

УДК 543.51:669.245

*А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹, А.Ю. Лейкин²***АНАЛИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ
МЕТОДОМ ИСП-МС С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-12-12

В настоящее время никелевые сплавы широко применяются в современной авиационной промышленности и двигателестроении. Из них изготавливают ответственные детали, испытывающие огромные тепловые и силовые нагрузки. При этом важной задачей является контроль химического состава никелевых сплавов – в особенности содержания микропримесей.

Проведено определение элементов В, Si, Р, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb и Bi в сертифицированных стандартных образцах никелевых сплавов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и с лазерной абляцией (ИСП-МС-ЛА). Приведена методика подготовки пробы к анализу. Проведено сравнение результатов анализа с результатами метода классической ИСП-МС. Пределы обнаружения составили: диапазон определяемых концентраций 0,00002–2,2% (по массе), относительное стандартное отклонение не превышает 0,07.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), лазерная абляция, никелевые сплавы, определение примесей.

Currently nickel alloys are widely used in modern aviation industry and engine building. They are made of critical parts with thermal and power load. An important task is to control the chemical composition of nickel alloys, especially the content of trace.

In this work determination of B, Si, P, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb and Bi in the certified standard samples of nickel alloys by a mass spectrometry method with inductively coupled plasma and laser ablation (ICP-MS-LA). The technique of preparation of test for the analysis is given. The results are compared with the results of the analysis of the classical method of ICP-MS. The detection limits are as follows: the range of detectable concentrations 0,00002–2,2% (by weight), relative standard deviation is less than 0,07.

Keywords: mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), laser ablation, nickel alloys, determination of impurities.

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

²Московское представительство Интертек Корпорейшн [Moscow representative office INTERTECH Corporation]; e-mail: ayl@intertech-corp.ru

Введение

В современной авиационной промышленности и двигателестроении жаропрочные никелевые сплавы применяют при изготовлении ответственных деталей, испытывающих во время работы огромные тепловые и силовые нагрузки [1–4]. Для достижения необходимых физических свойств данные сплавы имеют сложный состав, включающий разнообразные металлы, а также микродобавки редкоземельных металлов (РЗМ), которые позволяют при выплавке уменьшать содержание вредных микропримесей, ухудшающих свойства никелевых сплавов [4–8]. В связи с этим к никелевым сплавам предъявляются повышенные требования по химическому составу, в особенности к

содержанию микропримесей, к которым относятся такие элементы, как В, Si, Р, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb и Bi.

В настоящее время одним из самых лучших методов многоэлементного анализа является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Данный метод обладает высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения и возможностью одновременного определения большого количества элементов [9, 10]. Прямое масс-спектрометрическое определение микропримесей в сложнолегированных никелевых сплавах не всегда возможно из-за наличия спектральных интерференций – в основном оксидных ионов легирующих элементов (Ti, Cr, Zr и Co) [11, 12]. Образование данных оксидных ионов можно частично подавить с помощью использования реакционно-столкновительной ячейки в режиме дискриминации ионов по кинетическим энергиям (KED) с прокачкой инертного газа в ячейку – гелия или смеси газов водород-гелий [13, 14]. Большинство методик масс-спектрометрического анализа используют классический способ введения пробы в плазму в виде раствора. Данный способ имеет ряд недостатков: длительность и трудоемкость процедуры перевода пробы в раствор, неизбежное разбавление пробы при растворении, возможность внесения загрязнений с используемыми для растворения реактивами и возможность потерь определяемых элементов при пробоподготовке. Этим недостаткам лишен прямой анализ твердых проб образца с использованием лазерной абляции. Этот способ пробоотбора осуществляется с помощью приставок лазерной абляции (см. рисунок) и состоит в следующем: на поверхность образца оказывает воздействие сфокусированное излучение оптического квантового генератора (лазера), в результате чего происходит локальное взрывообразное разрушение материала пробы с образованием тонкого дисперсного аэрозоля (твердые и жидкие частицы), а также газообразных продуктов. Продукты разрушения с потоком инертного газа (чаще всего гелия) направляются в масс-спектрометр, где и происходит химический анализ – так реализуется способ ИСП-МС с непосредственным вводом пробы с помощью лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС) [11].



Приставка лазерного пробоотбора

Прямой анализ твердых материалов с применением лазерной абляции уменьшает время и упрощает процедуру анализа, градуирование с использованием данного метода пробоотбора возможно производить с помощью минимального количества твердых стандартных образцов состава сплава [15].

Использование лазерной абляции также расширяет для метода масс-спектрометрии круг решаемых задач: появляется возможность проводить анализ

изменения концентрации определяемых элементов вдоль различных направлений поверхности образца, что необходимо при исследовании однородности различных материалов, возможны анализ образцов сложной формы, определение элементов в слоях и включениях, а также локальный микроанализ [16–19].

Необходимо отметить, что процессы, происходящие при лазерной абляции, существенно зависят от основных физических характеристик анализируемых твердых образцов (коэффициент поглощения и отражения излучения, температура плавления, теплопроводность, кристаллическая структура и др.), которые изменяются в широком диапазоне, что зачастую делает невозможным получение количественных данных. Из-за существенных матричных влияний на результаты определений единственным способом получения достоверных результатов в настоящее время является использование стандартов с максимально близким к исследуемым образцам матричным составом.

Таким образом, цель данной работы состояла в определении таких элементов, как В, Si, Р, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb и Bi в никелевом сплаве методом ИСП-МС с лазерным пробоотбором.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая эвтектические и естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Аппаратура

Определение элементов В, Si, Р, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb и Bi методом ИСП-МС выполняли на масс-спектрометре iCAP-Qc (фирма Thermo Scientific, Германия), а пробоотбор осуществляли на лазерной приставке NWR 266 (фирма NEW WAVE, США). Параметры работы приборов, при которых проводились эксперименты, представлены далее.

Параметры масс-спектрометра

| | |
|---|------|
| Расход газа, л/мин: | |
| плазмообразующего | 14,0 |
| вспомогательного | 0,8 |
| распылительного | 1,03 |
| Частота вращения перистaltического насоса, об/мин | 40 |
| Глубина плазмоотбора, мм | 5 |
| Мощность RF генератора, Вт | 1400 |
| Число каналов на массу, ед. | 1 |
| Число сканов в реплике, ед. | 30 |
| Число реплик для образца, ед. | 3 |
| Время интегрирования, с | 0,01 |
| Напряжение на экстракторе, В | -170 |
| Напряжение на фокусной линзе, В | +2,5 |
| Разрешение, а. е. м. | 0,7 |
| Температура распылительной камеры, °С | 20 |

Параметры работы приставки лазерной абляции

| | |
|---|-------------------|
| Режим работы лазера | Непрерывный |
| Шаблон сканирования образца | Линейный |
| Диаметр пятна лазерного луча, мкм | 780 |
| Мощность лазерного луча, % | 100 |
| Частота импульсов лазерного луча, Гц | 10 |
| Плотность потока энергии лазерного луча, Дж/см ² | Не менее 1,8 |
| Скорость сканирования шаблона, мкм/с | 200 |
| Разбиение шаблона | 3 реплики по 30 с |
| Расход гелия через ячейку с образцом, дм ³ /мин | 0,5 |
| Количество проходов предварительной абляции, ед. | 2 |

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

В ходе всех измерений использовали кварцевую циклонную распылительную камеру с термоэлектрическим охлаждением, полуразборную горелку с кварцевым инжектором $\varnothing 2,5$ мм и микропоточный концентрический тефлоновый (PFA) распылитель (Opal Mist) со скоростью распыления 400 мкл/мин.

Эксперименты по растворению никелевых сплавов проводили в системе микро-волнового разложения MARS 6 (фирма СЕМ, США) в тефлоновых автоклавах MARSXpressPlus (фирма СЕМ, США) объемом 100 см³ с аварийным сбросом давления.

При определении выбраны изотопы элементов, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Используемые изотопы и их распространенность

| Определяемый элемент | Изотоп | Распространенность изотопа, % |
|----------------------|-------------------|-------------------------------|
| B | ¹¹ B | 80,1 |
| Si | ²⁸ Si | 92,23 |
| P | ³¹ P | 100 |
| Fe | ⁵⁷ Fe | 2,20 |
| Cu | ⁶⁵ Cu | 30,83 |
| As | ⁷⁵ As | 100 |
| Se | ⁸² Se | 9,2 |
| Sn | ¹¹⁸ Sn | 24,22 |
| Sb | ¹²¹ Sb | 57,30 |
| Pb | ²⁰⁸ Pb | 52,35 |
| Bi | ²⁰⁹ Bi | 100 |

Реагенты и объекты исследования

Азотную (HNO₃) и соляную (HCl) кислоты получали с помощью суббойлерной дистилляции HNO₃ и HCl (марка особо чистые) в аппарате BSB-939-IR (фирма Berghof, Германия), использовали также 40% (по массе) фтористоводородную кислоту (фирма Merck, Германия). Деионизованную воду (не менее 18,2 м·Ом) использовали во всех экспериментах как растворитель. В качестве внутреннего стандарта во всех измерениях использовали индий с концентрацией 2 мкг/л, для добавок которого применяли стандартный раствор In с концентрацией 1 г/л производства фирмы High-Purity Standards (США). Для калибровки спектрометра (методом добавок) по элементам B, Si, P, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb и Bi использовали стандартные растворы этих элементов с концентрацией 1 г/л производства фирмы High-Purity Standards (США). Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации применяли метод стандартных добавок.

В работе использовали следующие сертифицированные стандартные образцы (СО) состава сплавов: BS 625A (Inconel 625 – Brammer standard company, США), SS346A (фирма BAS, США) и чистого никеля BS200-3 (Brammer standard company, США), IARM-190A (фирма ARMI, США). В работе использовали также два образца из никелевого сплава типа ЖС32. Все приведенные ранее сплавы были на никелевой основе. Рабочую поверхность образцов шлифовали на станке до шероховатости R_z – от 10 до 20 мкм (по ГОСТ 2789).

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения спектрометра Qtegra.

Результаты и обсуждение

Определение примесей в стандартных образцах никелевых сплавов и чистого никеля методом ИСП-МС-ЛА

В данной работе выполнено определение примесей в двух сертифицированных стандартных образцах никелевых сплавов – SS346A и BS625A и сертифицированных стандартных образцах чистого никеля – BS200-3 и IARM-190A методом ИСП-МС с лазерным пробоотбором (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения примесей в стандартных образцах никелевых сплавов и чистого никеля методом ИСП-МС-ЛА

| Наименование образца | Содержание элементов, % (по массе) | | | | | |
|------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | B | Si | P | Mn | Fe | Cu |
| BS625A | 0,0012 ±0,0002* | 0,029 ±0,003 | 0,0050 ±0,0007 | 0,048 ±0,009 | 2,17 ±0,05 | 0,049 ±0,004 |
| Аттестованное значение | 0,0015 ±0,0001 | 0,080 ±0,002 | 0,0065 ±0,0005 | 0,068 ±0,002 | 3,06 ±0,03 | 0,073 ±0,002 |
| BS200-3 | 0,0038 ±0,0007 | 0,0115 ±0,0009 | <0,004 | 0,22 ±0,01 | 0,160 ±0,008 | 0,130 ±0,008 |
| Аттестованное значение | 0,0037 ±0,0003 | 0,0110 ±0,0005 | 0,0015 ±0,0002 | 0,157 ±0,002 | 0,138 ±0,002 | 0,108 ±0,002 |
| IARM-190A | 0,0002 ±0,0001 | <0,005 | <0,004 | 0,0003 ±0,0001 | 0,012 ±0,001 | 0,0024 ±0,0002 |
| Аттестованное значение | <0,0005 | 0,0028 ±0,0004 | 0,0034 ±0,0005 | 0,00018 ±0,00006 | 0,0099 ±0,0003 | 0,0017 ±0,0002 |

Продолжение

| Наименование образца | Содержание элементов, % (по массе) | | | | | |
|------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | As | Se | Sn | Sb | Pb | Bi |
| BS625A | 0,0006 ±0,0001 | – | 0,0005 ±0,0001 | 0,0002 ±0,0001 | – | – |
| Аттестованное значение | 0,0012 ±0,0001 | – | 0,0008 ±0,0001 | 0,00018 ±0,00002 | – | – |
| SS346A | 0,0037 ±0,0005 | 0,0003 ±0,0001 | 0,0082 ±0,0009 | 0,0035 ±0,0004 | 0,0011 ±0,0001 | 0,0007 ±0,0001 |
| Аттестованное значение | 0,0050 ±0,0002 | 0,0006 ±0,0001 | 0,0093 ±0,0008 | 0,0045 ±0,0004 | 0,0022 ±0,0001 | 0,00103 ±0,00006 |
| BS200-3 | 0,0012 ±0,0003 | – | 0,0003 ±0,0001 | – | 0,0003 ±0,0001 | – |
| Аттестованное значение | 0,0015 ±0,0002 | – | 0,0003 ±0,0001 | – | 0,0008 ±0,0001 | – |
| IARM-190A | 0,0023 ±0,0004 | 0,00028 ±0,00005 | 0,0005 ±0,0001 | 0,0009 ±0,0001 | 0,0004 ±0,001 | 0,0003 ±0,0001 |
| Аттестованное значение | 0,0028 ±0,0002 | 0,0007 ±0,0001 | 0,0006 ±0,0001 | 0,0011 ±0,0001 | 0,00093 ±0,00007 | 0,00111 ±0,00005 |

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

Как видно из данных табл. 2 наиболее точным является определение примесей в образцах из чистого никеля по сравнению с никелевыми сплавами, при этом достигается лучшее соответствие найденного и аттестованного значений, что подтверждает тот факт, что для получения достоверных сведений необходимо использовать стандарты с максимально близким к исследуемым образцам матричным составом.

*Определение примесей в двух образцах никелевого сплава
методами ИСП-МС и ИСП-МС-ЛА*

Затем выполняли определение примесей в двух образцах из никелевого сплава типа ЖС32 методами классической ИСП-МС и ИСП-МС с лазерным пробоотбором (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты определения примесей в двух образцах никелевого сплава
методами ИСП-МС и ИСП-МС-ЛА**

| Наименование образца и метода | Содержание элементов, % (по массе) | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | P | Mn | Fe | Cu | Sn | Pb |
| Образец 1: | | | | | | |
| ИСП-МС-ЛА | 0,011 ±0,002 | 0,0011 ±0,0002 | 0,96 ±0,05 | 0,0024 ±0,0002 | 0,0013 ±0,0002 | 0,0002 ±0,0001 |
| ИСП-МС | 0,0060 ±0,0003 | 0,0014 ±0,0001 | 0,100 ±0,005 | 0,0018 ±0,0001 | 0,0013 ±0,0001 | 0,0002 ±0,0001 |
| Образец 2: | | | | | | |
| ИСП-МС-ЛА | 0,0053 ±0,0021 | 0,0008 ±0,0001 | 0,15 ±0,01 | 0,0012 ±0,0001 | 0,0005 ±0,0001 | 0,0002 ±0,0001 |
| ИСП-МС | 0,0040 ±0,0006 | 0,0007 ±0,0001 | 0,13 ±0,01 | 0,0013 ±0,0001 | 0,0004 ±0,0001 | 0,0002 ±0,0001 |

Как видно из данных табл. 3 результаты анализа образцов из никелевого сплава с помощью двух методов для большей части элементов полностью совпадают. Таким образом, метод масс-спектрометрии с лазерной абляцией полностью пригоден для анализа никелевых сплавов.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- показана возможность точного определения примесей элементов В, Si, P, Mn, Fe, Cu, As, Se, Sn, Sb, Pb и Bi в никелевых сплавах методом ИСП-МС с лазерной абляцией;
- правильность метода подтверждена результатами анализа сертифицированных стандартных образцов никелевых сплавов и чистого никеля;
- результаты анализа образцов никелевого сплава методами ИСП-МС и ИСП-МС-ЛА для большей части элементов полностью совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. 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.
3. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой (Часть II) // Материаловедение. 1997. №5. С. 14–16.
4. 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.
5. 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.

6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2017).
7. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2017).
8. 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.
9. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
10. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // Mikrochim. Acta. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
11. 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.
12. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. №8. С. 752–762.
13. Nie X., Liang Y. Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Cent. South Univ. 2012. Vol. 19. P. 2416–2420.
14. МИ 1.2.052–2013. Методика измерений массовой доли примесей Р, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: ВИАМ, 2013.
15. Черноножкин С.М., Сапрыкин А.И. Особенности лазерной абляции стекла и стали и их влияние на результаты ЛА-ИСП-МС анализа // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. №4. С. 413–420.
16. Mochizuki T., Shimamura T., Sakashita A., Iwata H., Blair P. Laser ablation for direct elemental analysis of solid samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Analytical Sciences. 1998. Vol. 4. P. 403–409.
17. Karasev A.V., Inoue R., Suito H. Quantitative analysis of total and insoluble elements and inclusion composition in metal by laser ablation ICP-MS method // ISIJ International. 2001. Vol. 41. P. 757–765.
18. Latkoczy C., Muller Y., Schmutz P., Gunther D. Quantitative element mapping of Mg alloys by laser ablation ICP-MS and EPMA // Applied Surface Science. 2005. Vol. 252. P. 127–132.
19. Izmer A.V., Zoriy M.V., Pickhardt C. et al. LA-ICP-MS studies of cross section of NiCrAlY-based coatings on high-temperature alloys // JAAS. 2005. Vol. 20. P. 918–923.