

УДК 543.42:661.68

Ф.Н. Карачевцев¹, Т.Н. Загвоздкина¹, Р.М. Дворецков¹**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В СОЧЕТАНИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКОЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-7-7

В различных типах никелевых сплавов кремний присутствует в широких диапазонах концентраций – от сотых долей процента (в жаропрочных никелевых сплавах) до целых процентов (в припоях на никелевой основе). Описана методика измерения массовой доли кремния в сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с микроволновой пробоподготовкой. Подобраны составы смесей для растворения и параметры микроволнового разложения. Граница относительной погрешности измерения ($\pm\delta$) массовой доли кремния (от 0,01 до 8%) не превышает 2% (при $P=0,95$).

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

In various types of nickel alloys silicon is present in a wide concentration range from a few hundredths of a percent in the heat resisting nickel alloys to whole percent in the nickel-based solders. The paper describes a method of measuring the mass fraction of silicon in the nickel-based alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES) in combination with microwave sample preparation. Compositions of dissolution mixtures and parameters of microwave digestion were selected. Limits of relative measurement error for Si content from 0,01 to 8% don't exceed 2% ($\pm\delta$, at $P=0,95$).

Keywords: silicon, 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 современных авиационных двигателях ответственные детали 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 (Al, Ti, Cr, Co, Zr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re) [1–8]. Существенное влияние на снижение длительной прочности никелевых сплавов при высоких температурах имеют примеси легкоплавких элементов, фосфора, серы и кремния. В процессе изготовления (плавки и литья) жаропрочных никелевых сплавов происходит их загрязнение кремнием из материала тигля и литейной формы [9–11]. В припоях на никелевой основе кремний является легирующим элементом (0,7–8% (по массе)), снижая поверхностное натяжение расплава и увеличивая растекаемость припоя [12].

В ГОСТ 6689.7 регламентирована процедура определения содержания кремния концентрацией от 0,001 до 1,6% (по массе) в никелевых сплавах фотометрическим и гравиметрическим методами анализа, однако погрешность данных методик превышает 10% (отн.). Спектральный оптико-эмиссионный метод требует наличия стандартных образцов, аттестованные значения которых оценивают на основании измерений методами, основанными на разложении пробы.

Наиболее часто в современных лабораториях металлургических предприятий для проведения анализа никелевых сплавов применяют метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), с помощью которого можно определять содержание большинства элементов в широком диапазоне концентраций – от 10^{-4} до 50% (по массе), с высокой точностью [13]. Использование микроволновых систем разложения существенно уменьшает продолжительность растворения пробы, позволяет сократить количество используемых реагентов и вредных выбросов в атмосферу, а также уменьшить вероятность потерь вещества в результате разбрызгивания при кипении растворов, а отдельные элементы – уберечь от потерь при образовании летучих соединений [14, 15].

Авторами работы [14] разработана методика определения содержания легирующих элементов в никелевых сплавах, однако предложенный способ пробоподготовки часто не всегда подходит для определения количества кремния. Это связано со следующими химическими свойствами:

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

Таким образом, весьма актуальной задачей является расширение разработанной в работе [14] методики измерения в никелевых сплавах содержания кремния в диапазоне концентраций от 0,001 до 8% (по массе) методом АЭС-ИСП.

Материалы и методы

Для исключения потерь кремния растворение образцов никелевых сплавов проводили в системе микроволнового разложения Milestone ETHOS 1 в лайнерах PRO 24 объемом 75 см^3 с аварийным сбросом давления.

Определение содержания кремния методом АЭС-ИСП выполняли на спектрометре Varian 730 ES с аксиальным обзором плазмы на наиболее свободной от спектральных наложений линии 184,685 нм. В данном 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, продолжительность отмычки 20 с, задержка на стабилизацию 20 с, продолжительность измерения 5 с, количество измерений 5, рабочий газ – аргон высокой чистоты (аргон ВЧ 99,998%). Система ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка Quartz Torch for Varian Axial, стеклянная распылительная камера Twister Spray Chamber, стеклянный концентрический распылитель SeaSpray Nebulizer (2 мл/мин). Для определения содержания кремния в растворе фтороводородной кислоты использовали пластиковый распылитель PolyCon Nebulizer и фторопластовую распылительную камеру Tracey TFE.

Содержание кремния определяли также на спектрометре ОПТИМА 8300 как с радиальным, так и с аксиальным обзором плазмы на линиях 251,611 нм. Параметры работы спектрометра: мощность плазмы 1,5 кВт, поток аргона через распылитель 0,55 л/мин, плазмообразующий поток 10 л/мин, дополнительный (*auxiliary*) поток 1,5 л/мин, задержка на стабилизацию 40 с, продолжительность измерения 5 с, количество измерений 5, рабочий газ – аргон высокой чистоты (аргон ВЧ 99,998%). Система ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка Quartz Torch с корундовым инжектором, стеклянная распылительная камера Cyclonic Spray Chamber, стеклянный концентрический распылитель MEINHARD Nebulizer. Для определения содержания кремния в растворе фтористоводородной кислоты использовался поперечно-поточный распылитель (сапфир/рубин) с пластиковой камерой Скотта.

Для увеличения точности результатов анализа использовали внутренний стандарт (ВС), который компенсирует дрейф спектрометра, частично матричные эффекты, а также изменения размера капель аэрозоля и скорости его подачи в горелку, вызванные, в свою очередь, разной вязкостью анализируемых и градуировочных растворов, приготовленных методом стандартных добавок. Соединение ВС не должно присутствовать в анализируемом материале, линия ВС должна быть достаточно интенсивна и свободна от спектральных наложений. Для никелевых сплавов были выбраны 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 в качестве внутреннего стандарта использовали Ga.

С целью уменьшения матричных влияний при построении градуировочных зависимостей выбран метод стандартных добавок. При этом использовали ГСО 8212–2002 состава ионов кремния (силикат натрия) в 0,1 М растворе NaOH, а также стандартный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ производства High-Purity Standards (США).

Для растворения проб использовали смесь минеральных кислот, в которых хорошо растворяются отдельные элементы, входящие в состав сплава: в разбавленной азотной кислоте растворяются – Al, Co, Ni, Re; в соляной кислоте – Cr, Ru; тугоплавкие элементы Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W растворяются в присутствии фтористоводородной кислоты. Все кислоты очищали перегонкой.

Результаты

Первоначально для растворения никелевых сплавов была выбрана смесь кислот следующего состава: вода (10 см^3)+HCl (3 см^3)+HNO₃ (1 см^3).

Для установления правильности приемов пробоподготовки проведено растворение стандартных образцов никелевых сплавов с различной концентрацией кремния, содержащих хром <15% (по массе). Растворение навесок сплавов массой 0,1 г проводили в одну стадию по режиму: нагрев до 170°C за 15 мин, выдержка при 170°C в течение 15 мин. После охлаждения до 40°C содержимое лайнеров переносили в полипропиленовые колбы вместимостью 100 мл. Для установления стабильности полученных растворов измерение содержания кремния проводили через 1 сут, затем через 10 и 20 сут после растворения (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения количества кремния в ГСО состава сплавов (при $n=3$, $P=0,95$)

Образец	Содержание кремния, % (по массе), измеренное через, сут			
	1	10	20	аттестованное значение
H15в	0,219±0,007	0,212±0,005	0,230±0,005	0,217±0,006
H8в	0,422±0,010	0,427±0,020	0,428±0,008	0,421±0,007
H4в	0,815±0,011	0,788±0,011	0,832±0,018	0,81±0,01
C9г	3,07±0,13	3,11±0,06	3,02±0,05	3,12±0,02

Таким образом, можно сделать вывод, что выбранный метод растворения хорошо подходит для определения содержания кремния в сплавах с низкой концентрацией хрома; полученные при этом растворы могут храниться до 20 сут.

При построении градуировочных зависимостей методом стандартных добавок с использованием ГСО 8212–2002 в градуировочные растворы вместе с кремнием попадает и натрий в пропорции Si:Na=1:1,8. Разница в содержании натрия может приводить к занижению аналитического сигнала вследствие снижения температуры плазмы. Для подтверждения данной гипотезы проведены измерения содержания кремния в растворах стандартного образца никелевого сплава с добавками натрия 5 и 10 ppm (табл. 2).

Таблица 2

Влияние натрия при определении количества кремния (при $n=3$, $P=0,95$)

Образец	Содержание кремния, % (по массе)	
	найдено	аттестованное значение
Н8в	0,422±0,010	0,421±0,007
Н8в+Na (5 ppm)	0,433±0,004	
Н8в+Na (10 ppm)	0,442±0,014	

Так как ошибка не значима, то сделан вывод, что натрий не влияет на правильность определения содержания кремния.

Для сплавов, содержащих хром >15%, а также молибден, вольфрам, ниобий, тантал или гафний >15% (суммарно), использовали растворение в две стадии (табл. 3):

- на первой стадии в смеси: вода (5 см³)+HCl (5 см³);
- на второй – к смеси добавляли HNO₃ (2,5 см³).

Таблица 3

Результаты определения количества кремния (двухстадийное растворение) в ГСО состава никелевых сплавов с большим содержанием хрома (при $n=2$, $P=0,95$)

Образец (параллельные измерения)	Содержание элементов, % (по массе), после стадии растворения			
	первой		второй	
	Cr	Si	Cr	Si
Н14в-1	3,37	0,065	4,34	0,081
Н14в-2	2,21	0,164	2,94	0,120
Аттестованное значение	24,35±0,05	0,67±0,01	24,35±0,05	0,67±0,01
Н126-1	0,332	0,003	5,67	0,040
Н126-2	0,371	0,003	5,71	0,038
Аттестованное значение	15,48±0,04	0,108±0,006	15,48±0,04	0,108±0,006

Выбранный способ не позволил правильно определить содержание кремния, поэтому было решено использовать растворение в три стадии (табл. 4):

- на первой стадии в смеси: вода (5 см³)+HCl (5 см³);
- на второй – повторное растворение в этой же смеси (нагрев–выдержка–охлаждение);
- на третьей – к смеси добавляли HNO₃ (2,5 см³).

Таблица 4

Результаты определения количества кремния (трехстадийное растворение) в ГСО состава никелевых сплавов с большим содержанием хрома (при $n=2$, $P=0,95$)

Образец (параллельные измерения)	Содержание элементов, % (по массе), после стадии растворения					
	первой		второй		третьей	
	Cr	Si	Cr	Si	Cr	Si
Н14в-1	8,67	0,241	23,82	0,666	11,74	0,320
Н14в-2	7,32	0,205	10,50	0,297	13,49	0,374
Аттестованное значение	24,35±0,05	0,67±0,01	24,35±0,05	0,67±0,01	24,35±0,05	0,67±0,01
Н126-1	1,47	0,014	2,12	0,014	6,14	0,050
Н126-2	0,87	0,008	3,08	0,020	10,04	0,074
Аттестованное значение	15,48±0,04	0,108±0,006	15,48±0,04	0,108±0,006	15,48±0,04	0,108±0,006

Растворение также происходило не полностью.

При использовании на первой стадии растворения HCl (10 см³), на второй – повторного растворения (нагрев–выдержка–охлаждение), на третьей – HNO₃ (2,5 см³) (табл. 5) сплав полностью растворился, однако при больших концентрациях кремния (>0,1% (по массе)) происходит занижение его значений вследствие образования метакремниевой кислоты.

Таблица 5

Результаты определения количества кремния в ГСО состава никелевых сплавов с большим содержанием хрома в концентрированных кислотах (при $n=2$, $P=0,95$)

Образец (параллельные измерения)	Содержание элементов, % (по массе), после стадии растворения					
	первой		второй		третьей	
	Cr	Si	Cr	Si	Cr	Si
H14в-1	11,49	0,266	16,02	0,400	24,61	0,567
H14в-2	11,56	0,312	21,04	0,405	24,36	0,523
Аттестованное значение	24,35±0,05	0,67±0,01	24,35±0,05	0,67±0,01	24,35±0,05	0,67±0,01
H12б-1	3,63	0,020	3,66	0,036	15,59	0,110
H12б-2	2,14	0,00752	6,10	0,042	15,69	0,102
Аттестованное значение	15,48±0,04	0,108±0,006	15,48±0,04	0,108±0,006	15,48±0,04	0,108±0,006

Для определения массовой доли кремния $>0,1\%$ в никелевых сплавах, содержащих хром $>20\%$ (по массе), а также молибден, вольфрам, ниобий, тантал или гафний 15% (по массе) и более, подобрано двухстадийное растворение (табл. 6):

- на первой стадии в смеси: вода (5 см^3)+HCl (5 см^3)+HF (2 см^3);
- на второй – к смеси добавляли HNO₃ (1 см^3).

Для исключения вымывания кремния раствором фтористоводородной кислоты из кварцевой и стеклянной посуды, узлов средств измерений использовали пластиковый распылитель PolyCon Nebulizer и фторопластовую распылительную камеру Tracey TFE.

Таблица 6

Результаты определения содержания кремния в ГСО состава сплавов (при $n=3$, $P=0,95$) с применением пластиковой распылительной камеры и распылителя

Образец	Содержание кремния, % (по массе)	
	найдено	аттестованное значение
H15в	0,210±0,018	0,217±0,006
H8в	0,400±0,02	0,421±0,007
H4в	0,79±0,02	0,81±0,01
C9Г	3,08±0,03	3,12±0,02

Показана правильность определения содержания кремния с применением пластиковой системы распыления, при этом имеет место большой разброс результатов измерений в условиях воспроизводимости, что приводит к большей, по сравнению с кварцевой системой распыления, погрешности.

Для определения массовой доли кремния $>3\%$ в сплавах, содержащих хром $<15\%$ (по массе), подходит растворение в одну стадию в смеси: бидистиллированная вода (10 см^3)+HNO₃ (1 см^3)+HF (2 см^3), с последующим определением его концентрации с использованием пластиковой системы распыления.

На основании проведенных исследований, во ФГУП «ВНИИОФИ» разработана и аттестована методика изменений, метрологические характеристики которой приведены в табл. 7.

Таблица 7

Показатели точности методики (границы относительной погрешности и предел повторяемости) определения содержания кремния

Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, % (при $P=0,95$)	Предел повторяемости r , % (при $P=0,95$, $n=2$)
От 0,001 до 0,01 (включительно)	6	3
Св. 0,01 до 8 (включительно)	2	1,5

Обсуждение и заключения

На основании проведенных экспериментов выбраны условия микроволновой пробоподготовки никелевых сплавов и определения количества кремния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (масса навески 0,1 г):

- при определении содержания кремния концентрацией от 0,001 до 3% – смесь для растворения: бидистиллированная вода (10 см^3)+HCl (3 см^3)+HNO₃ (1 см^3);
- при определении содержания кремния концентрацией от 0,001 до 0,1% (содержание хрома >15% (по массе)): на первой стадии растворение HCl (10 см^3), на второй – повторное растворение (нагрев–выдержка–охлаждение), на третьей – HNO₃ ($2,5 \text{ см}^3$);
- при определении содержания кремния концентрацией от 0,1 до 8% (содержание хрома >15% (по массе)): на первой стадии растворение в смеси: вода (5 см^3)+HCl (5 см^3)+HF (2 см^3), на второй – добавляли HNO₃ (1 см^3);
- при определении содержания кремния концентрацией от 3 до 8% (содержание хрома <15% (по массе)) – смесь для растворения: вода (10 см^3)+HNO₃ (1 см^3)+HF (2 см^3);
- растворение при постепенном нагреве до температуры 170°C в течение 20 мин, продолжительность выдержки 20 мин.

Методика измерений разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Граница относительной погрешности ($\pm\delta$) определения массовой доли кремния от 0,01 до 8% не превышает 2% (при $P=0,95$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 14–25.
3. 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. №S. С. 52–57.
4. 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.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный (на основе γ' -фазы) жаропрочный сплав для лопаток ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 34–40.
6. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений //Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2005. Т. 46. №3. С. 155–167.
7. 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.
8. 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.
9. 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. №S. С. 97–105.
10. Сидоров В.В., Исходжанова И.В., Ригин В.Е., Фоломейкин Ю.И. Оценка эффективности фильтрации при разливке сложнолегированного никелевого расплава //Электротехнология. 2011. №11. С. 17–21.
11. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Мин П.Г., Каблов Д.Е. Получение Re–Ru-содержащего сплава с использованием некондиционных отходов //Металлургия машиностроения. 2012. №3. С. 15–17.
12. Припой на основе никеля: пат. 2452600 Рос. Федерация; опубл. 22.06.2011.
13. 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.
14. 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.
15. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих элементов методом АЭС-ИСП //Труды ВИАМ. 2014. №11. Ст. 11 (viam-works.ru).