———— ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ ——

УДК 669.018:543.423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОДОБАВОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И Ca, Mg, V, Zr, Hf B НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2020 г. Р. М. Дворецков^{а,} *, А. В. Славин^а, А. Ф. Летов^а, Ф. Н. Карачевцев^а

^aВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия *e-mail: r.dvoretskov@gmail.com Поступила в редакцию 03.07.2019 г.

После доработки 21.11.2019 г. Принята к публикации 04.02.2020 г.

Разработана методика определения Ca, Mg, Zr, Hf, V, La, Ce, Y в жаропрочных никелевых сплавах (ЖНС) методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Предложена схема растворения проб ЖНС разных марок в микроволновой системе разложения. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии элементов и внутреннего стандарта. Исследовано влияние времени накопления аналитического сигнала на пределы определения элементов. Оценены метрологические характеристики методики путем анализа модельных растворов и правильность результатов с использованием стандартных образцов никелевых сплавов.

Ключевые слова: методика анализа, никелевые сплавы, микролегирование, редкоземельные металлы, микроволновое растворение, атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно связанная плазма, внутренний стандарт.

DOI: 10.31857/S004445022008006X

Жаропрочные никелевые сплавы (**ЖНС**) обладают многокомпонентным составом, включающим макроэлементы (Ni, Co, Fe, Cr), легирующие элементы (Al, Ti, W, Nb, Mo, Ta, Re, Ru и др.) и примеси (Si, Mn, P и др.). В некоторых марках современных ЖНС необходимо контролировать содержание одновременно до 15 элементов в узких диапазонах содержаний [1]. Кроме того, можно выделить группу элементов Zr, Hf, V, Ca, Mg, La, Ce, Y, которые специально вводят в жаропрочные никелевые сплавы в небольших количествах от 1×10^{-4} до 1 мас. % с целью получения материала с определенными свойствами или структурой.

Введение минимальных добавок циркония улучшает характеристики ползучести, этот элемент сегрегирует по границам зерен, препятствуя образованию трещин и ослабляя зернограничную диффузию, связывает вредные примеси [2]. Активные карбидообразующие элементы V и Hf способствуют повышению жаропрочности [3, 4]. Минимальные добавки Mg, Са приводят к повышению жаропрочности и улучшению штампуемости, так как способствуют измельчению частиц упрочняющей γ'-фазы, а также приводят к связыванию серы, которая является вредной примесью в ЖНС [5, 6]. Редкоземельные металлы (**P3M**) La, Се, Y являются эффективными рафинирующими добавками, связывая S и P. Они также задерживают развитие диффузионных процессов на границах фаз, уменьшают ликвационную неоднородность сплавов, повышают стойкость к высокотемпературной коррозии.

Некоторые марки жаропрочных никелевых сплавов - ВЖМ-4, ВЖМ-5, ВКНА-25, ВЖ-175 и др. - могут иметь заданную структуру, существенным элементом которой служат наночастицы, тормозящие движение дислокаций [7]. Основу технологии получения наноструктурированных ЖНС составляют два металлургических процесса: высокотемпературное вакуумное рафинирование расплава (очистка от примесей О, N, S) и микролегирование РЗМ [8, 9]. При введении РЗМ в чистый металл отсутствуют условия для образования оксидов, нитридов и сульфидов с РЗМ, и все введенные РЗМ расходуются на образование наноструктурных составляющих. "Нанотехнологический процесс микролегирования" это процесс введения от 0.001 до 0.1 мас. % РЗМ в заранее подготовленный расплав с целью формирования при последующей термической обработке наноструктурированного состояния сплава [10, 11].

На сегодняшний день для аналитического контроля высоколегированных сталей и сплавов широко применяют спектральные методы анализа, в том числе с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения. Разработаны методики количественного элементного анализа никелевых сплавов с применением атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на содержание легирующих элементов и некоторых примесей [12, 13] и методики масс-спектрометрического определения примесей [14], однако малые добавки Са, Mg, Zr, Hf, V, La, Се, У в данных работах не определяли. Введение малых добавок перечисленных выше элементов широко используют для придания новых свойств материалам, поэтому разработка методик определения Ca, Mg, La, Ce, Y, Zr, Hf, V в ЖHC в диапазоне концентраций от 0.0001 до 2 мас. % [15] является актуальной задачей.

Цель данной работы — выбор способа растворения, аналитических линий элементов, линии внутреннего стандарта и оценка метрологических характеристик определения Ca, Mg, Zr, Hf, V, La, Ce, Y в высоколегированных жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС-ИСП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты анализа, реактивы. В качестве объектов исследования использовали рабочие пробы сплавов ВЖМ4, ВКНА-25, СДП-1 и стандартные образцы типа ГСО: Н8в и СRМ: IMZ-187, 24X WASP3, 212X 4006, BS 200 (Ni 99.4 мас. %), BS 800, BS 625 A, Alloy 600. Кроме никеля и исследуемых микроэлементов, содержания которых указаны ниже, анализируемые образцы содержали Al, Cr, Co, W, Mo, Ti, Ta, Re, Ru, Nb, Fe, Cu, Si в интервале от 0.01 до $n \times 10$ мас. %.

Для приготовления модельных растворов и растворения проб использовали: деионизированную воду, кислоты HCl, HNO₃, HF ос. ч. HCl и HNO₃ дополнительно очищали дистилляцией без кипения. Для приготовления модельных и градуировочных растворов использовали одноэлементные стандартные растворы ионов элементов "High Purity Standards", содержащие 1 и 10 мг/мл определяемых элементов. Для хранения растворов применяли колбы емк. 50 и 100 мл из полипропилена.

Аппаратура. Для разложения проб использовали микроволновую систему Milestone ETHOS Опе, оснащенную датчиком температуры и автоклавами PRO24 емк. 75 см³ с аварийным сбросом давления. Пробы взвешивали на прецизионных весах HR-200. Массовые доли элементов определяли на спектрометре Agilent 5100. Использовали следующие рабочие параметры прибора: мощность плазмы 1.2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель 0.7 л/мин. Газ — аргон ВЧ 99.998 об. %. Градуировочные зависимости строили методом добавок.

Методика эксперимента. Растворение проб жаропрочных никелевых сплавов. В герметично закрывающиеся автоклавы отбирали стружку проб ЖНС и стандартных образцов массой по 0.2 г. Поскольку La, Ce, Y, Ca, Mg образуют малорастворимые фториды [16], при определении этих элементов использовали растворение в разб. HCl и HNO₃ без добавления HF. В связи с образованием в углеродсодержащих ЖНС труднорастворимых карбидных фаз, при определении Zr, Hf и V использовали растворение в разб. HCl и HNO₃, а также в HF. После растворения пробы переносили в пластиковые колбы емк. 100 мл и разбавляли до метки. При этом в случае растворения без добавления HF нерастворившиеся фракции, содержащие тугоплавкие металлы, отделяли от раствора декантацией. Для определения микроэлементов методом АЭС-ИСП отбирали аликвотную часть и разбавляли до конечной концентрации 1600 мкг/мл.

Выбор аналитических линий элементов и оценка пределов определения. В библиотеке спектральных линий атомно-эмиссионного спектрометра предварительно выбирали несколько наиболее интенсивных линий определяемых элементов-аналитов, для которых затем исследовали матричный эффект и спектральные влияния (интерференции) на модельных растворах, состав которых указан в табл. 1.

По раствору холостого опыта (раствор X), содержащего только разбавленные кислоты (0.15 мл HCl + + 0.2 мл HNO₃ (в случае Zr, Hf, V еще + 0.2 мл HF) на 100 мл воды), на предварительно выбранных длинах волн λ_A определяли интенсивности аналитов, затем измеряли интенсивности сигналов на тех же длинах волн в растворах: содержащих только один аналит с концентрацией 0.25 мг/л (раствор A); Ni и элементы-интерференты в концентрациях, близких к максимально возможным в ЖНС при пересчете в мас. % (раствор И).

Выбор линий внутреннего стандарта. Предварительно выбранные в базе спектральных линий прибора линии элементов, которые не используются при легировании ЖНС Ga, In, Sc, проверяли на возможные интерференционные наложения матричных элементов Ni, Co, Cr.

Для того чтобы оценить эффективность использования указанных линий внутреннего стандарта (**BC**) при определении La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V в ЖНС проводили эксперименты с изменением величины распылительного и плазмообразующего потоков аргона, при этом измеряли интенсивность аналитических линий элементов и BC в растворе сплава BЖМ5 концентрацией 1600 мг/л.

	Раствор А	Раствор И		
аналиты	концентрация, мг/л	интерференты	концентрация, мг/л	
La, Ce, Y, Ca, Mg	0.25	Ni	50	
		Co, Cr	20	
		Ti, Al, Mo, Re, Ru, Fe, Cu	5	
Zr, Hf, V	0.25	Ni	50	
		Co, Cr	20	
		Ti, W, Mo, Ta, Nb, Re, Ru	5	

Таблица 1. Состав растворов для выбора аналитических линий

Оценка метрологических характеристик. Для оценки метрологических характеристик при определении La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V в ЖНС использовали модельные растворы, приготовленные из стандартных образцов растворов ионов отдельных элементов.

Для оценки правильности разработанного подхода при определении Ca, Mg, Zr, Hf, V использовали стандартные образцы (CO) никелевых сплавов. Правильность разработанного подхода при определении La, Ce, Y оценивали способом варьирования навески.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроволновую систему пробоподготовки использовали для растворения высоколегированных ЖНС разных марок, содержащих в том числе Са, Mg, Zr, Hf, V, La, Ce, Y. Жаропрочные никелевые сплавы по составу условно разделили на три группы, отличающиеся содержанием Cr, Co, тугоплавких металлов и углерода.

Для полного разложения проб ЖНС первой группы (С < 0.1%, Сг < 20%, Со < 15%, тугоплавкие металлы <20%) достаточны следующие условия растворения: состав кислотной смеси H_2O + + HCl + HNO₃ (+ HF) 10 : 3 : 1 (: 1) мл, нагревание в течение 20 мин до 160°С и выдержка 20 мин.

Для полного разложения проб ЖНС второй группы (C > 0.1%, Cr < 20%, Co < 15%, тугоплавкие металлы >10%) потребовались более жесткие условия: увеличили объем HNO₃ (и HF) до 2 мл, время выдержки до 30 мин и температуру выдержки до 180°С.

Для полного разложения проб ЖНС третьей группы (Cr > 20%, Co > 15%) использовали растворение в две стадии: на первой добавляли 10 мл HCl для полного растворения Cr, на второй – 5 мл H₂O, 1 мл HNO₃ (и 1 мл HF) для растворения остальных

компонентов. На каждой стадии нагревали в течение 20 мин до 160°С и выдерживали 20 мин.

При АЭС-ИСП-анализе спектры элементов, присутствующих в пробах ЖНС, могут перекрываться и изменять уровень фона или аналитического сигнала. Путем волнового сканирования измерили интенсивности исследуемых элементов в модельных растворах. Положительное заключение о наличии спектральных наложений и влиянии матричного эффекта делали в случае значительного превышения (более чем в два раза) концентрации определяемого элемента в растворе И по сравнению с пределами обнаружения c_{\min} , рассчитанными по 3*s*-критерию при n = 10 (табл. 2).

Следует отметить, что растворение ЖНС без добавления НF для дальнейшего АЭС-ИСПопределения малых содержаний Са, Mg, La, Ce, Y перспективно, поскольку существенно уменьшает количество потенциальных интерферентов при анализе, так как без фтороводородной кислоты W, Nb, Ta, Hf, Zr при выбранных условиях в раствор не переходят, а Мо переходит только частично. Вид спектров вблизи исследуемых длин волн La иллюстрирует полученные данные (рис. 1).

Таким образом, для определения La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V в жаропрочных никелевых сплавах выбраны аналитические линии, свободные от значимых спектральных наложений и матричного эффекта (табл. 3).

Одним из способов снижения погрешности в АЭС-ИСП является применение внутреннего стандарта. При этом в качестве аналитического сигнала используют интенсивность спектральной линии аналита, умноженную на коэффициент, который равен отношению интенсивностей линии BC, измеренных в анализируемом растворе и в растворе холостого опыта.

Измерили интенсивности сигнала на линиях Ga, In, Sc в растворе холостого опыта и в растворах Ni концентрацией 100, 1000, 2000 мкг/мл, в рас-

			-			
А	λ_A , нм	И	λ _И , нм	с _{тіп} , мг/л	Концентрации аналита в растворе И, мг/л	Комментарий
Hf	277.336	Cr	227.331	0.003	0.065	Превышение в 22 раза
Hf	350.522	Ni	350.521	0.007	0.017	Превышение в 2 раза
Hf	264.141	Cr	264.128	0.002	0.003	На уровне ХО*
V	311.070	Ti	311.070	0.001	0.045	Превышение в 45 раз
V	327.112	Zr	327.112	0.004	0.054	Превышение в 12 раз
V	309.310	Mg	309.299	0.001	0.001	На уровне ХО
Zr	357.247	W	357.248	0.001	0.052	Превышение в 50 раз
Zr	327.927	Nb	327.925	0.002	0.006	Превышение в 3 раза
Zr	343.823	Nb	343.842	0.001	0.001	На уровне ХО
La	492.178	Ti	492.177	0.001	0.016	Превышение в 11 раз
La	379.477	Fe	379.500	0.0005	0.0004	На уровне ХО
La	408.671	Fe	408.709	0.0005	0.0006	На уровне ХО
Ce	446.021	Ru	446.003	0.003	0.006	Превышение в 2 раза
Ce	462.816	Ar	462.844	0.021	0.010	Высокий c _{min}
Ce	407.347	_	_	0.005	0.001	На уровне ХО
Y	360.074	Ni	360.082	0.0003	0.001	Превышение в 2 раза
Y	490.012	La	489.992	0.001	0.002	Превышение в 4 раза
Y	377.433	Со	377.459	0.0003	0.0003	На уровне ХО
Ca	422.673	Cr	422.675	0.0007	0.002	Превышение в 4 раза
Ca	315.887	Co	315.877	0.003	0.002	На уровне ХО
Ca	396.847	-	_	0.001	0.001	На уровне ХО
Mg	279.800	Mo	279.802	0.010	0.0002	Высокий c _{min}
Mg	293.651	Re	293.650	0.030	0.0001	Высокий c _{min}
Mg	279.553	Ru	279.534	0.0001	0.0001	На уровне ХО

Таблица 2. Эффекты от спектральных влияний на длины волн аналитов (И – вероятный интерферент)

* Холостой опыт.

творах Со и Сг концентрацией 25, 50, 100 мкг/мл. Заключение о наличии спектральных наложений делали аналогично эксперименту по выбору аналитических линий элементов. Отношение измеренных интенсивностей Ga, In, Sc I_{BC} в растворах макроэлементов (не содержащих Ga, In, Sc) к пределу обнаружения Ga, In, Sc даны в табл. 4.

Таким образом, по причине возможных спектральных наложений при определении элементов в растворах никелевых сплавов, содержащих более 100 мкг/мл никеля, в качестве ВС не рекомендуется выбирать линию Ga 294.363 нм. В случае растворов, где концентрация Со и Сг более 25 мкг/мл в качестве ВС не рекомендуется выбирать линии Sc 255.235 нм и Ga 294.363 нм соответственно.

Эксперименты с раствором сплава ВЖМ5 показали, что при увеличении потока газа, формирующего плазму, в интервале 11.5—14.5 л/мин интенсивность и аналитических линий элементов, и ВС изменяются аналогично и не более чем в 0.99—1.04 раза (рис. 2). При изменении потока газа, подаваемого на распылитель, в интервале 0.60—0.85 л/мин интенсивность исследуемых линий элементов и ВС меняются в большей степени и зависимости имеют разный характер (рис. 3).



Рис. 1. Вид спектров растворов La (--) и интерферентов И (--) вблизи различных аналитических линий лантана.

Если учитывать форму полученной зависимости, то для коррекции сигнала при случайных колебаниях потока газа распылителя для исследованных аналитических линий элементов целесообразнее использовать соответствующие им линии BC (табл. 5).

Изучено влияние времени измерения аналитического сигнала на величину предела определения элементов. Для раствора Ni с концентрацией 2 г/л измеряли интенсивности на предварительно выбранных аналитических линиях (время измерения 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 с) и вычисляли пределы определения $c_{\rm lim}$ по 3*s*-критерию при *n* = 10. Увеличение времени измерения с 5 до 40 с приводит к снижению пределов определения для аналитической линии La 379.477 нм в 4 раза, а для Се 407.347 в 13 раз (рис. 4а, 46). Дальнейшее увеличение продолжительности измерения аналитического сигнала незначительно сказывается на пределах определения элементов.

Модельные растворы применяли в качестве образцов сравнения (**OC**), которые содержали матричные, легирующие элементы ЖНС и определяемые элементы La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V. Диапазоны содержаний определяемых элеметов разбивали на поддиапазоны и выбирали опорные значения концентраций элементов c_m . Относительные погрешности опорных значений массо-

вой доли элементов в ОС не превышали 2%. Их оценивали путем суммирования допустимых систематических и случайных погрешностей используемых дозаторов, мерных колб и аттестованных значений ГСО ионов элементов в растворе. Метрологические характеристики разрабатываемой методики оценивали согласно РМГ 61-2010.

Таблица 3. Выбранные аналитические линии элементов жаропрочных никелевых сплавов и пределы определения элементов (содержание никеля 2 г/л)

Элемент	Рекомен лин	дуемая ия	Альтернативная линия		
	λ, нм	$c_{ m lim},$ мг/л	λ, нм	$c_{ m lim},$ мг/л	
V	309.310	0.001	312.621	0.002	
Zr	343.823	0.003	349.619	0.004	
Hf	339.979	0.002	264.141	0.004	
Ce	407.347	0.01	418.659	0.01	
Y	377.433	0.0004	378.869	0.001	
La	379.477	0.001	408.671	0.002	
Ca	396.847	0.001	393.366	0.001	
Mg	279.553	0.0002	280.270	0.0004	

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 75 № 8 2020

	Внутренний стандарт и длина волны, нм						
Концентрация, мкг/мл	Ga 287.423	Ga 294.363	In 230.606	In 325.609	In 410.176	Sc 255.235	Sc 424.682
			Никель				
100	1	2	1	1	1	1	1
1000	1	5	2	1	1	1	2
2000	1	31	3	1	1	1	2
			Кобальт			<u>י</u>	
25	1	1	1	1	1	2	1
50	1	1	1	1	1	8	1
100	1	1	1	1	1	33	1
Хром							
25	1	2	1	1	1	1	1
50	1	6	1	1	1	1	1
100	1	11	1	1	1	1	1

Таблица 4. Отношение измеренных интенсивностей Ga, In, Sc в растворах макроэлементов (Ni, Co, Cr) к пределу обнаружения ($I_{\rm BC}/c_{\rm min}$)

Относительные стандартные отклонения повторяемости s_r и внутрилабораторной прецизионности $s_{\rm R}$, а также относительная погрешность Δ представлены в табл. 6.

Результаты определения Hf, V, Zr, Mg, Ca методом АЭС-ИСП в стандартных образцах никелевых сплавов, аттестованные значения СО и рассчитанный критерий Стьюдента представле-

Таблица 5. Аналитические линии элементов и соответствующие им длины волн внутренних стандартов

Элемент и аналитическая линия, нм	Внутренний стандарт и длина волны, нм
Ca 396.847	In 410.176 или Sc 424.682
Ce 407.347	
La 379.477	
Y 377.433	
Zr 343.823	In 325.609 или Ga 287.423
V 309.310	
Mg 279.553	Sc 255.235 или In 230.606
Hf 339.979	

ны в табл. 7. Поскольку во всех рассмотренных случаях при определении Hf, V, Zr, Mg, Са рассчитанный критерий $t < t_{\text{табл}}$, разница между аттестованными и полученными значениями незначима.

Правильность разработанного подхода для определения La, Ce, Y в ЖНС проверяли с использованием метода варьирования навески рабочих проб, поскольку данные элементы в используемых СО никелевых сплавов отсутствуют. Для сравнения двух средних результатов применяли модифицированный тест Стьюдента [17]. Отбирали навески 0.1 и 0.5 г никелевых сплавов ВКНА-25 и СДП-1 по три навески каждого сплава. В этом случае суммарная конечная концентрация всех элементов в анализируемых растворах составляла 1000 мкг/мл. Проводили АЭС-ИСП-определение La, Ce, Y. По двум сериям данных, полученным по каждой навеске, рассчитали средние $\overline{X}_{0.1}$ и $\overline{X}_{0.5}$; стандартные отклонения $s_{0.1}$ и $s_{0.5}$ и дисперсии $s_{0.1}^2$ и $s_{0.5}^2$ (табл. 8).

Для того чтобы установить, имеется ли значимое различие между величинами дисперсий обеих серий, использовали тест Фишера. Отношение большей дисперсии к меньшей сравнивали с табличным коэффициентом Фишера $F_{\text{табл}}$ (P = 0.95, $f_1 = 3, f_2 = 3$) = 9.28. Поскольку отношение дисперсий меньше, чем соответствующее значение *F*_{табл}, дисперсии однородны. Значимость различия



Рис. 2. Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворе сплава ВЖМ5 при изменении плазмообразующего потока газа. Для аналитов использованы рекомендуемые линии из табл. 3: 1 - Mg, 2 - Zr, 3 - La, 4 - V, 5 - Y, 6 - Ce, 7 - Ca, 8 - Hf; для BC использованы линии, нм: 1 - In 230.606, 2 - In 325.609, 3 - In 410.176, 4 - Ga 287.423, 5 - Sc 255.235, 6 - Sc 424.682.



Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворе сплава ВЖМ5 при изменении расхода распылительного потока газа. Для аналитов использованы рекомендуемые линии из табл. 3: I - Mg, 2 - Zr, 3 - La, 4 - V, 5 - Y, 6 - Ce, 7 - Ca, 8 - Hf; для BC использованы линии, нм: I - In 230.606, 2 - In 325.609, 3 - In 410.176, 4 - Ga 287.423, 5 - Sc 255.235, 6 - Sc 424.682.

Таблица 6. Показатели повторяемости, промежуточной прецизионности и точности (границы погрешности при доверительной вероятности *P* = 0.95)

	Пиопородии	Показатель	Показательпромежуточной	Границы
Элемент	дианазоны,	повторяемости, s_{r} , отн. %,	прецизионности, <i>s</i> _{I(TO)} ,	погрешности
	Mac. 70	не более	отн. %, не более	Δ , отн. %, не более
La	0.0001-0.01	1	2	9
	0.01-0.5	0.2	2	2
Ce	0.0002 - 0.002	1	2	7
	0.002 - 0.1	0.4	1	2
Y	0.0001-0.01	1	3	6
	0.01-0.2	1	1	2
V	0.005-0.1	2	4	6
	0.1-2	1	1	2
Zr	0.005-0.1	2	2	4
	0.1-2	1	1	2
Hf	0.005 - 0.1	2	2	4
	0.1-2	1	1	2
Ca	0.001-0.01	2	4	10
	0.01-0.5	2	3	4
Mg	0.0001 - 0.01	2	3	10
	0.01-0.5	2	2	4



5 c ■ 10 c [®] 20 c ■ 30 c [®] 40 c [₩] 50 c [®] 60 c



Рис. 4. Изменение пределов определения при разной продолжительности измерения сигнала (с) для выбранных линий элементов, нм: (а) – Mg, V, Zr, Y, Ca; (б) – Ce, Hf, La.

Таблица 7. Аттестованные содержания (мас. %) в стандартных образцах и результаты определения элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Элемент	СО	Аттестованное значение в СО ± погрешность	Полученное значение $\overline{X} \pm \Delta (n = 3, P = 0.95)$	Сравнение <i>t</i> _{расч} и <i>t</i> _{табл}
Hf	IMZ-187	1.50 ± 0.07	1.46 ± 0.04	0.97 < 4.30
V	BS 625A	0.015 ± 0.001	0.014 ± 0.007	0.52 < 4.30
	24X WASP3	0.082 ± 0.004	0.077 ± 0.009	1.69 < 4.30
	Н8в	0.58 ± 0.01	0.60 ± 0.02	2.75 < 4.30
Zr	BS 800	0.0018 ± 0.0002	0.0019 ± 0.0002	0.79 < 4.30
	IMZ-187	0.029 ± 0.002	0.030 ± 0.004	0.73 < 4.30
	24X WASP3	0.146 ± 0.003	0.143 ± 0.007	1.31 < 4.30
Mg	Н8в	0.0015 ± 0.0001	0.0017 ± 0.0004	2.11 < 4.30
	BS 625A	0.0042 ± 0.0002	0.005 ± 0.001	1.09 < 4.30
	212X 4006	0.107 ± 0.005	0.11 ± 0.02	0.75 < 4.30
Ca	BS 200	0.0003 ± 0.0001	0.00025 ± 0.00009	2.54 < 4.30
	Alloy 600	0.0010 ± 0.0003	0.0014 ± 0.0007	1.75 < 4.30

Таблица 8. Шихтовой состав* и результаты (мас. %) определения элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в пробах жаропрочных никелевых сплавов, содержащих La, Ce, Y, из навесок 0.1 и 0.5 г

Vapautapuotuva	Сплав І	Сплав СДП-1				
ларактеристика	La	Ce	Y			
Результаты, полученные из навески 0.1 г						
Среднее <i>X</i> _{0.1}	0.00097	0.00076	1.26			
<i>S</i> _{0.1}	0.00025	0.00009	0.02			
$S_{0.1}^2$	0.0000001	0.00000001	0.0003			
Результаты, полученные из навески 0.5 г						
Среднее <i>X</i> _{0.5}	0.00092	0.00070	1.24			
<i>S</i> _{0.5}	0.00022	0.00010	0.02			
$S_{0.5}^2$	0.0000001	0.00000001	0.0003			
* ***		~	~ 1			

* Шихтовой состав модельных проб, мас. %: La – 0.0005-0.001, Ce – 0.0005-0.001, Y – 1.0-1.5.

между двумя средними значениями $X_{0.1}$ и $X_{0.5}$ проверяли путем сравнения табличного коэффициента Стьюдента $t_{\text{табл.}}$ ($P = 0.95, f = n_{0.1} + n_{0.5} - 2 = 4$) = 2.78 с рассчитанным *t*-критерием (табл. 9). Рассчитанные значения $t < t_{\text{табл.}}$, поэтому разница между средними значениями двух серий данных, полученных при определении La, Ce, Y в пробах ЖНС из навесок 0.1 и 0.5 г, для исследуемых элементов незначима.

* * *

Предложен и реализован методический подход для определения La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V в жаропрочных Ni-сплавах, легированных Cr и Co. методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой. Выбран состав кислотных смесей для растворения. Предложено два варианта растворения в разбавленных кислотах – с HF и без HF в зависимости от определяемых элементов. Исследован способ микроволновой подготовки ЖНС – предложена схема растворения проб разных марок ЖНС, отличающихся главным образом содержанием Cr, Co, тугоплавких металлов и углерода. Исследованы матричные и межэлементные влияния на аналитический сигнал определяемых элементов, выбраны свободные от значимых интерференционных наложений и матричного эффекта аналитические линии La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V и соответствующие им линии внутренних стандартов. Для выбранных аналитических линий исследовано влияние времени измерения сигнала на пределы определения элементов. С помощью модельных растворов оценены показатели повторяемости, промежуточной прецизионности и точности методики определения La, Ce, Y, Ca, Mg, Zr, Hf, V в ЖНС методом АЭС-ИСП. Проверена правильность разработанного подхода с использованием ГСО никелевых сплавов. Разработана методика определения элементов в сплавах и материалах на никелевой основе. в том числе в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС-ИСП.

Работа проведена при реализации направления 2.1 "Фундаментально-ориентированные исследования" ("Стратегические направления развития ма-

Таблица 9. Сравнение тестовых критериев с табличными значениями коэффициентов Фишера и Стьюдента для двух серий данных, полученных для навесок жаропрочных никелевых сплавов 0.1 и 0.5 г

Критерий	Сплав В	Сплав СДП-1				
Критерии	La Ce		Y			
Сравнение дисперсий с использованием критерия Фишера						
Отношение дисперсий	1.40	1.07	1.09			
F _{табл}	9.28					
Сравнение средних с использованием модифицированного теста Стьюдента						
Среднее s	0.00024	0.00009	0.017			
t _{расч}	0.26	0.78	1.46			
t _{табл}	2.78					

том 75

2020

Nº 8

териалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. C. 55. doi: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71
- 2. Лысенко Н.А., Педаш А.А., Коломойцев А.Г., Цивирко Э.И. Структура и свойства модифицированных бором и цирконием жаропрочных никелевых сплавов, прошедших ВТОР // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 4(706). С. 7.
- 3. Абраимов Н.В., Шкретов Ю.П., Лукина В.В. Влияние ванадия на высокотемпературное окисление никелевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 1. С. 1.
- Перевалова О.Б. Влияние легирования гафнием и бором на параметры зеренной структуры интерметаллида Ni₃Al // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 100. № 2. С. 84.
- 5. Кабанов И.В., Буцкий Е.В., Григорович К.В., Арсенкин А.М. Моделирование образования сульфидных фаз в сплаве XH60BT // Электрометаллургия. 2017. № 3. С. 13.
- Востриков А.В., Волков А.М., Бакрадзе М.М. Разработка и исследование нового гранулируемого дискового сплава ВЖ178П для перспективных авиационных ГТД // Цветные металлы. 2018. № 8. С. 80.
- 7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 3. С. 47.
- 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.
- Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Перспективные разработки ВИАМ в области наноматериалов и нанотехнологий // Все

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 6. С. 9.

- Сидоров В.В., Ригин В.Е., Зайцев Д.В., Тимофеева О.Б. Закономерности образования наноструктурированного состояния в монокристаллах высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ при его микролегировании лантаном // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 9(735). С. 40.
- Горюнов А.В., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Зайцев Д.В. Формирование наноструктурированного состояния в литейном жаропрочном сплаве ВЖМ4-ВИ при микролегировании его лантаном // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3(28). С. 39.
- 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 // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 6.
- Каблов Е.Н., Карпов Ю.А., Титов В.И., Карфидова К.Е., Кудрявцева Г.С., Гундобин Н.В. Определение рения и рутения в наноструктурированных жаропрочных никелевых сплавах для авиационнокосмической техники // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 6.
- 14. Алексеев А.В., Якимович П.В., Лейкин А.Ю. Анализ никелевых сплавов методом ИСП-МС с лазерной абляцией // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). С. 104. URL: http://www.viam-works.ru (10.04.2019). https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-5-12-12
- 15. Шеин Е.А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 3(39). С. 10. URL: http://www.viamworks.ru (10.04.2019). https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-4-4
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
- Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 47 с.
- 18. 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.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33