметры МВПП и соотношение кислот проверяли при растворении других марок ЖНС. При растворении сплава ВЖМ8, содержащего Cr, Mo, W, Ta, Nb, Co, Ti, Al, Re и Ru выявлено, что при выбранных условиях растворения полного извлечения всех элементов не происходит т.к. из-за наличия Ru для полного растворения требуется больше HCl по сравнению со сплавом ВЖМ5 при данных условиях, а именно от 3 мл HCl.

В ходе дальнейших экспериментов, используя систему МВПП, растворяли другие марки жаропрочных никелевых сплавов. Выявлено, что для полного растворения при выбранных условиях МВПП навесок ЖНС с Cr>20% и Co>15%

масс. необходимо растворение в две стадии: 1) в 10 мл HCl для полного растворения Cr; 2) с добавлением 5 мл H₂O, 1 мл HNO₃ и 1 мл HF для растворения остальных компонентов. На основании проведенных экспериментов предложено проводить растворение проб ЖНС в целях дальнейшего определения элементов методом АЭС ИСП по следующей схеме (Рисунок 2).

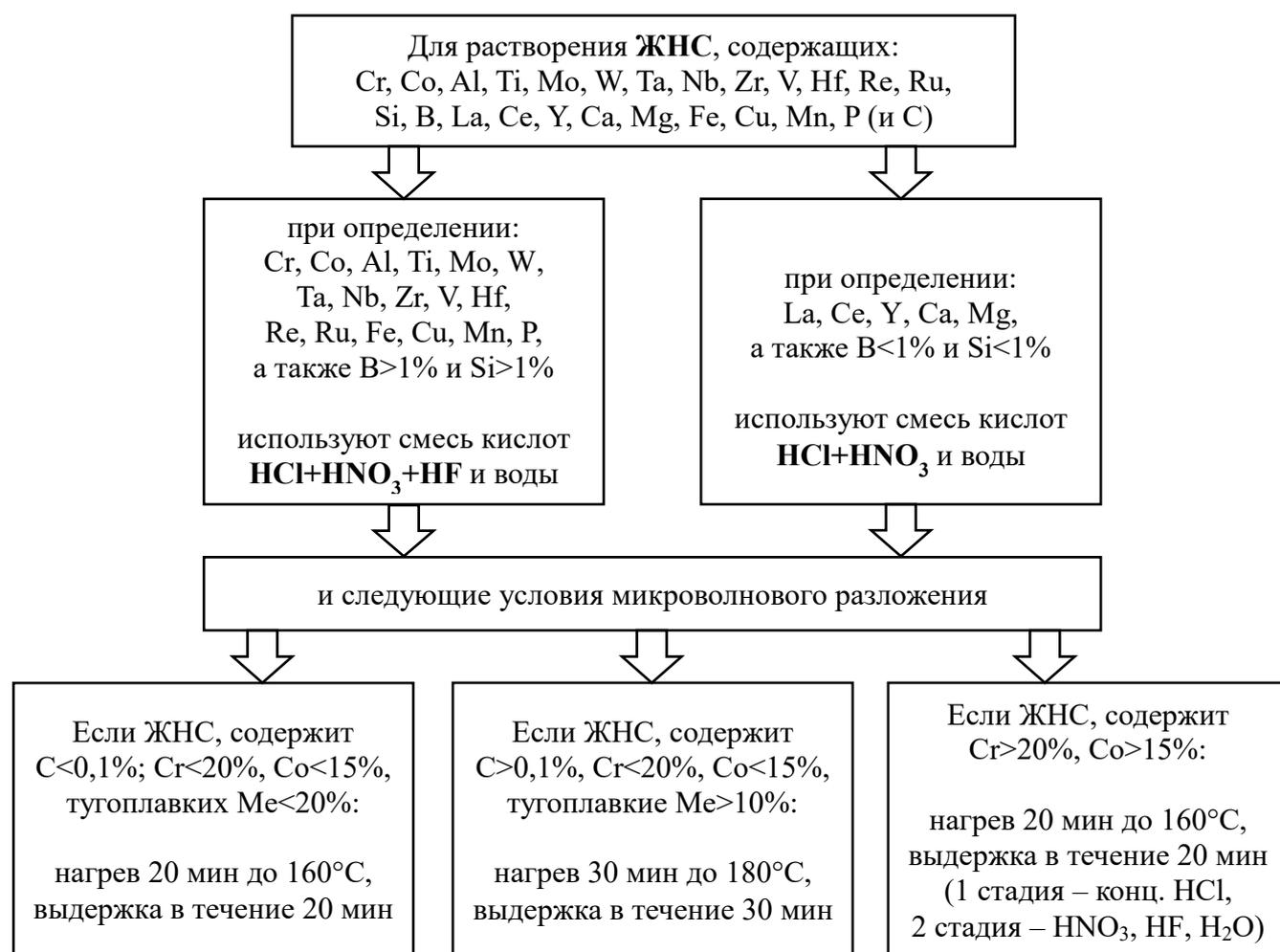


Рисунок 2 - Схема пробоподготовки ЖНС для последующего АЭС ИСП анализа

Стоит отметить, что растворение ЖНС без HF для дальнейшего АЭС ИСП определения малых содержаний Ce, Y, La (а также и Fe, Mn, Cu, Si и т.д.) перспективно ещё тем, что существенно уменьшает количество потенциальных интерферентов при анализе, т.к. без фтороводородной кислоты W, Nb, Ta, Zr, Hf в раствор не переходят, а Mo переходит только частично.

4. Исследование и разработка многоэлементного АЭС ИСП анализа ЖНС

Исследование аналитических возможностей метода АЭС ИСП применительно к ЖНС включает: исследование матричных и межэлементных влияний на определение целевых компонентов ЖНС и выбор свободных аналитических линий; исследование влияния параметров ИСП (мощности генератора и потоков газа) на аналитический сигнал и оптимизацию параметров для выбранных аналитических линий; установление влияния времени измерения аналитического сигнала на пределы определения аналитов; выбор спектральных линий в целях внутренней стандартизации для каждой аналитической линии 25 определяемых в данной работе элементов ЖНС; оценка метрологических характеристик методики АЭС ИСП анализа ЖНС.

4.1 Исследование матричных и межэлементных влияний на определение целевых компонентов ЖНС

Выбор свободных спектральных линий аналитов осуществляли с учетом максимального значения интенсивности и отсутствия взаимного наложения линий сопутствующих элементов.

Для исследования межэлементного влияния использовали модельные растворы: «А» - содержащие только определяемые элементы – аналиты с концентрациями, близкими к минимальной массовой доле в ЖНС; «И» - растворы, содержащие возможные интерференты с концентрациями, соответствующими максимальной массовой доле в ЖНС за исключением соответствующих элементов-аналитов; «ХО» - холостого опыта (разбавленный в 20 раз раствор кислотной смеси 3 мл HCl, 1 мл HNO₃, 1 мл HF на 100 мл H₂O).

Чтобы выявить мнимые концентрации аналитов, появляющиеся в результате интерферирующего и матричного эффектов, последовательно определяли концентрации элементов-аналитов в растворе «ХО» и растворе «И». Раствор «А» использовали для градуировки.

Для выбранных аналитических линий проводили оценку пределов определения всех искомым компонентов (по каждой выбранной спектральной

линии) по 3S-критерию 10 параллельных измерений раствора никеля 100 мкг/мл (Таблица 1).

4.2 Исследование условий многоэлементного АЭС ИСП анализа ЖНС

Для поиска оптимального сочетания нескольких варьируемых параметров ИСП использовали метод математического планирования эксперимента.

Таблица 1 - Выбранные аналитические линии λ элементов ЖНС и пределы определения C_{lim}

№	Элемент	Рекомендуемые линии		Альтернативные линии			
		λ , нм	C_{lim} , мкг/мл	λ , нм	C_{lim} , мкг/мл	λ , нм	C_{lim} , мкг/мл
1	Ni	341,476	-	221,648	-	216,555	-
2	Co	238,892	0,002	235,341	0,004	-	-
3	Fe	238,204	0,001	259,940	0,002	259,837	0,004
4	Mn	293,931	0,001	293,305	0,002	-	-
5	Cr	276,653	0,001	276,259	0,01	206,158	0,01
6	Al	257,509	0,02	308,215	0,01	396,152	0,002
7	Ti	334,941	0,0003	337,280	0,001	334,188	0,001
8	Mo	379,825	0,01	202,032	0,01	284,824	0,003
9	W	207,912	0,004	220,449	0,01	-	-
10	Nb	294,154	0,002	288,317	0,003	-	-
11	Ta	263,558	0,002	226,230	0,01	269,452	0,01
12	Re	197,248	0,003	227,525	0,01	221,427	0,1
13	Ru	349,894	0,01	273,436	0,01	379,890	0,1
14	Cu	324,754	0,003	224,700	0,003	-	-
15	V	311,837	0,0001	309,310	0,0001	-	-
16	Zr	343,823	0,0004	349,619	0,001	-	-
17	Hf	339,979	0,003	264,141	0,002	-	-
18	P	178,222	0,02	-	-	-	-
19	Si	185,005	0,02	184,685	0,02	198,835	-
20	B	182,577	0,01	-	-	-	-
21	Ce	407,347	0,004	418,659	0,003	-	-
22	Y	377,433	0,0002	378,869	0,0004	490,012	0,001
23	La	379,477	0,0004	408,671	0,001	379,082	0,001
24	Ca	396,847	0,001	393,366	0,002	-	-
25	Mg	279,553	0,0001	280,270	0,0001	-	-

При одновременном определении Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, Fe, Cu, Mn, V, Zr, Hf, Si, B, P на спектрометре Varian 730 ES варьировали: расход распылительного потока аргона (0,6-0,9 л/мин), расход потока аргона, формирующего плазму (12-18 л/мин), и мощность генератора (1-1,4 кВт).

Измеряли интенсивность предварительно выбранных аналитических линий элементов для раствора «М», содержащего только матричный элемент 100 мг/л Ni, и раствора «А», содержащего, кроме 100 мг/л Ni добавки аналитов по 1 мг/л каждого элемента. Для выбранных спектральных линий вычисляли контрастность - отношение интенсивности сигналов аналитов в растворе «А» к интенсивности сигналов аналитов в растворе «М» - I_A/I_M (Рисунок 3). Данный параметр позволяет выбрать условия, при которых интенсивность сигналов аналитов I_A максимальна, при этом учитывая интенсивность никеля I_M в процессе анализа. Для определения компромиссных значений параметров плазмы рассчитывали параметр оптимизации - суммарная контрастность выбранных линий.

Для таких элементов как Si, B, P, а также Mg, Ca, Y, La, Ce, V, Mn, Fe, Cu, которые часто содержатся в ЖНС в малых концентрациях до 0,01 масс. % было изучено влияние времени измерения на величину предела определения элементов. Для раствора «М» измеряли интенсивности на предварительно выбранных аналитических линиях (время измерения 5, 10, 15, 30, 60, 90 секунд) и вычисляли пределы определения $C_{lim} = 3 \cdot \text{СКО}$ десяти параллельных измерений раствора никеля 2 г/л. Увеличение времени измерения с 5 до 30 секунд на малоинтенсивных линиях Si 185,005 нм, B 182,577 нм и P 178,222 нм даёт снижение пределов определения в 25 раз.

Таким образом, для определения в никелевой матрице Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, Fe, Cu, Mn, V, Zr, Hf выбраны следующие условия анализа: расход распылительного потока аргона 0,9 л/мин; расход потока аргона, формирующего плазму 12 л/мин; мощность генератора 1,2 кВт; время измерения 15 с.

Для определения в никелевой матрице низких содержаний Si, B, P, Mg, Ca, Y, La, Ce, V, Mn, Fe, Cu выбраны следующие условия анализа: расход

распылительного потока аргона 0,6 л/мин; расход потока аргона, формирующего плазму 12 л/мин; мощность генератора 1,4 кВт, время измерения 30 с.

4.3 Исследование внутреннего стандарта для АЭС ИСП анализа ЖНС

Одним из способов снижения погрешности в АЭС ИСП является применение внутреннего стандарта (ВС). В данном приеме в качестве аналитического сигнала используется интенсивность спектральной линии аналита, умноженная на коэффициент, который равен отношению интенсивностей линии ВС измеренных для анализируемого раствора и раствора холостого опыта.

Аналогично выбору свободных аналитических линий элементов ЖНС выбраны свободные от спектральных наложений линии ВС для Ga, In, Sc.

С целью проверки эффективности использования выбранных линий ВС при оптимизированных условиях работы спектрометра было проведено сравнительное исследование влияния параметров ИСП (потоков газа, мощности генератора) и содержания кислот, а также Ni и Co на изменение интенсивности аналитических сигналов аналитов и элементов ВС Ga, In, Sc для растворов разных марок ЖНС. Результаты представляли в виде отношения полученных интенсивностей при изменении параметров к интенсивностям от исходных растворов (Рисунок 5).

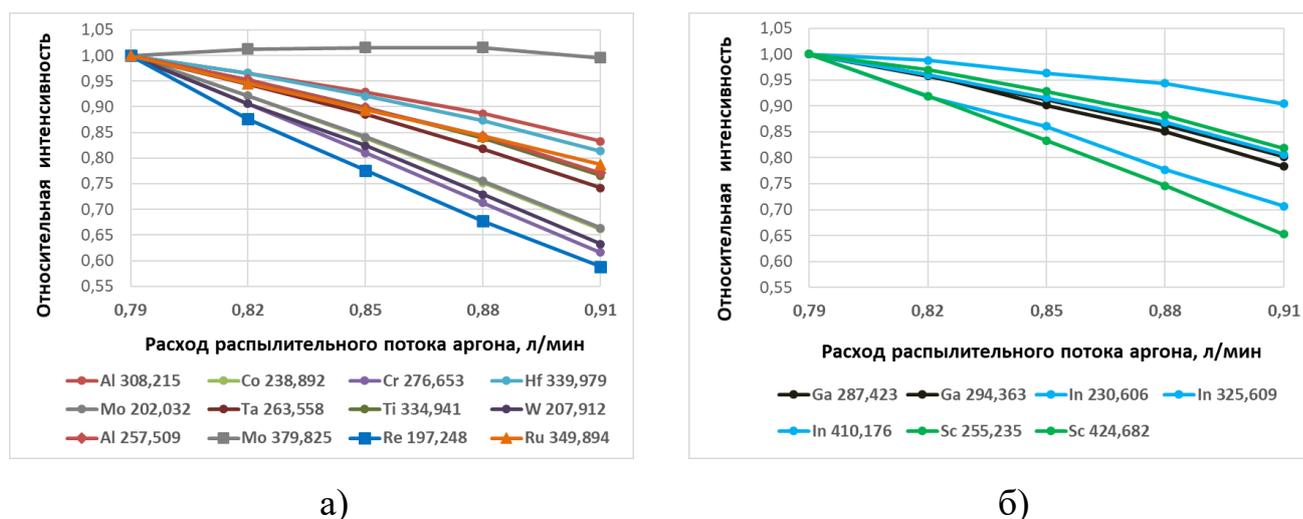


Рисунок 5 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и ВС (б) в растворах СО сплавов IMZ-187 и ВЖМ-8 (Re, Ru) при изменении потока газа распылителя

Учитывая форму полученных зависимостей, для коррекции сигнала на каждой аналитической линии 25 определяемых элементов выбраны соответствующие им линии ВС. Наиболее эффективными оказались линии In, Sc.

4.4 Оценка метрологических характеристик и разработка методик атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС

Т.к. в существующих ГСО Ni сплавов содержание многих элементов лежит в диапазонах концентраций уже, чем в разрабатываемой методике; а Re, Ru, La, Ce, Y отсутствуют, - для оценки метрологических характеристик разрабатываемой методики в качестве образцов сравнения (ОС) использовали модельные растворы, приготовленные из ГСО растворов ионов элементов. Рассчитаны метрологические показатели комплекса методик АЭС ИСП анализа ЖНС, полученные при анализе модельных растворов, содержащих Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, La, B, Si, Ce, Y, Fe, Cu, Mn, P, Ni, V, Zr, Hf, Ca, Mg. Относительная погрешность определения легирующих элементов не более 4%, микроэлементов не более 10%.

Проверку правильности разработанной методики для элементов: Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Cu, Si, B, P, V, Zr, Hf, Mg, Ca выполняли с использованием ГСО и зарубежных СО Ni-сплавов. Т.к. Re, Ru, La, Ce, Y в использованных СО отсутствуют, проверку правильности разработанной методики для Re, Ru, РЗМ провели с использованием метода варьирования навески. Разница между аттестованными значениями СО, значениями, полученными методом АЭС ИСП и средними значениями двух серий данных, полученных при определении Re, Ru, РЗМ из навесок (0,1 и 0,5 г) незначима.

4.5 Комплекс методик АЭС ИСП анализа ЖНС

На основании проведенных исследований разработан комплекс из трех методик для определения элементов в сплавах и материалах на Ni-основе: МИ 1.2.036-2011 «Методика измерений массовой доли B, Si, Ce, Y, Fe, Cu, Mn и P в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой»; МИ 1.2.037-2011 «Методика измерений массовой доли Al, Co, Re, Ru, Ta и W в

сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой»; МИ 1.2.038-2011 «Методика измерений массовой доли Cr, Mo, Ti, Nb и La в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой».

5. Разработка стандартных образцов состава ЖНС

Для обеспечения градуировки ИАЭС и РФА спектрометров во всём диапазоне содержания легирующих элементов по ТУ на сплавы типа ВЖМ, ВКНА и др. состав комплектов СО планировали так, чтобы диапазон содержаний легирующих элементов в СО был шире пределов по ТУ на 10-15 % от верхней и нижней границы; содержание микроэлементов и примесей планировалось от тысячных долей процента до значений на 50-100% выше границы допустимого содержания.

Для выбора способа выплавки заготовок СО сплавов типа ВЖМ проведено сравнение разных методов выплавки, используемых при получении готовой продукции в виде отливок ЖНС, оценены их особенности и пригодность для использования при выплавке СО ЖНС: выплавка в вакуумных индукционных печах (ВИП) с последующей заливкой в стальные трубы; метод равноосной кристаллизации (РК); метод направленной кристаллизации (НК); горячее изостатическое прессование (ГИП). Для заготовок, полученных разными способами, сравнивали пористость и однородность материала.

Выплавленные заготовки обтачивали и разрезали. Далее проводили исследование пористости и наличия дефектов, как визуально, так и с использованием оптической и электронной микроскопии; а также исследование однородности.

На основании проведенных исследований решено проводить выплавку материала заготовок СО сплавов типа ВЖМ с суммарным содержанием РЗМ менее 0,5 % масс. и без примесей Ca, Mg, Pb, Bi, Te, Sn по технологии НК, сходной с получением промышленных сплавов ВЖМ, но небольшими партиями в виде слитков длиной 200-250 мм, диаметром до 45 мм и общей массой 7-15 кг.

Установление аттестуемых значений в СО сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др. проводили в соответствии с аттестованными методиками определения элементов ЖНС методом АЭС ИСП на установках, входящих в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2011 (ФГУП «ВНИИОФИ»).

Использованный методический подход к производству и аттестации стандартных образцов ЖНС позволил разработать СО, необходимые для искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного методов анализа ЖНС последних поколений.

6. Разработка экспресс-методов аналитического контроля ЖНС

Подготовку к анализу проб методом АЭС с искровым способом возбуждения и РФА проводили посредством очистки поверхности металла от загрязнений и заточки на плоскость. Т.к от качества аналитической поверхности зависит эффективность взаимодействия искрового разряда с металлом, проведено исследование влияния шероховатости поверхности (R_z) на результаты определения легирующих элементов в пробе сплава ВЖМ5. Оптимальная величина R_z находится в пределах от 7 до 17 мкм.

Оценку показателей прецизионности и правильности при определении элементов в никелевых сплавах методами ИАЭС и РФА анализа проводили с использованием СО, в т.ч. разработанных в данной работе, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 и РМГ 61-2010.

На основании проведенных исследований разработаны две экспресс-методики для определения элементов в сплавах и материалах на никелевой основе: МИ 1.2.061-2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа»; МИ 1.2.071-2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа».

ВЫВОДЫ

1. Обобщена информация о разных марках жаропрочных сплавов на основе никеля. Сформулированы требования к перечню определяемых элементов, диапазонам их содержаний и метрологическим характеристикам. Охарактеризованы особенности ЖНС как объекта аналитического контроля: многокомпонентный состав, одновременно включающий матричные элементы, легирующие элементы, микродобавки и примеси.

2. Предложен и реализован методический подход к многоэлементному АЭС ИСП анализу ЖНС, включающий изучение основных факторов, влияющих на аналитический сигнал, и исследование пробоподготовки ЖНС в микроволновой системе, гармонизированной с методом конечного определения элементов.

3. Предложен и реализован способ микроволновой пробоподготовки применительно к ЖНС для последующего АЭС ИСП определения 25 элементов из растворов: подобран состав кислотных смесей для растворения – предложено два варианта растворения в разбавленных кислотах - с HF и без HF, в зависимости от определяемых методом АЭС ИСП элементов ЖНС; исследован способ микроволновой подготовки ЖНС для растворения проб разных марок ЖНС.

4. Исследованы спектральные интерференции элементов ЖНС, влияние матричного эффекта и неспектральных помех, при этом выбраны свободные от влияний аналитические линии и предложены элементы внутреннего стандарта In и Sc для коррекции аналитического сигнала и уменьшения случайной составляющей погрешности при АЭС ИСП анализе всех 25 определяемых в данной работе элементов ЖНС.

5. Проведено исследование метрологических характеристик метода АЭС ИСП при анализе ЖНС с использованием модельных растворов и стандартных образцов состава никелевых сплавов.

6. Разработаны методики: определения бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС ИСП; определения алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на

никелевой основе методом АЭС ИСП; определения хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС ИСП; определения легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах атомно-эмиссионным методом анализа с искровым источником возбуждения; определения легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа

7. Предложен, разработан и реализован способ изготовления комплектов многоэлементных стандартных образцов, соответствующих по составу ЖНС нового поколения.

8. Изготовлены и аттестованы стандартные образцы сплавов ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5, ВЖМ5У, ВЖМ7, ВЖМ8. Аттестованные СО применены для разработки экспресс-методик атомно-эмиссионного спектрального с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентного анализа в ходе технологического процесса.

9. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного центра Федерального государственного унитарного предприятия Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ) Государственного научного центра РФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.х.н. Барановской В.Б. и акад. РАН, д.х.н., проф. Карпову Ю.А. за неоценимую помощь, внимание и поддержку на протяжении проведения всех этапов работы, участие в обсуждении результатов и получение ценных рекомендаций; к.х.н. Карачевцеву Ф.Н. за огромный вклад в экспериментальную работу и разработку методов анализа авиационных материалов, к.х.н. Летову А.Ф. за существенную помощь при разработке методик, их аттестации и внедрения в практику ИЦ ФГУП «ВИАМ», своим коллегам и соавторам к.т.н. Титову В.И., Орлову Г.В., Петрову П.С., Загвоздкиной Т.Н.,

к.т.н. Морозовой Г.И. за помощь на различных этапах выполнения диссертации и полезные предложения.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Мазалов И.С., Карачевцев Ф.Н. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). с. 107-120.

2. Дворецков Р.М., Петров П.С., Орлов Г.В., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Стандартные образцы новых марок жаропрочных никелевых сплавов и их применение для спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. т. 84. № 11. с. 15-22.

3. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № s. с. 483-497.

4. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Определение бора в сплавах системы Ni-Ti // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). с. 56-61.

5. Дворецков Р.М., Волкова О.С., Радзиковская В.Н., Бурова В.Н. Определение бериллия в современных авиационных материалах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). с. 5.

6. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Механик Е.А. Применение оптико-физических методов измерений для исследований состава новых авиационных материалов // Метрология. 2015. № 1. с. 60-68.

7. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Дворецков Р.М., Зябликова И.Н. Применение модельных растворов при разработке и реализации методик АЭС-ИСП // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 2. с. 10-15.

8. Дворецков Р.М., Курпякова Н.А., Колмыкова Н.А., Карачевцев Ф.Н. Исследование фазового состава диффузионного слоя теплостойкой стали ВКС10-У-Ш // Труды ВИАМ. 2015. № 10. с. 5.
9. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Дворецков Р.М. Определение кремния в никелевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой подготовкой // Труды ВИАМ. 2015. № 12. с. 7.
10. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. Применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // Труды ВИАМ. 2015. № 3. с. 10.
11. Дворецков Р.М., Мазалов И.С., Морозова Г.И., Филонова Е.В. Особенности легирования, фазового состава и структуры никелевого деформируемого жаропрочного сплава ВЖ172 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 4 (706). с. 12-18.
12. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих элементов методом АЭС-ИСП // Труды ВИАМ. 2014. № 11. с. 11.
13. Титов В.И., Гундобин Н.В., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Определение карбида кремния и нитрида алюминия в уплотнительном материале на основе никеля // Труды ВИАМ. 2014. № 5. с. 3.
14. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Спектрофотометрическое определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих тантал // Труды ВИАМ. 2014. № 8. с. 10.
15. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Механик Е.А. Определение легирующих элементов никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. т. 79. № 9. с. 6-9.