



УДК 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-11-11

**МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА НИКЕЛЕВЫХ
СПЛАВОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП**

Ф.Н. Карачевцев

кандидат химических наук

Р.М. Дворецков

Т.Н. Загвоздкина

Ноябрь 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 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-11-11

Ф.Н. Карачевцев¹, Р.М. Дворецков¹, Т.Н. Загвоздкина¹

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

В состав жаропрочных никелевых сплавов может одновременно входить большое количество легирующих элементов, таких как Al, Ti, Cr, Co, Zr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re. Однако методик их одновременного определения (без применения близких по составу стандартных образцов) до последнего времени не существовало. Для определения легирующих элементов в никелевых сплавах был предложен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). На образцах различных составов, в том числе и рутенийсодержащих, отработана методика микроволновой пробоподготовки никелевых сплавов. Подобраны составы смесей для растворения и параметры микроволнового разложения.

Разработаны и аттестованы методики измерений массовой доли Al, Ti, Cr, Co, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re в никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Границы относительной погрешности измерения массовой доли элементов от 0,1 до 20% не превышают 4%.

Ключевые слова: *микроволновая пробоподготовка, никелевые сплавы, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, методика измерений.*

F.N. Karachevtsev, R.M. Dvoretzskov, T.N. Zagvozdina

MICROWAVE PROBE PREPARATION OF NICKEL ALLOYS FOR DETERMINATION OF ALLOYING ELEMENTS USING ICP-AES METHOD

A large amount of alloying elements such as Al, Ti, Cr, Co, Zr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re may be in a composition of heat-resistant nickel alloys simultaneously. However, till the last time there were no techniques for simultaneous determination of them (without an application of similar by composition standard samples). To determine the alloying

elements in nickel alloys a method of atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma has been proposed (ICP-AES). The technique of microwave sample preparation of nickel alloys was worked out for samples of different composition including ruthenium containing ones. Compositions of dissolution mixtures and parameters of microwave digestion were chosen.

Measurement techniques of mass fraction of Al, Ti, Cr, Co, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re in nickel alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma were developed and verified. Limits of relative measurement error for elements mass content from 0,1 to 20% don't exceed 4%.

Keywords: *microwave digestion, nickel alloys, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, measurement procedure.*

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

В современном авиационном двигателестроении детали ответственного назначения изготавливают из жаропрочных никелевых сплавов. Это обусловлено их высокой жаропрочностью и термической стабильностью. Повышение уровня жаропрочности никелевых сплавов (независимо от условий их получения и структуры) осуществляется путем увеличения в их составе содержания тугоплавких легирующих элементов [1–8]. Таким образом, в составе современных авиационных сплавов на никелевой основе может одновременно присутствовать большое количество легирующих элементов (Al, Ti, Cr, Co, Zr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re), а также примесей (B, Si, P, V, Mn, Fe, Cu, Y, La, Ce).

Наиболее часто в современных лабораториях металлургических предприятий применяют метод АЭС-ИСП, с помощью которого можно одновременно определить большую часть всех вышеуказанных легирующих и примесных элементов в диапазоне от 10^{-4} до 100% (по массе) с высокой точностью [9, 10]. Использование микроволновых систем разложения существенно уменьшает продолжительность растворения пробы, позволяет сократить количество используемых реагентов и вредных выбросов в атмосферу, а также уменьшить вероятность потери вещества в результате разбрызгивания при кипении растворов, а отдельные элементы уберечь от потери при образовании летучих соединений [11, 12].

Существует ограниченное количество нормативных документов, в том числе аттестованных методик, регламентирующих определение химического состава сплавов на никелевой основе методом АЭС-ИСП. Однако существующие методики, основанные на традиционных методах разложения, не охватывают необходимые диапазоны концентраций или не несут информации обо всех элементах, содержащихся в сплавах на никелевой основе, которые уже применяются в производстве авиатехники. Так, например, в ГОСТ 6012–98 [13] приведена методика определения примесей до 1% (по массе) атомно-эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой в никеле. Методика измерений АМ 0557665-72-323–2008 [14] имеет диапазоны определения: Cr – от 5 до 20% (по массе); Fe – от 1 до 10% (по массе). Стандарт ASTM E2594-09 [15] регламентирует методику измерения массовой доли элементов в никелевых сплавах в диапазонах (% по массе): (0,060–1,4) Al; (0,02–3,1) Ti; (0,002–0,65) Mn; (0,002–0,1) Zr; (0,02–5,5) Nb; (0,01–0,05) Ta; (0,007–0,11) W.

Для установления диапазонов массовой доли элементов в современных никелевых сплавах, проведен анализ научно-технической литературы в области авиационного материаловедения. В работе [16] приведены данные по жаропрочным сплавам ВЖМ1 (9% (по массе) Re) и ВЖМ4 (6% (по массе) Re и 4% (по массе) Ru), разработанным в ВИ-АМ. Зарубежный жаропрочный никелевый сплав четвертого поколения TMS-138 имеет в своем составе (% по массе): 5,8 Al; 6 Ru; 5,6 Ta; 5,8 W; 4,9 Re. Выбраны диапазоны измерений массовой доли элементов в никелевых сплавах, которые охватывают содержание элементов в сплавах типа: Rene, Nimonic, Inconel, ВЖЛ20, ВЖМ4, ВЖ172, ВКНА25, ЖС36 и другие (табл. 1). Содержание основного элемента – никеля – находится в диапазоне от 30 до 80%.

Таким образом, цель работы заключается в выборе оптимальных режимов, смесей кислот для растворения образцов никелевых сплавов с целью определения массовой доли элементов в диапазонах, указанных в табл. 1, методом АЭС-ИСП.

**Диапазоны измерений массовой доли некоторых элементов
в современных никелевых сплавах**

Элемент	Диапазон измерений, % (по массе)
Al	0,01–25
Ti	0,001–5
Cr	0,001–40
Co	0,01–60
Nb	0,01–15
Mo	0,01–20
Ru	0,02–10
Ta	0,02–10
W	0,01–20
Re	0,02–15

Материалы и методы

Анализ методом АЭС-ИСП выполняли на спектрометре Varian 730 ES с аксиальным обзором плазмы. В исследовании использованы стандартные параметры работы спектрометра: мощность плазмы 1,2 кВт; поток аргона через распылитель 0,75 л/мин; плазмообразующий поток 15 л/мин; дополнительный (*auxiliary*) поток 1,5 л/мин; задержка на стабилизацию 15 с; продолжительность измерения 5 с; количество измерений 5; рабочий газ – аргон высокой чистоты (99,998%). Система ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка Quartz Torch for Varian Axial; стеклянная распылительная камера Twister Spray Chamber; стеклянный концентрический распылитель Sea Spray Nebulizer 2 ml/min. Для определения низкого содержания элементов в концентрированных растворах (с содержанием фтороводородной кислоты >0,2%), использовался пластиковый распылитель PolyCon Nebulizer.

Результаты

Для повышения точности результатов анализа использовали внутренний стандарт (ВС), который компенсирует дрейф спектрометра, частично – матричные эффекты, а также изменение размера капель аэрозоля и скорости его подачи в горелку, вызванные в свою очередь разной вязкостью анализируемых растворов и градуировочных растворов, приготовленных методом стандартных добавок. Выбор элемента ВС проводили с учетом рекомендаций, приведенных в работе J.L. Todoli [17]. Для никелевых сплавов выбраны аналитические линии In (410,176 нм) и Ga (287,419 нм). Интенсивность первой линии выше, однако на эту линию (In 410,176 нм) накладываются линии Ru и Se, что приводит к некорректным результатам, когда данные элементы присутствуют в сплаве. В таком случае использовали Ga. Эксперименты (по ГСО 1609–79) с использованием со-

става сплава на никелевой основе (Н15) показывают значительное увеличение точности анализа при использовании ВС (табл. 2).

Таблица 2

Влияние внутреннего стандарта (ВС) на результаты измерений

Условия измерений	Содержание элементов, % (по массе)				
	Ti	Fe	Co	Mo	W
Без применения ВС	2,66	0,48	16,11	5,79	5,72
С применением ВС (In)	2,53	0,51	14,96	5,49	5,51
Аттестованное значение	2,53	0,53	15,08	5,5	5,5

С целью уменьшения матричных влияний при построении градуировочных зависимостей выбран метод стандартных добавок. При этом использовали ГСО состава растворов ионов элементов, а также моноэлементные стандартные растворы производства High-Purity Standards (США).

Выбранные при разработке методик основные и альтернативные аналитические линии, а также близко расположенные линии элементов, создающих помехи, приведены в табл. 3. В присутствии элементов, создающих помехи, следует использовать либо основную, либо альтернативную аналитическую линию.

Таблица 3

Аналитические линии

Элемент	Аналитическая линия, нм	Линия элемента, создающего помехи, нм
Al	257,509	–
Co	238,892; 235,341	238,891 (V)
Cr	276,259; 206,158	276,248 (V); 206,160 (Ru)
Ti	334,188; 337,280	334,184 (Mo)
Re	197,248; 227,525	197,267 (W)
Ru	349,894; 379,890	349,907 (Mo)
Mo	379,825; 202,032	379,812 (Nb); 202,033 (Re)
Ta	226,230; 240,063	226,213 (Nb); 240,074 (Re)
W	207,912	–
Nb	288,317; 294,154	294,152 (Mn)

Эксперименты по растворению образцов никелевых сплавов проводили в системе микроволнового разложения Milestone ETHOS 1 в сосудах PRO 24 объемом 75 см³ с аварийным сбросом давления. Проба представляла собой металлическую стружку, отобранную по ГОСТ Р ИСО 14284 [18]. Для растворения проб использовалась смесь минеральных кислот, в которых хорошо растворяются отдельные элементы, входящие в состав сплава: в разбавленной азотной кислоте растворяются Al, Co, Ni и Re; в соляной кислоте – Cr и Ru; в присутствии фтористоводородной кислоты – тугоплавкие элементы Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W [19]. Все кислоты очищали перегонкой. От использования сер-

ной кислоты было решено отказаться вследствие ее высокой вязкости и сложности очистки.

Проведен подбор смесей кислот для растворения никелевых сплавов.

Для установления влияния азотной кислоты на процесс растворения образцы (ГСО 10124–2012) массой 0,2 г растворяли в смеси: вода (10 мл)+HF (1 мл) с добавлением различного количества азотной кислоты (табл. 4). Растворение проводили в одну стадию по режиму: нагрев до 170°C за 15 мин, выдержка при 170°C в течение 10 мин.

Таблица 4

Результаты определения элементов в образце (ГСО 10124–2012) состава жаропрочного сплава ВЖМ5У (n=2, P=0,95)

Количество азотной кислоты, мл	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ti	Al
0	1,68	0,27	3,57	4,89	7,84	0,00	1,23	6,74
0,1	3,43	1,47	4,43	4,96	10,63	4,66	1,21	6,81
0,25	3,53	1,49	4,45	4,98	10,85	4,95	1,22	6,78
0,5	3,47	1,49	4,47	4,99	10,85	4,94	1,22	6,77
1	3,46	1,50	4,48	5,01	10,86	4,95	1,23	6,78
2	3,47	1,50	4,47	5,00	10,81	4,95	1,22	6,73
Аттестованное значение	3,46	1,50	4,48	5,01	10,86	4,95	1,23	6,78

Выявлено, что при содержании азотной кислоты в количестве 0,25 мл все элементы полностью переходят в раствор.

На следующем этапе изучали влияние хлористоводородной кислоты на процесс растворения. Для этого образцы (ГСО 10125–2012) жаропрочного сплава ВЖ172 массой 0,2 г растворяли в смеси: вода (10 мл)+HNO₃ (1 мл)+HF (1 мл) с добавлением различного количества хлористоводородной кислоты (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения элементов в образце (ГСО 10125–2012) состава жаропрочного сплава ВЖ172 (n=2, P=0,95)

Количество соляной кислоты, мл	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cr	Mo	W	Co	Ti	Al	Nb	Zr
0	16,63	3,93	1,477	14,18	0,474	2,25	4,74	0,321
0,25	16,62	3,94	1,476	14,19	0,475	2,25	4,72	0,320
0,5	16,63	3,95	1,479	14,19	0,472	2,26	4,74	0,318
1	16,71	3,96	1,486	14,25	0,471	2,27	4,74	0,319
2	16,71	3,97	1,495	14,28	0,470	2,27	4,74	0,322
3	16,70	3,95	1,486	14,20	0,474	2,26	4,76	0,321
Аттестованное значение	17,01	3,94	1,451	14,28	0,481	2,27	4,69	0,32

Выявлено, что изменение объема HCl в смеси (при растворении) не оказывает значимого влияния на степень извлечения элементов из сплава. Однако замечено понижение значений при определении содержания хрома вследствие его пассивации азотной кислотой. Данная ошибка наблюдалась при содержании хрома >15% (по массе), осо-

бенно в присутствии в сплаве молибдена, вольфрама, ниобия, тантала или гафния >15% (суммарно). Так, например, при растворении (ГСО 1519-90П) образца Н12б в смеси: вода (10 см³)+HCl (3 см³)+HNO₃ (1 см³)+HF (1 см³) – происходит понижение результатов определения хрома на 1,7% (по массе) (при аттестованном значении хрома 15,48%; содержание молибдена 16,12%)

При содержании хрома >20% (по массе) в присутствии молибдена, вольфрама, ниобия, тантала или гафния в количестве 15% (по массе) и более никелевый сплав практически не растворяется в смесях с азотной кислотой. Для таких сплавов удалось подобрать лишь двустадийное растворение: на первой стадии – смесь: вода (5 см³)+HCl (5 см³)+HF (2 см³), на второй – добавляли HNO₃ (1 см³) (табл. 6).

Таблица 6

Результаты определения элементов в образце (ГСО 1631-86П) никелевого сплава Н14в (n=3, P=0,95)

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)		
	Cr	Mo	W
Н14в (стандартный образец)	24,40±0,10	1,32±0,02	13,42±0,12
Аттестованное значение	24,35±0,05	1,32±0,01	13,47±0,07

Невозможно обойтись без соляной кислоты при растворении сплавов, легированных Ru. Ввиду отсутствия стандартных образцов с аттестованным содержанием рутения, а также для проверки гипотезы о потере рутения в виде летучих соединений проведен эксперимент «введено–найдено» на образцах никелевых сплавов, содержащих рутений и без него. В половину сосудов с навесками сплавов (0,2 г) и смесью: вода (10 см³)+HCl (3 см³)+HNO₃ (1 см³)+HF (1 см³) добавили по 5 см³ стандартного раствора рутения (в виде рутената аммония) концентрацией 1 г/дм³, что сопоставимо с 50 мг/дм³ или 2,5% (по массе) рутения в сплаве. Растворение проводили в сосудах PRO 24 по режиму: нагрев до 170°C за 20 мин, выдержка при 170°C в течение 10 мин. После охлаждения содержимое сосудов переводили в полипропиленовые колбы вместимостью 100 см³. Результаты определения рутения представлены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты определения рутения с применением метода «введено–найдено» (n=3, P=0,95)

Сплав	Содержание рутения, % (по массе)		
	Введено	Найдено	Разница
ВЖЛ21	2,50	2,50±0,01	2,50±0,01
	0	0	
ВЖМ4	2,50	6,37±0,07	2,53±0,08
	0	3,84±0,04	

Таким образом, можно сделать вывод, что потеря рутения при таком способе пробоподготовки нет. Это хорошо согласуется с данными из литературных источников. Рутений образует летучие соединения в виде RuO_4 , однако получить данный оксид можно только в растворах щелочей, серной и хлорной кислот под действием сильных окислителей. В солянокислых растворах RuO_4 восстанавливается, образуя нелетучие хлориды Ru (IV, III) [20, 21].

Для никелевых сплавов без рутения, содержащих хром <15% (по массе), возможно применение растворения в смеси азотной и плавиковой кислот. Для установления количества фтористоводородной кислоты, необходимой для полного разложения никелевого сплава, образцы массой 0,2 г растворяли в смеси: вода (10 мл)+ HNO_3 (1 мл) с добавлением различного количества фтористоводородной кислоты (табл. 8). Выявлено, что при содержании HF в количестве 0,25 мл все тугоплавкие элементы полностью переходят в раствор.

Таблица 8

Результаты определения элементов в образце (ГСО 10124–2012) состава жаропрочного сплава ВЖМ5У ($n=2, P=0,95$)

Количество фтористоводородной кислоты, мл	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ti	Al
0	3,46	1,07	0,04	0,01	11,08	5,00	0,712	6,95
0,1	3,44	1,29	0,68	0,72	11,05	4,98	1,004	6,94
0,25	3,49	1,53	4,27	4,91	11,18	5,01	1,224	7,06
0,5	3,45	1,52	4,62	5,05	11,02	4,93	1,209	6,95
1	3,47	1,54	4,64	5,09	11,08	4,94	1,220	6,99
2	3,41	1,50	4,58	5,02	11,09	4,84	1,196	6,84
Аттестованное значение	3,46	1,50	4,48	5,01	10,86	4,95	1,23	6,78

Для изучения влияния концентрации кислот на растворение, образцы массой 0,2 г растворяли в смеси: HNO_3 (2 мл)+HF (2 мл) с добавлением различного количества бидистиллированной воды (табл. 9).

Результаты определения элементов в образце (ГСО 10124–2012) состава жаропрочного сплава ВЖМ5У ($n=2, P=0,95$)

Количество бидистиллированной воды, мл	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ti	Al
0	2,91	1,51	4,38	4,89	8,31	4,81	1,21	0,43
0,5	3,04	1,51	4,38	4,89	8,39	4,83	1,18	0,45
1	3,06	1,51	4,38	4,88	8,51	4,84	1,18	0,52
1,5	3,19	1,52	4,39	4,92	8,65	4,79	1,19	0,87
2	3,28	1,50	4,38	4,90	9,24	4,83	1,18	2,27
2,5	3,32	1,55	4,42	4,91	9,35	4,81	1,19	2,34
5	3,46	1,51	4,41	4,93	10,98	4,89	1,18	6,93
10	3,39	1,51	4,40	4,91	10,95	4,85	1,18	6,86
15	3,41	1,52	4,42	4,90	10,96	4,85	1,19	6,85
Аттестованное значение	3,46	1,50	4,48	5,01	10,86	4,95	1,23	6,78

Выявлено, что Al, Cr и Co полностью переходят в раствор только в присутствии в смеси 5 мл воды. Это связано с малой растворимостью солей Al и Co в концентрированных кислотах.

Таким образом, оптимальный объем растворителей, необходимый для «вскрытия» пробы, при определении Al, Ti, Cr, Co, Mo, Ta, W и Re: H₂O (5 мл)+HNO₃ (0,25 мл)+HF (0,25 мл). Для консервации полученных растворов решено увеличить объемы HNO₃ и HF – до 1 мл, воды – до 10 мл (для полного растворения всех элементов).

На следующем этапе устанавливали оптимальную температуру микроволнового разложения пробы. Проведен ряд экспериментов для разных навесок пробы (0,1; 0,2 и 0,5 г) при разной температуре растворения. Растворение проводили в микроволновой системе разложения в сосудах объемом 75 мл в выбранной ранее смеси (H₂O (10 мл)+HNO₃ (1 мл)+HF (1 мл)) при ступенчатом нагреве до 100–170°C в течение 20 мин с последующим охлаждением до 35°C. В результате экспериментов показано, что полное растворение указанных навесок никелевого сплава происходит при 130–170°C. Зависимости полноты «вскрытия» пробы от массы навески не установлены.

На основании проведенных исследований разработаны и аттестованы во ФГУП «ВНИИОФИ» и ФГУП «ВНИИМС» методики изменений:

– МИ 1.2.037–2011 «Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой»;

– МИ 1.2.038–2011 «Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой».

Метрологические характеристики методик измерений приведены в табл. 10.

**Показатели точности методики
(границы относительной погрешности и предел повторяемости)**

Элемент	Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Показатель точности – границы относительной погрешности $\pm\delta$, % (при $P=0,95$)	Предел повторяемости r , % ($P=0,95, n=2$)
Алюминий	От 0,01 до 25 (вкл.)	2	1,5
Кобальт	От 0,01 до 0,05 (вкл.)	4	1,5
	Св. 0,05 до 60 (вкл.)	2	1,5
Рений	От 0,02 до 0,05 (вкл.)	5	3
	Св. 0,05 до 15 (вкл.)	2	1,5
Рутений	От 0,02 до 10 (вкл.)	3	3
Тантал	От 0,02 до 0,05 (вкл.)	6	3
	Св. 0,05 до 3 (вкл.)	3	3
	Св. 3 до 10 (вкл.)	2	1,5
Вольфрам	От 0,01 до 4 (вкл.)	5	3
	Св. 4 до 20 (вкл.)	3	1,5
Хром	От 0,05 до 40 (вкл.)	3	3
Молибден	От 0,01 до 1 (вкл.)	2	1,5
	Св. 1 до 20 (вкл.)	3	3
Титан	От 0,01 до 1 (вкл.)	5	3
	Св. 1 до 5 (вкл.)	3	3
Хром	От 0,05 до 15 (вкл.)	3	3

Обсуждение и заключения

На основании проведенных экспериментов выбраны условия микроволновой пробоподготовки никелевых сплавов для определения Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb и Ni методом АЭС-ИСП:

– масса навески 0,2–0,5 г; смесь для растворения: бидистиллированная вода (10 мл)+ HNO_3 (1 мл)+HF (1 мл);

– для рутенийсодержащих сплавов смесь для растворения: бидистиллированная вода (10 мл)+HCl (3 мл)+ HNO_3 (1 мл)+HF (1 мл);

– при содержании хрома >15% (по массе) смесь для растворения на первой стадии: бидистиллированная вода (5 мл)+HCl (5 мл)+HF (2 мл), на второй – с добавлением HNO_3 (1 мл);

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

Методики с применением микроволнового разложения разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Границы относительной погрешности измерения массовой доли элементов в диапазоне от 0,1 до 20% не превышают 4% ($\pm\delta$, при $P=0,95$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сулова 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.
2. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн”» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 6–8.
3. 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.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
5. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Взаимосвязь структуры и свойств высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 25–30.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД //Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 6–16.
7. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.
8. 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.
9. 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.
10. Пелевина Н.Г. Применение плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии для контроля качества свинца марочного //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №12. С. 12–16.
11. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Механик Е.А. Определение химического состава высоколегированных никелевых сплавов авиационного

- назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. №9. С. 6–9.
12. Тормышева Е.А., Смирнова Е.В., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка наплавочных материалов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. №10. С. 10–13.
 13. ГОСТ 6012–98. Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа.
 14. АМ 0557665-72-323–2008. МКХА наплавочных материалов и сплавов на никелевой основе. Определение массовых долей хрома и железа атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при входном контроле.
 15. ASTM E2594–09. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Method).
 16. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений //Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. №3. С. 154–155.
 17. Todoli J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2002. №17. P. 142–169.
 18. ГОСТ Р ИСО 14284–2009. Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава.
 19. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. 2000. 480 с.
 20. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 135 с.
 21. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. Монография. М.: Наука. 1972. 616 с.

REFERENCES LIST

1. 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.

2. Shmotin Ju.N., Starkov R.Ju., Danilov D.V. i dr. Novye materialy dlja perspektivnogo dvigatelja OAO «NPO „Saturn”» [New materials for advanced engine JSC «NPO „Saturn”»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 6–8.
3. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E. i dr. Sovremennye tehnologii poluchenija prutkovykh zagotovok iz litejnykh zharoprochnykh splavov novogo pokolenija [Modern technologies for bar stock of casting superalloys new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 97–105.
4. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nikelevye litejnye zharoprochnye splavy novogo pokolenija [Casting nickel superalloys new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 36–52.
5. Lomberg B.S., Bakradze M.M., Chabina E.B., Filonova E.V. Vzaimosvjaz' struktury i svojstv vysokozharoprochnykh nikelovykh splavov dlja diskov gazoturbinykh dvigatelej [Relationship between structure and properties of nickel-base superalloys for gas turbine engine disks] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 25–30.
6. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Litejnye zharoprochnye nikelovyje splavy dlja perspektivnykh aviacionnykh GTD [Casting nickel superalloys for advanced gas turbine engines] //Tehnologija legkih splavov. 2007. №2. S. 6–16.
7. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikelovyje splavy dlja detalej gazoturbinykh dvigatelej [High-temperature heat-resistant nickel alloys for turbine engines parts] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 52–57.
8. Kablov E.N., Petrushin N.V., Bronfin M.B., Alekseev A.A. Osobennosti monokristallicheskih zharoprochnykh nikelovykh splavov, legirovannykh reniem [Features single-crystal high-temperature nickel alloys, alloyed with rhenium] //Metally. 2006. №5. S. 47–57.
9. Pupyshev 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.
10. Pelevina N.G. Primenenie plazmennoj atomno-jemissionnoj spektrometrii dlja kontrolja kachestva svinca marochnogo [The application of plasma atomic emission spectrometry for quality control lead vintage] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2007. T. 73. №12. S. 12–16.

11. Dvoreckov R.M., Karachevcev F.N., Zagvozdskina T.N., Mehanik E.A. Opredelenie himicheskogo sostava vysokolegirovannykh nikel'nykh splavov aviacionnogo naznacheniya metodom AJeS-ISP v sochetanii s mikrovolnovoj probopodgotovkoj [Determination of chemical composition of high-nickel alloys for aircraft industry by AES-ICP in combination with microwave sample preparation] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2013. T. 79. №9. S. 6–9.
12. Tormysheva E.A., Smirnova E.V., Ermolaeva T.N. Mikrovolnovaja probopodgotovka naplavochnykh materialov dlja analiza metodom atomno-jemissionnoj spektroskopii s induktivno-svjazannoju plazmoju [Microwave sample preparation surfacing materials for analysis by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2010. T. 76. №10. S. 10–13.
13. GOST 6012–98. Nikel'. Metody himiko-atomno-jemissionnogo spektral'nogo analiza [Nickel. Methods of chemical and atomic emission spectral analysis].
14. AM 0557665-72-323–2008. MKHA naplavochnykh materialov i splavov na nikel'noj osnove. Opredelenie massovykh dolej hroma i zheleza atomno-jemissionnym metodom s induktivno-svjazannoju plazmoju pri vhodnom kontrole [MKHA surfacing materials and nickel-based alloys. Determination of mass fraction of chromium and iron atomic emission method with inductively coupled plasma with an input control].
15. ASTM E2594–09. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Method).
16. Kablov E.N. Fiziko-himicheskie i tehnologicheskie osobennosti sozdanija zharoprochnykh splavov, sodержashhih renij [Physico-chemical and technological features of a high-temperature alloys containing rhenium] //Vestnik MGU. Ser. 2. Himija. 2005. T. 46. №3. S. 154–155.
17. Todoli J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2002. №17. P. 142–169.
18. GOST R ISO 14284–2009. Stal' i chugun. Otbor i podgotovka obrazcov dlja opredelenija himicheskogo sostava [Steel and iron. Selection and preparation of samples for determination of chemical composition.].
19. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Himicheskie svojstva neorganicheskih veshhestv [Chemical properties of inorganic substances]. M.: Himija. 2000. 480 s.
20. Avtokratova T.D. Analiticheskaja himija rutenija [Analytical chemistry of ruthenium]. M.: Izd-vo AN SSSR. 1962. 135 s.

21. Ginzburg S.I., Ezerskaja N.A., Prokof'eva I.V. i dr. Analiticheskaja himija platinovyh metallov [Analytical chemistry of platinum metals]. Monografija. M.: Nauka. 1972. 616 s.