



УДК 543.51:669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-2-2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ФОСФОРА
В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ
ИСП-МС**

П.В. Якимович

А.В. Алексеев

кандидат биологических наук

П.Г. Мин

Октябрь 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 543.51:669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-2-2

П.В. Якимович¹, А.В. Алексеев¹, П.Г. Мин¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ФОСФОРА В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ИСП-МС

Проведено определение массовой доли фосфора (менее 0,001% (по массе)) в стандартных образцах никелевых сплавов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Спектральные интерференции устранены с помощью уравнения математической коррекции. Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 в диапазоне концентраций 0,0006–0,0065% (по массе), предел обнаружения составил 0,7 мкг/л, предел определения в сплавах: 0,0004% (по массе).

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИСП-МС, никелевые сплавы, определение фосфора, микроволновая пробоподготовка.

P.V. Yakimovitch, A.V. Alekseev, P.G. Min

DETERMINATION OF LOW PHOSPHORUS CONTENT IN HEAT-RESISTING NICKEL ALLOYS BY ICP-MS METHOD

Determination of phosphorus mass content (less than 0,001% wt.) in standard specimens of nickel alloys was carried out by mass-spectrometry method with inductively coupled plasma (ICP-MS). Spectral interferences were eliminated using mathematical correction equation. The technique of sample dissolving and its preparation for analysis was presented. Relative standard deviation doesn't exceed 0,05 in the concentration range of 0,0006–0,0065% wt. A detection limit in solution is 0,7µg/l, a detection limit in alloys – 0,0004 % wt.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, nickel alloys, phosphorus determination, microwave sample preparation.

¹Федеральное 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

Введение

Высокие требования предъявляются к литейным жаропрочным никелевым сплавам, предназначенным для литья лопаток и других деталей горячего тракта газотурбинных двигателей и газотурбинных установок, так как эти детали испытывают наибольшие тепловые и силовые нагрузки [1–9]. Одним из таких требований является обеспечение ультранизкого содержания вредных примесей, в частности фосфора [10–14].

В зарубежной литературе имеются противоречивые сведения о влиянии фосфора на свойства жаропрочных сплавов. В работе [15] показано, что при повышении содержания фосфора в сплаве DZ125L с 0,0005 до 0,0052% (по массе) долговечность при испытании на длительную прочность (при 760°C; $\sigma=804$ МПа) снизилась с 336 до 126 ч. В работе [16] показано, что при повышении в литейном жаропрочном сплаве M963 содержания фосфора с 0,002 до 0,010% (по массе) существенно снижаются длительная прочность и пластичность при повышенных температурах. В отличие от указанных исследований в работе [17] установлено, что в сплаве IN718 при увеличении содержания фосфора с 0,003 до 0,020% повышаются значения длительной прочности при температурах 650 и 750°C и характеристики ползучести.

В отечественной литературе приводится только отрицательное влияние фосфора на свойства и структуру жаропрочных сплавов. В работах [13, 14] установлено, что в сплавах с содержанием фосфора >0,01% жаропрочные свойства снижаются, увеличивается микропористость, более интенсивно протекает процесс коагуляции упрочняющей γ' -фазы.

По техническим условиям (ТУ) содержание фосфора в отечественных литейных жаропрочных сплавах должно быть (не более): 0,015% – для сплавов с равноосной структурой; 0,010% – для сплавов с направленной и монокристаллической структурой.

Фосфор может попадать в сплав из металлических шихтовых материалов и футеровки плавильного тигля. Содержание фосфора, попадающего из шихтовых материалов, можно проконтролировать, а из плавильного тигля фосфор переходит в сплав неконтролируемо, что может привести к повышенному (выше нормы ТУ) содержанию его в сплаве. Кроме того, при определении содержания примеси фосфора в жаропрочных никелевых сплавах различными методами наблюдается большой разброс в значениях, что недопустимо, поскольку усложняет проведение работ по рафинированию данной примеси, поэтому точное определение его содержания в сплавах с минимальной погрешностью является актуальной задачей.

Общедоступный в лабораториях спектрофотометрический метод определения содержания фосфора (от 0,005 до 0,050% (по массе)) основан на образовании желтого фосфорно-ванадиймолибденового комплекса в среде азотной кислоты и последующем измерении оптической плотности при длине волны 440 нм [18]. Для измерения более низкого содержания фосфора в никелевых сплавах существуют стандартизованные методы измерений – экстракционно-фотометрические методы (при содержании фосфора от 0,0005 до 0,05% (по массе)), основанные на экстракции фосфорно-ванадиймолибденового или фосфорно-молибденового комплекса органическими растворителями [18, 19]. Данные методы применяют, когда нет доступа к более дорогому аналитическому оборудованию (ICP-AES, ICP-MS, GDMS, Spark-AES), однако они имеют множество недостатков (длительное проведение и сложность анализов, сильное влияние состава анализируемого объекта на процесс комплексообразования) появилось большое количество методик по определению примесей для образцов различного состава, использованию множества реагентов.

На металлургических предприятиях для экспресс-контроля содержания фосфора (от 0,001% и более (по массе)) в сплавах используют в основном искровую атомно-эмиссионную спектрометрию (Spark-AES). К достоинствам данного метода можно отнести возможность одновременного определения всех легирующих элементов сплава, включая основу, без химического разложения проб, к недостаткам – необходимость наличия твердых стандартных образцов для каждого анализируемого сплава, плохую чувствительность определения некоторых вредных примесей в сплавах (Zn, Pb, Bi, Tl, Sn, Sb, Te, As, Se), значительные спектральные помехи от основных легирующих элементов сплава, затрудняющие определение вредных примесей, в том числе фосфора [20].

В настоящее время для определения элементного состава сплавов все большее распространение приобретает метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), позволяющий проводить многоэлементный анализ сплавов после предварительного кислотного растворения [20]. При определении содержания примесей в сплавах методом ICP-AES возникают те же проблемы, что и в методе Spark-AES. Тем не менее ввод растворенных образцов в плазму позволяет проводить градуировку методом стандартных добавок (без применения твердых стандартных образцов), а также есть возможность выбора большего числа аналитических линий [20]. В лаборатории ВИАМ на приборе Varian 730 ES возможно определение содержания лишь некоторых примесей в сложнолегированных никелевых сплавах (длина волны, нм): P (178,222), As (193,696), Cd (214,439), Mn (257,610), Fe (238,204), Ag (328,068),

Sn (189,925). Нижняя граница определяемых концентраций фосфора в сплавах (по критерию 9σ) составляет 0,0005% (по массе) при распылении анализируемых растворов концентрацией 10 г/л и продолжительности измерения реплики 15 с.

Наиболее перспективным методом определения вредных примесей и фосфора в сплавах является масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом постоянного тока (GDMS), которая входит в группу основных методов анализа проводящих электрический ток твердых образцов. В России этот метод металлургическими предприятиями практически не используется из-за высокой стоимости приборов. Нижние пределы определяемых концентраций фосфора и серы в сплавах достигают 0,1 мкг/г, по многим элементам в режиме среднего разрешения – от 0,01 до 1 мкг/г, в режиме низкого разрешения – менее 0,001 мкг/г. Уникальность данного метода заключается в более низком матричном эффекте при ионизации пробы в тлеющем разряде по сравнению с другими способами ионизации (искровые источники или индуктивно связанная плазма), что позволяет проводить полуколичественный анализ твердых образцов неизвестного состава по факторам относительной чувствительности, определенных ранее для другой матрицы известного состава [21, 22].

В настоящее время в лаборатории ВИАМ для определения содержания вредных примесей и фосфора в сплавах и чистых шихтовых материалах используют квадрупольную масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). С помощью данного метода возможно осуществлять многоэлементный анализ с высокой точностью, чувствительностью и селективностью. Эксперименты нетрудоемкие и занимают немного времени [23–26]. Однако при определении фосфора данным методом возникают сложности по причине наличия масс-спектральных наложений (интерференций) иона $^{31}\text{P}^+$ с полиатомными ионами $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$, $^{15}\text{N}_2\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^{18}\text{OH}^+$ и $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ [23, 26, 27], что препятствует определению низкого содержания фосфора.

Таким образом, цель данной работы заключалась в изыскании способов повышения точности определения низкого содержания фосфора в никелевых сплавах методом ИСП-МС путем преодоления спектральных наложений и выбора оптимальных условий измерений.

Материалы и методы

Аппаратура

Определение фосфора методом ИСП-МС выполняли на масс-спектрометре iCAP Qc (Thermo Fisher Scientific, Германия). Рабочие параметры прибора, при которых проводились

эксперименты, представлены в табл. 1. Инструментальные параметры и расходы потоков аргона устанавливали в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения ионов изотопов ${}^7\text{Li} \geq 35000$, ${}^{115}\text{In} \geq 190000$ и ${}^{238}\text{U} \geq 300000$ имп/с/(мкг/дм³), наименьший уровень оксидных ионов (отношение ${}^{156}\text{CeO}/{}^{140}\text{Ce} \leq 0,015$), наименьший уровень двухзарядных ионов (отношение ${}^{137}\text{Ba}^{2+}/{}^{137}\text{Ba} \leq 0,02$) в настроечном растворе, используемом для настройки чувствительности прибора, содержащем Li, In, Ba, Ce, U концентрацией 1 мкг/дм³ (каждый).

Таблица 1

Параметры прибора и измерений

Параметр	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14,0
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	0,93
Перистальтический насос, об/мин	30
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF-генератора, Вт	1350
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	30
Число реплик для образца	3
Продолжительность интегрирования (Dwell time), с	0,03* и 0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	164
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	3,6
Разрешение	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Температура распылительной камеры, °С	2,7

* Для измерения массы изотопов ${}^{15}\text{N}$ и ${}^{31}\text{P}$.

В процессе всех измерений использовали кварцевую циклонную распылительную камеру с термоэлектрическим охлаждением, полуразборную горелку с кварцевым инжектором диаметром 2,5 мм. Для растворения пробы при нагревании применяли микроволновую систему MARS 6 (SEM, США) в тефлоновых автоклавах MARS Xpress Plus (SEM, США) объемом 100 см³ с аварийным сбросом давления.

Реагенты и объекты исследования

Кислоты HNO₃ и HCl получали с помощью суббойлерной дистилляции в аппарате BSB-939-IR (Berghof, Германия), применяли исходные растворы кислот марки «осч». Также использовали кислоту 40% (по массе) HF (Hydrofluoric acid 40% for analysis EMSURE® ISO, Reag. Ph. Eur.) производства Merck KGaA (Германия). Деионизованная вода (проводимость не менее 18,2 МОм/см) использовалась во всех экспериментах как растворитель. Стандартный раствор фосфора концентрацией 1 мг/л приготовлен из стандартного раствора 1000 мг/л (High-Purity Standards, США) путем последовательно-

го десятикратного разбавления водой. Также использовали стандартный раствор In концентрацией 1000 мг/л (High-Purity Standards, США), рабочие растворы In концентрацией 0,2 мг/л приготовлены путем последовательного разбавления водой.

В работе использовали следующие сертифицированные стандартные образцы (СО) состава сплавов: Н13г (ХН62МВКЮ, ГСО 1479-91П) и Н5в (ХН78Т, ГСО 1635-93П), ЗАО «Институт стандартных образцов», Россия; IMZ-187, (Institute for ferrous metallurgy, Польша); 80А (Pyromet Alloy), Carpenter technology corporation, США; BS 625А (Inconel 625), Brammer standard company, США; SRM 1775 (Refractory Alloy MP-35-N), NIST, США. Все вышеприведенные сплавы – на никелевой основе.

Пробоподготовка образцов

Образцы Н13г, Н5в, IMZ-187 и 80А массой по 0,5 г (каждый) растворяли в смеси: вода (20 мл)+HCl (6 мл)+HNO₃ (2 мл)+HF (2 мл) при нагревании в микроволновой системе при 120°C в течение 20 мин. Такая схема растворения пригодна для Ni–Cr сплавов с низким содержанием тугоплавких элементов (Mo, W, Ta, Nb) [15, 26–29]. Образцы SRM 1775 и BS 625А массой 0,5 г (каждый) растворяли в смеси: вода (5 мл)+HF (5 мл)+HNO₃ (5 мл) при нагревании в микроволновой системе при 200°C в течение 10 мин, а затем при 180°C в течение 30 мин. Выбор данных способов растворения обусловлен высоким содержанием хрома (до 22% (по массе)) и тугоплавких элементов в исследуемых образцах [17, 28–31]. Далее исследуемые образцы разбавляли водой до конечной концентрации растворенного вещества 0,5 и 1 г/л.

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации фосфора использовали метод стандартных добавок. Внутренний стандарт In применяли для коррекции временного дрейфа сигнала в течение измерений и матричного влияния компонентов основы сплава на интенсивность сигналов определяемых элементов, тем самым повышая точность результатов анализа.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение спектрометра Qtegra.

Результаты

Как отмечено ранее, высокий уровень фона при $m/z=31$ обусловлен образованием в плазме молекулярных ионов азота (преимущественно $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$) вследствие поступления в плазму растворителя и азотной кислоты при распылении разбавленных кислотных растворов никелевых сплавов. Концентрация, эквивалентная фону (КЭФ) при измерении разбавленного «холостого» раствора с максимальной концентрацией азотной кислоты (что соответствует условиям пробоподготовки с 5 мл HNO₃), состави-

ла 12,5 мкг/л (ppb), при уменьшении концентрации азотной кислоты в 2 раза КЭФ меняется мало и составляет 11,8 мкг/л, а при увеличении концентрации азотной кислоты в 2 раза – КЭФ повышается до 16 мкг/л. Таким образом, при измерении растворов с концентрацией растворенного вещества 1 г/л азотная кислота оказывает существенное влияние на уровень фона при $m/z=31$. Для учета вклада полиатомных ионов при $m/z=31$ необходимо проводить математическую коррекцию с учетом интенсивностей сигнала при $m/z=15$. Уравнение коррекции подбирали экспериментальным путем при измерении растворов стандартного образца 80А, приготовленных двумя вышеописанными способами, с концентрацией растворенного вещества сплава 1 г/л (концентрация азотной кислоты в них различалась в 2,5 раза). Полученное уравнение имело вид:

$$31P=31P-k \cdot 15N,$$

где 31P и 15N интенсивности при $m/z=31$ и 15 соответственно, $k=0,04$ – коэффициент уравнения коррекции.

Коэффициент k в уравнении коррекции подбирали вручную таким образом, чтобы КЭФ при измерении «холостых» растворов (соответствующих двум условиям растворения сплава, с отличающейся в 2,5 раза концентрацией HNO_3) имели близкие положительные значения. С применением уравнения коррекции в данном эксперименте удалось снизить КЭФ с 16 до 9,1 мкг/л. В дальнейших экспериментах с концентрацией сплавов 0,5 и 1 г/л применялось уравнение коррекции с $k=0,04$.

Определение содержания фосфора в стандартных образцах при его содержании больше 0,001% (по массе)

В работе выполнено определение содержания фосфора в интервале 0,0014–0,0065% (по массе) в трех сертифицированных стандартных образцах – Н5в, Н13г и BS 625А, с использованием и без использования уравнения коррекции, а также с внутренним стандартом и без него (табл. 2).

По данным табл. 2 видно, что наиболее точным является определение с использованием уравнения коррекции и внутреннего стандарта, при этом достигается лучшее соответствие найденного и аттестованного значения.

Значения относительных стандартных отклонений (s_r) при определении содержания фосфора в вышеописанных стандартных образцах с использованием уравнения коррекции и без него, а также с внутренним стандартом и без него представлены в табл. 3.

Таблица 2

**Результаты определения содержания фосфора в стандартных образцах
никелевого сплава***

Стандартный образец	Содержание фосфора, % (по массе), при определении			
	с уравнением коррекции и внутренним стандартом	без уравнения коррекции и с внутренним стандартом	с уравнением коррекции и без внутреннего стандарта	без уравнения коррекции и внутреннего стандарта
H5в (0,0014±0,0002% (по массе))**	0,00137±0,00006***	0,00130±0,00005	0,00163±0,00007	0,00165±0,00006
H13г (0,0018±0,0002% (по массе))	0,0018±0,0001	0,0017±0,0001	0,0017±0,0001	0,0011±0,0001
BS 625A (0,0065±0,0005% (по массе))	0,0057±0,0003	0,0055±0,0003	0,0080±0,0016	0,0082±0,0018

* Концентрация растворенного вещества сплава 0,5 г/л.

** В скобках указано аттестованное значение содержания фосфора.

*** Доверительный интервал рассчитан с помощью коэффициента Стьюдента для $n=5$, $P=0,95$.

Таблица 3

**Относительное стандартное отклонение (s_r) при определении содержания фосфора
в СО никелевого сплава ($n=5$)**

Стандартный образец	Содержание фосфора, % (по массе), при определении			
	с уравнением коррекции и внутренним стандартом	без уравнения коррекции и с внутренним стандартом	с уравнением коррекции и без внутреннего стандарта	без уравнения коррекции и внутреннего стандарта
H5в	0,03	0,05	0,05	0,06
H13г	0,04	0,05	0,05	0,07
BS 625A	0,04	0,04	0,16	0,18

По данным табл. 3 видно, что наилучшие значения относительных стандартных отклонений достигаются при определении содержания фосфора с использованием уравнения коррекции и внутреннего стандарта.

**Определение содержания фосфора в стандартных образцах
при его содержании меньше 0,001% (по массе)**

Для повышения точности определения низкого содержания фосфора так же, как и в вышеописанном исследовании, использовали уравнение математической коррекции. Проведено определение содержания фосфора в трех сертифицированных стандартных образцах – 80A, IMZ-187 и SRM 1775, с использованием уравнения коррекции и без него, а также с внутренним стандартом и без него (табл. 4).

По данным табл. 4 видно, что наиболее точным является определение содержания фосфора с использованием уравнения коррекции и внутреннего стандарта, при этом достигается лучшее соответствие найденного и аттестованного значения.

Значения относительных стандартных отклонений (s_r) при определении содержания фосфора в СО с использованием уравнения коррекции и без него, а также с внутренним стандартом и без него представлены в табл. 5.

Таблица 4

Результаты определения содержания фосфора в стандартных образцах никелевого сплава*

Стандартный образец	Содержание фосфора, % (по массе), при определении			
	с уравнением коррекции и внутренним стандартом	без уравнения коррекции и с внутренним стандартом	с уравнением коррекции и без внутреннего стандарта	без уравнения коррекции и внутреннего стандарта
80A (0,001% (по массе))**	0,00101±0,00004***	0,0008±0,0001	0,00116±0,00009	0,0010±0,0002
IMZ-187 (0,0006% (по массе))	0,00054±0,00003	0,0003±0,0001	0,0009±0,0002	0,0008±0,0001
SRM 1775 (0,0006±0,0001% (по массе))	0,00059±0,00002	0,00049±0,00007	0,0008±0,0002	0,0008±0,0003

* Концентрация растворенного вещества сплава 0,5 г/л.

** В скобках указано аттестованное значение содержания фосфора.

*** Доверительный интервал рассчитан с помощью коэффициента Стьюдента для $n=7$, $P=0,95$.

Таблица 5

Относительное стандартное отклонение (s_r) при определении содержания фосфора в СО никелевого сплава ($n=7$)

Стандартный образец	Содержание фосфора, % (по массе), при определении			
	с уравнением коррекции и внутренним стандартом	без уравнения коррекции и с внутренним стандартом	с уравнением коррекции и без внутреннего стандарта	без уравнения коррекции и внутреннего стандарта
80A	0,04	0,19	0,08	0,21
IMZ-187	0,05	0,34	0,20	0,17
SRM 1775	0,05	0,15	0,21	0,35

По данным табл. 5 видно, что наилучшие значения относительных стандартных отклонений достигаются при измерениях с использованием уравнения коррекции и внутреннего стандарта.

Пределы обнаружения фосфора в растворах (LOD) и нижние пределы количественных определений фосфора в никелевых сплавах (LOC)

В экспериментах с концентрацией растворенного вещества 0,5 г/л (при условии использования уравнения коррекции и внутреннего стандарта) LOD (по критерию 3σ) составил 0,7 мкг/л, LOC (по критерию 9σ) – 0,0004% (по массе); с концентрацией растворенного вещества 1 г/л LOD составил 1,2 мкг/л, LOC – 0,0004% (по массе).

Обсуждение и заключения

Показана возможность точного определения низких концентраций фосфора (до 0,0004% (по массе)) в никелевых сплавах методом ИСП-МС с использованием проце-

дуры математической коррекции и внутреннего стандарта. Для учета матричного эффекта не требуется использования синтетических модельных растворов, идентичных по составу анализируемому образцу.

Микроволновое растворение никелевых сплавов с повышенным содержанием хрома (22% (по массе)) и переменным содержанием тугоплавких элементов в смеси фтористоводородной и азотной кислот или в смеси соляной, фтористоводородной и азотной кислот способствует практически полному переводу фосфора из твердого образца в раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
2. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 97–105.
3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
4. Бондаренко Ю.А., Каблов Е.Н. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом //МиТОМ. 2002. №7. С. 20–23.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 68–78.
6. Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ВИАМ по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 20–25.
7. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 02 (viam-works.ru).
8. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е., Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного

- сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 25–31.
9. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Алексеев А.А. Особенности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением //Металлы. 2006. №5. С. 47–57.
 10. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примеси азота на структуру монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 32–36.
 11. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ //МиТОМ. 2013. №8. С. 3–7.
 12. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Закономерности поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и его влияние на эксплуатационные свойства //МиТОМ. 2014. №1. С. 8–12.
 13. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Тимофеева О.Б., Мин П.Г. Влияние кремния и фосфора на жаропрочные свойства и структурно-фазовые превращения в монокристаллах из высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 32–38.
 14. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Филонова Е.В., Тимофеева О.Б. Структурные исследования и свойства монокристаллов сплавов ВЖМ4-ВИ и ВЖМ5-ВИ, содержащих повышенные количества фосфора //Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст. 02 (viam-works.ru).
 15. Zhu Y., Radavich J. at al. The development and Long-Time structural stability of a low segregation Hf free supper alloy – DZ 125 //Supper alloys. 2000. P. 329–339.
 16. Yuan C., Yin F. at al. Effect of phosphorus on microstructure and high temperature properties of a cast Ni-base supper alloy //J. Mater. Sci. Technol. 2002. V. 18. №6. P. 555–557.
 17. Hu Z., Song H. at al. Effect of phosphorus on microstructure and creep property of In 718b supper alloy //J. Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21. P. 73–76.
 18. ГОСТ 6689.19–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения фосфора.
 19. ASTM E 1917–13. Standard Test Method for Determination of Phosphorus in Nickel, Ferronickel, and Nickel Alloys by Phosphovanadomolybdate Spectrophotometry.

20. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии //Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. №2–3. С. 131–181.
21. Якубенко Е.В., Войткова З.А., Черникова И.И., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка для определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W методом АЭС-ИСП в конструкционных сталях //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №1. С. 12–15.
22. Hoffmann V., Kasik M., Robinson P.K. at al. Glow discharge mass spectrometry //Anal Bioanal Chem. 2005. V. 381. P. 173–188.
23. Finkeldei S., Staats G. ICP-MS – A powerful analytical technique for the analysis of traces of Sb, Bi, Pb, Sn and P in steel //Fresenius J. Anal Chem. 1997. V. 359. P. 357–360.
24. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS //Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 149–155.
25. Yang C., Jiang S. Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell //Spectrochimica Acta. Part B. 2004. V. 59. P. 1389–1394.
26. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой //Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. №4. С. 335–369.
27. Kovacevic M., Goessler W. at al. Matrix effects during phosphorus determination with quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry //Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P. 145–151.
28. Microwave Sample Preparation Note: 5MT-14 (Ni–Cr Alloy). 1998. CEM Corp.
29. Grebneva O.N., Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuzmin N.M. Direct determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave dissolution //Spectrochimica Acta. Part B: Atomic spectroscopy. 1997. V. 52. №8. P. 1151–1159.
30. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потапов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом //Известия РАН. Сер. Химическая. 2012. №4. С. 1–17.
31. 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.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye jelementy – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare-earth elements - materials for current and future high-tech] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
2. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Rigin V.E., Gorjunov A.V. Sovremennye tehnologii poluchenija prutkovyh zagotovok iz litejnyh zharoprochnyh splavov novogo pokolenija [Modern technologies for bar stock of casting superalloys new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. C. 97–105.
3. Kablov E.N., Bondarenko Ju.A., Echin A.B., Surova V.A. Razvitie processa napravlennoj kristallizacii lopatok GTD iz zharoprochnyh splavov s monokristallicheskoj i kompozicionnoj strukturoj [The development process of directional solidification of gas turbine engine blades with a single-crystal superalloys and composite structure] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 3–8.
4. Bondarenko Ju.A., Kablov E.N. Napravlennaja kristallizacija zharoprochnyh splavov s povyshennym temperaturnym gradientom [Directional solidification of superalloys with a high temperature gradient] //MiTOM. 2002. №7. S. 20–23.
5. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Sidorov V.V., Rigin V.E., Kablov D.E. Osobennosti tehnologii vyplavki i razlivki sovremennyh litejnyh vysokozharoprochnyh nikelovyh splavov [Technology features smelting and casting foundry modern nickel-base superalloys] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №SP2. S. 68–78.
6. Min P.G., Sidorov V.V. Opyt pererabotki litejnyh othodov splava ZhS32-VI na nauchno-proizvodstvennom komplekse VIAM po izgotovleniju lityh prutkovyh (shihtovyh) zagotovok [Experience in processing of waste foundry alloy ZhS32-VI at the scientific-industrial complex for the production of cast VIAM of bar (charge) blanks] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №4. S. 20–25.
7. Kashapov O.S., Novak A.V., Nochovnaja N.A., Pavlova T.V. Sostojanie problemy i perspektivy sozdaniya zharoprochnyh titanovyh splavov dlja detalej GTD [State of the problem and the prospects for the creation of high-temperature titanium alloys for GTE parts] //Trudy VIAM. 2013. №3. St. 02 (viam-works.ru).
8. Kablov E.N., Bondarenko Ju.A., Kablov D.E., Osobennosti struktury i zharoprochnyh svojstv monokristallov <001> vysokorenievogo nikelovogo zharoprochnogo splava, poluchennogo v uslovijah vysokogradientnoj napravlennoj kristallizacii [Features of the

- structure and properties of single crystals of high-temperature $\langle 001 \rangle$ vysokorenievogo nickel superalloy, obtained with high-gradient directional solidification] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 25–31.
9. Kablov E.N., Petrushin N.V., Bronfin M.B., Alekseev A.A. Osobennosti monokristallicheskikh zharoprochnykh nikelovykh splavov, legirovannykh reniem [Features single-crystal high-temperature nickel alloys, alloyed with rhenium] //Metally. 2006. №5. S. 47–57.
 10. Kablov D.E., Sidorov V.V., Min P.G. Vliyanie primesi azota na strukturu monokristallov zharoprochnogo nikelovogo splava ZhS30-VI i razrabotka jeffektivnykh sposobov ego rafinirovaniya [Influence of nitrogen impurities on the structure of single-crystal nickel superalloys ZhS30-VI and develop effective ways of refining it] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 32–36.
 11. Kablov D.E., Chabina E.B., Sidorov V.V., Min P.G. Issledovanie vlijaniya azota na strukturu i svojstva monokristallov iz litejnogo zharoprochnogo splava ZhS30-VI [Investigation of the influence of nitrogen on the structure and properties of single crystals of cast superalloy ZhS30-VI] //MiTOM. 2013. №8. S. 3–7.
 12. Kablov D.E., Sidorov V.V., Min P.G. Zakonomernosti povedeniya azota pri poluchenii monokristallov zharoprochnogo nikelovogo splava ZhS30-VI i ego vliyanie na jekspluatacionnye svojstva [Of the behavior of nitrogen in the preparation of single crystals of heat-resistant nickel alloy ZhS30-VI and its impact on the performance of the] //MiTOM. 2014. №1. S. 8–12.
 13. Sidorov V.V., Rigin V.E., Timofeeva O.B., Min P.G. Vliyanie kremniya i fosfora na zharoprochnye svojstva i strukturno-fazovye prevrashheniya v monokristallah iz vysokozharoprochnogo splava VZhM4-VI [Effect of silicon and phosphorus on the heat-resistant properties and structural phase transitions in single crystals of a highly heat resistant alloy VZhM4-VI] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №3. S. 32–38.
 14. Sidorov V.V., Rigin V.E., Filonova E.V., Timofeeva O.B. Strukturnye issledovaniya i svojstva monokristallov splavov VZhM4-VI i VZhM5-VI, sodержashhih povyshennye kolichestva fosfora [Structural studies of the properties of single crystals and alloys VZhM4-VI-VI and VZhM5 containing elevated levels of phosphorus] //Trudy VIAM. 2014. №3. St. 02 (viam-works.ru).
 15. Zhu Y., Radavich J. et al. The development and Long-Time structural stability of a low segregation Hf free super alloy – DZ 125 //Supper alloys. 2000. P. 329–339.

16. Yuan C., Yin F. et al. Effect of phosphorus on microstructure and high temperature properties of a cast Ni-base super alloy //J. Mater. Sci. Technol. 2002. V. 18. №6. P. 555–557.
17. Hu Z., Song H. et al. Effect of phosphorus on microstructure and creep property of In 718b super alloy //J. Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21. P. 73–76.
18. GOST 6689.19–92. Nickel', splavy nikel'nye i medno-nikel'nye. Metody opredelenija fosfora [Nickel, nickel and copper-nickel. Methods for the determination of phosphorus].
19. ASTM E 1917–13. Standard Test Method for Determination of Phosphorus in Nickel, Ferronickel, and Nickel Alloys by Phosphovanadomolybdate Spectrophotometry.
20. Pupyshch A.A., Danilova D.A. Ispol'zovanie atomno-jemissionnoj spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj dlja analiza materialov i produktov chernoj metallurgii [Using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma analysis of materials and products of ferrous metallurgy] //Analitika i kontrol'. 2007. T. 11. №2–3. S. 131–181.
21. Jakubenko E.V., Vojtkova Z.A., Chernikova I.I., Ermolaeva T.N. Mikrovolnovaja probopodgotovka dlja opredelenija Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W metodom AJeS-ISP v konstrukcionnyh staljah [Microwave sample preparation for the determination of Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W by ICP-AES in structural steels] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2014. T. 80. №1. S. 12–15.
22. Hoffmann V., Kasik M., Robinson P.K. et al. Glow discharge mass spectrometry //Anal Bioanal Chem. 2005. V. 381. P. 173–188.
23. Finkeldei S., Staats G. ICP-MS – A powerful analytical technique for the analysis of traces of Sb, Bi, Pb, Sn and P in steel //Fresenius J. Anal Chem. 1997. V. 359. P. 357–360.
24. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS //Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 149–155.
25. Yang C., Jiang S. Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell //Spectrochimica Acta. Part B. 2004. V. 59. P. 1389–1394.
26. Pupyshch A.A., Jepova E.N. Spektral'nye pomehi poliatomnyh ionov v metode mass-spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj [Spectral interferences of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma] //Analitika i kontrol'. 2001. T. 5. №4. S. 335–369.

27. Kovacevic M., Goessler W. et al. Matrix effects during phosphorus determination with quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry //Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P. 145–151.
28. Microwave Sample Preparation Note: 5MT-14 (Ni–Cr Alloy). 1998. CEM Corp.
29. Grebneva O.N., Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuzmin N.M. Direct determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave dissolution //Spectrochimica Acta. Part B: Atomic spectroscopy. 1997. V. 52. №8. P. 1151–1159.
30. Ganeev A.A., Gubal' A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Analiticheskaja mass-spektrometrija s tlejushhim razrjadom [Analytical mass spectrometry with a glow discharge] //Izvestija RAN. Ser. Himicheskaja. 2012. №4. S. 1–17.
31. Dvoreckov R.M., Karachevcev F.N., Zagvozdina T.N., Mehanik E.A. Opređenje legirujushhijh jelementov nikeljevih splavov aviacionnogo naznachenija metodom AJeS-ISP v sochetanii s mikrovolnovoju probopodgotovkoju [Determination of alloying elements nickel alloys for aircraft industry by ICP-AES in combination with microwave sample preparation] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2013. T. 79. №9. S. 6–9.