



УДК 543.42:669.055

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-10-10

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Т.Н. Загвоздкина

Ф.Н. Карачевцев

кандидат химических наук

Р.М. Дворецков

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.

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

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

В настоящее время при разработке новых сплавов наблюдается тенденция сужения интервала легирования. Для точного определения химического состава создаваемых сплавов необходимо проводить анализ, относительная погрешность измерения содержания легирующих элементов и примесей которого должна быть по крайней мере в три раза меньше интервала легирования. Для большинства легирующих элементов эта погрешность составляет от 1,5 до 2,5% (отн.). В работе показано применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе с целью уменьшения погрешности методики измерения легирующих элементов и примесей. Использование модельных растворов в качестве образцов для сравнения позволило снизить погрешность методик измерений до 1% (отн.).

Ключевые слова: *никелевые сплавы, атомно-абсорбционная спектрометрия, методика измерений, модельные растворы, аттестованные смеси.*

T.N. Zagvozdikina, F.N. Karachevtsev, R.M. Dvoretzky

APPLICATION OF MODEL SOLUTIONS FOR ICP-AES PROCEDURES

Narrowing of the alloying limits is a current trend in the development of new alloys. In order to determine the exact chemical composition of the alloys under development, it is necessary to use an analyzing procedure, which provides the relative error at least three times lower than the alloying limits. The error value is within 1,5 to 2,5% (rel.) range for the majority of alloying elements. Application of model solutions for atomic absorption analysis to reduce measurement errors of alloying elements and impurities was described in the paper. The use of model solutions as reference samples allowed to reduce the error of measurement techniques down to 1% (rel.).

Keywords: *nickel alloys, atomic absorption spectroscopy, measurement procedure, model solutions, certified mixtures.*

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 настоящее время при создании новых деформируемых и литейных жаростойких сплавов прибегают к уменьшению интервала легирования с целью обеспечения заданных служебных характеристик сплава, которые напрямую зависят от его фазового состава [1–5]. Чем более широким будет интервал легирования сплава, тем более вариативен будет его фазовый состав, а следовательно, шире диапазон получаемых значений служебных характеристик [6–9]. При этом некоторые значения служебных характеристик могут включать в себя несоответствующие требуемым по ТУ значения. Сужение интервала легирования позволяет избежать подобной ситуации. В новых жаропрочных деформируемых сплавах [2–4], например, разница между верхней и нижней границами интервала легирования для Со составляет 1,5% (по массе) при его содержании в сплаве от 12 до 20% (по массе); 1% (по массе) – для Сг (от 12 до 20% (по массе)); 0,3% (по массе) – для Тi (от 1,1 до 1,4% (по массе)); 0,4% (по массе) – для Nb (от 0,5 до 5% (по массе)). Следовательно, применение методик измерений с погрешностью по крайней мере в три раза меньше интервала легирования является необходимой процедурой для проведения оценки соответствия химического состава деформируемых жаропрочных сплавов составу сплавов по ТУ. Для большинства легирующих элементов погрешность составляет от 1,5 до 2,5% (отн.).

Исключения систематической погрешности анализа можно добиться путем применения стандартных образцов близкого или идентичного определяемому материалу состава. Однако не всегда в лаборатории имеются подходящие для решаемой задачи стандартные образцы. В этом случае в качестве стандартных образцов могут использоваться модельные растворы – аттестованные смеси, приготовленные из государственных стандартных образцов (ГСО) растворов ионов или стандартных растворов.

Материалы и методы

Исследования проводили методом атомно-абсорбционного анализа, который применяется для определения состава новых нестандартных сплавов и позволяет определить с высокой точностью большую часть всех вышеуказанных легирующих и примесных элементов в диапазоне от 10^{-2} до 100% (по массе) [10]. Пробоподготовку осуществляли с помощью микроволновой системы разложения проб Milestone ETHOS 1. Использование микроволновых систем разложения проб для проведения пробоподготовки существенно уменьшает время их растворения, позволяет сократить количество используемых реагентов и вредных выбросов в атмосферу, а также уменьшить вероят-

ность потери вещества в результате разбрызгивания при кипении растворов, а отдельные элементы – уберечь от потери при образовании летучих соединений [11].

Исследования методом атомно-абсорбционного анализа выполняли на спектрометре Varian 240 ES с пламенной атомизацией. В данном исследовании использованы стандартные параметры работы спектрометра: задержка на стабилизацию 10 с; продолжительность измерения 10 с; количество измерений 3.

Для построения калибровочных зависимостей использовали ГСО состава растворов ионов элементов, а также моноэлементные стандартные растворы производства фирмы High-Purity Standards (США).

Основные аналитические линии, используемые при проведении измерений, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные аналитические линии

Элемент	Аналитическая линия, нм
Al	309,3
Co	240,7
Cr	357,9
Fe	248,3
Mn	279,5
Mo	313,3

Пробы в виде металлической стружки массой 0,2 г растворяли в смеси: бидистиллированная вода (10 мл)+HCl (3 мл)+HNO₃ (1 мл)+HF (1 мл) при постепенном нагреве до температуры 170°C в течение 20 мин и последующей выдержке при этой температуре в течение 20 мин. Все кислоты очищали перегонкой.

В качестве стандартного образца использовали модельный раствор, приготовленный на основании данных о составе сплава по ТУ. Элементы, которые необходимо определять, дозировали одноканальными механическими дозаторами из моноэлементных растворов ГСО или идентичных SRM, т. е. с аттестованными значениями концентрации моноэлементных растворов ГСО. Остальные элементы дозировали из моноэлементных растворов, полученных путем растворения металлов (чистотой не менее 99,99%) в минеральных кислотах. При этом разница между опорным значением концентрации моноэлементных растворов и предполагаемым значением концентрации раствора не превышала 10% (отн.). После дозирования растворов ГСО к ним добавляли кислоты с учетом разбавления и разницы объемов модельного и реального растворов.

Результаты

Проведено определение содержания легирующих элементов в ГСО состава никелевых сплавов с применением поправки на опорное значение модельного раствора и без него (табл. 2–4).

Таблица 2

Результаты определения содержания легирующих элементов в государственном стандартном образце Н13б состава никелевого сплава ($n=3, P=0,95$)

Государственный стандартный образец Н13б	Содержание элементов, % (по массе)				
	Cr	Co	Mn	Mo	Al
Без модельного раствора	18,10±0,10	5,55±0,07	0,205±0,005	4,30±0,03	2,97±0,01
С модельным раствором	17,73±0,11	5,49±0,06	0,199±0,008	4,34±0,04	2,82±0,02
Аттестованное значение	17,87±0,04	5,51±0,03	0,200±0,003	4,38±0,02	2,86±0,03

Таблица 3

Результаты определения содержания легирующих элементов в государственном стандартном образце Н7б состава никелевого сплава ($n=3, P=0,95$)

Государственный стандартный образец Н7б	Содержание элементов, % (по массе)				
	Cr	Cu	Fe	Mo	Al
Без модельного раствора	14,21±0,11	0,185±0,006	2,11±0,05	3,05±0,08	1,20±0,03
С модельным раствором	14,34±0,14	0,184±0,007	2,03±0,06	2,90±0,09	1,16±0,02
Аттестованное значение	14,36±0,03	0,185±0,003	2,02±0,01	2,91±0,01	1,15±0,02

Таблица 4

Результаты определения содержания легирующих элементов в государственном стандартном образце Н15 состава никелевого сплава ($n=3, P=0,95$)

Государственный стандартный образец Н15	Содержание элементов, % (по массе)				
	Cr	Co	Fe	Mo	Al
Без модельного раствора	9,92±0,04	14,94±0,11	0,49±0,02	5,66±0,09	4,25±0,02
С модельным раствором	9,98±0,05	15,11±0,15	0,52±0,03	5,46±0,08	4,05±0,03
Аттестованное значение	10,02±0,03	15,08±0,06	0,53±0,01	5,50±0,03	4,09±0,03

Проведена оценка погрешности опорного значения модельного раствора, которая определяется:

- погрешностью от исходных материалов модельного раствора (Δ_m);
- погрешностью процедуры приготовления модельного раствора (Δ_p);
- погрешностью, обусловленной неоднородностью материала модельного раствора (Δ_n).

Данные величины оценивают с помощью интервалов, между границами которых с вероятностью $P=0,95$ находятся истинные значения определяемых погрешностей опорного значения аттестованных смесей. Погрешностью, обусловленной неоднородностью материала модельного раствора, в данном случае можно пренебречь, так как для приготовления модельного раствора использовались гомогенные растворы. Следовательно, погрешность опорного значения определенного элемента Δ рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta = (\Delta_m^2 + \Delta_n^2)^{0,5}.$$

Оценим величину погрешности опорного значения элемента, содержащегося в модельном растворе, на примере модельного раствора для определения Co в ГСО состава никелевого сплава Н13б.

Для данного элемента погрешность от исходных материалов модельного раствора, которыми являются моноэлементные растворы ГСО ($\Delta_{ГСО}$), составит:

$$\Delta_m = (\sum \Delta_{ГСО}^2)^{0,5},$$

$$\Delta_m = (0,3^2 + 0,3^2)^{0,5} = 0,18^{0,5} = 0,42.$$

Погрешность процедуры приготовления Δ_n составит:

$$\Delta_n = (\sum \Delta_k^2 + \Delta_d^2)^{0,5},$$

где Δ_k – погрешности используемых колб, Δ_d – погрешности всех использованных пипеток;

$$\Delta_n = (0,2^2 + 0,8^2)^{0,5} = (0,04 + 0,64)^{0,5} = 0,82.$$

Тогда погрешность опорного значения будет составлять:

$$\Delta = (0,42^2 + 0,82^2)^{0,5} = 0,92.$$

Таким образом, применение модельных растворов в качестве образцов для сравнения позволяет исключить систематические погрешности при определении содержания элементов в легированных сплавах, что, в свою очередь, позволяет снизить погрешность методик измерений с применением метода атомно-абсорбционного анализа до 1% (отн.).

Обсуждение и заключения

Использование модельных растворов в качестве образцов для сравнения позволяет исключить систематические погрешности при определении содержания элементов в легированных сплавах и снизить погрешность методик измерений с применением метода атомно-абсорбционного анализа до 1% (отн.).

Методики измерений легирующих элементов с применением метода атомно-абсорбционного анализа планируется использовать при проведении испытаний вновь разрабатываемых стандартных образцов [12, 13].

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. №8. С. 36–52.
2. 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. №8. С. 52–57.
3. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Особенности легирования и термической обработки жаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2010. №2. С. 3–8.
4. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Новый жаропрочный никелевый сплав для дисков газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) //Материаловедение. 2010. №7. С. 24–28.
5. 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.
6. 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.
7. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 22–27.
8. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б., Тимофеева О.Б. О фазовых и структурных превращениях в жаропрочных ренийсодержащих сплавах монокристаллического строения //Литейное производство. 2008. №7. С. 1–7.
9. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Самойлов А.П. и др. Высокотемпературные фазовые и структурные превращения в монокристаллах жаропрочного никелевого сплава, содержащего рений и рутений //Материаловедение. 2008. №11. С. 26–31.
10. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера. 2009. 784 с.

11. Тормышева Е.А., Смирнова Е.В., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка наплавленных материалов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. №10. С. 10–13.
12. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнолегированных сплавов с применением эталона //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
13. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 393–398.

REFERENCES LIST

1. 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. №5. S. 36–52.
2. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikelvyje splavy dlja detalej gazoturbinyh dvigatelej [High-temperature heat-resistant nickel alloys for turbine engines parts] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 52–57.
3. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M. Osobennosti legirovanija i termicheskoj obrabotki zharoprochnyh nikelvyh splavov dlja diskov gazoturbinyh dvigatelej novogo pokolenija [Features alloying and heat treatment of heat-resistant nickel alloys for disks of gas turbine engines of the new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2010. №2. S. 3–8.
4. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M. Novyj zharoprochnyj nikelvyj splav dlja diskov gazoturbinyh dvigatelej (GTD) i gazoturbinyh ustanovok (GTU) [New heat-resistant nickel alloy disks of gas turbine engines (GTE) and gas turbines (GT)] //Materialovedenie. 2010. №7. S. 24–28.
5. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Litejnye zharoprochnye nikelvyje splavy dlja perspektivnyh aviacionnyh GTD [Casting nickel superalloys for advanced gas turbine engines] //Tehnologija legkih splavov. 2007. №2. S. 6–16.
6. Lomberg B.S., Bakradze M.M., Chabina E.B., Filonova E.V. Vzaimosvjaz' struktury i svojstv vysokozharoprochnyh nikelvyh splavov dlja diskov gazoturbinyh dvigatelej [Relationship between structure and properties of nickel-base superalloys for gas turbine engine disks] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 25–30.
7. Chabina E.B., Filonova E.V., Lomberg B.S., Bakradze M.M. Struktura sovremennyh deformiruemyh nikelvyh splavov [The structure of modern wrought nickel alloys] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2012. №6. S. 22–27.
8. Petrushin N.V., Eljutin E.S., Chabina E.B., Timofeeva O.B. O fazovyh i strukturnyh prevrashhenijah v zharoprochnyh renijsoderzhashhijh splavah monokristallicheskoego stroenija [Phase and struc-

- tural transformations in the heat-resistant alloys rhenium single crystal structure] //Litejnoe proizvodstvo. 2008. №7. S. 1–7.
9. Petrushin N.V., Svetlov I.L., Samojlov A.P. i dr. Vysokotemperaturnye fazovye i strukturnye prevrashhenija v monokristallah zharoprochnogo nikelovogo splava, sodержashhego renij i rutenij [High-temperature phase and structural transformations in single heat-resistant nickel alloy containing rhenium and ruthenium] //Materialovedenie. 2008. №11. S. 26–31.
 10. Pupyshev A.A. Atomno-absorbcionnyj spektral'nyj analiz [Atomic absorption spectral analysis]. M.: Tehnosfera. 2009. 784 s.
 11. Tormysheva E.A., Smirnova E.V., Ermolaeva T.N. Mikrovolnovaja probopodgotovka naplavochnyh materialov dlja analiza metodom atomno-jemissionnoj spektroskopii s induktivno svjazannoj plazmoj [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.
 12. Kablov E.N., Morozov G.A., Krutikov V.N., Muravskaja N.P. Attestacija standartnyh obrazcov sostava slozhnolegirovannyh splavov s primeneniem jetalona [Certification of standard samples of complex alloys using standard] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 9–11.
 13. Letov A.F., Karachevcev F.N., Gundobin N.V., Titov V.I. Razrabotka standartnyh obrazcov sostava splavov aviacionnogo naznachenija [Development of standard samples of alloys aviation applications] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 393–398.