

УДК 669.245

*Р.М. Дворецков<sup>1</sup>, В.Б. Барановская<sup>2</sup>, И.С. Мазалов<sup>1</sup>, Ф.Н. Карачевцев<sup>1</sup>***ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФАЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-107-120

*Для количественной оценки фазового состава высоколегированных сплавов применяют электролитическую экстракцию фаз, которая включает: анодное растворение образца сплава, сбор анодного осадка, исследование фазового и химического состава анодного осадка и, по результатам этих исследований – расчет массовой доли фаз в образце сплава и распределения элементов между фазами. Предложена схема исследования количественного фазового состава никелевых сплавов с использованием электролитической экстракции фаз, при которой химический состав анодного осадка определяется по разнице концентраций элементов в сплаве и в электролите после проведения экстракции. Для определения элементов, растворенных в электролите, предложен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.*

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма, анализ электролитов, экстракция фаз, электролитическое растворение, анодный осадок, фазовый анализ, жаропрочные никелевые сплавы.

*R.M. Dvoretzskov<sup>1</sup>, V.B. Baranovskaya<sup>2</sup>, I.S. Mazalov<sup>1</sup>, F.N. Karachevtsev<sup>1</sup>***APPLICATION OF ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA FOR THE ANALYSIS OF ELECTROLYTES DURING ELECTROLYTIC EXTRACTION OF THE PHASES OF NICKEL ALLOYS**

*For quantitatively value of the phase composition of high-alloyed alloys, electrolytic extraction of phases is used, which includes anodic dissolution of the alloy sample, collecting anodic residue, studying the phase and chemical composition of the anodic residue and calculating the mass fraction of phases in the alloy sample and the distribution of elements between the phases. A scheme has been proposed for studying the quantitative phase composition of nickel alloys using electrolytic extraction of phases in which the chemical composition of the anodic residue is determined by the difference in the concentrations of elements in the alloy and in the electrolyte after the extraction. To determine the elements dissolved in the electrolyte, a method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma is proposed.*

**Keywords:** atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, electrolyte analysis, phase extraction, electrolytic dissolution, anodic residue, phase analysis, heat resistant nickel alloys.

<sup>1</sup>Федеральное 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

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук [Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences]; e-mail: baranovskaya@list.ru

### Введение

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) широко используются в авиационном двигателестроении. Для придания заданных свойств разработаны технологии получения разных типов ЖНС (литейных, деформируемых, интерметаллидных и др.) [1, 2], которые могут содержать одновременно большое количество легирующих элементов [3]. При этом один и тот же легирующий элемент может быть распределен в разных фазах сплава [4]. При выплавке, в процессе эксплуатации в условиях повышенных температур и динамических нагрузок компоненты ЖНС принимают участие в диффузионных процессах, химических реакциях или фазовых превращениях, в результате которых могут образовываться: твердые растворы, химические соединения, интерметаллические соединения и др. [5, 6]. Фазы могут присутствовать в ЖНС в виде обособленных областей или отдельных частиц, или смесей, группировок, кластеров частиц разных фаз [7–9].

Современные ЖНС представляют собой сложные сбалансированные системы на основе  $\gamma$ -матрицы (неупорядоченный твердый раствор Ni с решеткой ГЦК) и упрочняющей  $\gamma'$ -фазы (интерметаллическое соединение на основе  $Ni_3Al$  с решеткой ГЦК, когерентной  $\gamma$ -матрице) [10]. Как правило, Cr, Co, Fe, Mo, W, Re, Ru участвуют в образовании и стабилизации  $\gamma$ -матрицы; Al, Ti, Nb – элементы, преимущественно формирующие упрочняющую  $\gamma'$ -фазу [11]. В составе  $\gamma'$ -фазы ЖНС могут присутствовать и другие элементы, изоморфно замещая атомы Ni и Al без изменения высокой степени порядка упрочняющей фазы [12]. В зависимости от систем легирования и технологии получения в ЖНС также могут присутствовать упрочняющие упорядоченные фазы на основе  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Zr$  или  $Ni_3Hf$  с решеткой ГПУ; на основе  $Ni_3Ta$  или  $Ni_3Nb$  с орторомбической решеткой [13].

Кроме того, Cr, Ti, W, Mo, Ta, Nb, Hf, V, Zr могут входить в состав карбидных или боридных фаз различного состава типа  $MeB$ ,  $MeB_2$ ,  $Me_2B_5$ ,  $MeC$ ,  $Me_6C$ ,  $Me_{23}C_6$ ,  $Me_7C_3$  и др. [14]. Существенно снижают прочность и пластичность ЖНС топологически плотноупакованные фазы (ТПУ-фазы) – пластинчатые выделения фаз типа  $\sigma$  и  $\mu$  (например,  $Fe_7Mo_6$ ,  $Co_7W_6$  и т. п.), фаз Лавеса (типа  $Cr_2Ti$ ,  $Cr_2Nb$  и т. п.) [15, 16].

Присутствие разных фаз в ЖНС даже в небольшом количестве оказывает существенное положительное или отрицательное влияние на свойства сплава [17]. Поэтому, кроме контроля химического состава, необходимо иметь информацию о фазовом составе высоколегированных никелевых сплавов, т. е. не только о параметрах кристаллических структур, а главным образом – о количественном соотношении фаз и их химическом составе. Это необходимо для соблюдения баланса легирования ЖНС, предотвращения выделения нежелательных фаз, а также для исследования связи «химический состав–фазовый состав–свойства» [18].

Рентгеновский структурный анализ широко используется для определения типа кристаллических структур, расчета параметров кристаллических решеток и т. д. в основном для монокристаллов и порошкообразных материалов и имеет существенные ограничения при прямой идентификации фаз в таких объектах, как поликристаллические и гетерофазные сложнолегированные сплавы [19, 20]. Количественный фазовый анализ сплавов возможен в редких случаях, так как практически всегда отсутствуют эталонные образцы индивидуальных фаз сплавов [21].

Растровая электронная микроскопия в сочетании с электронно-зондовым микроанализом (ЭЗМА) является локальным методом анализа, и для получения интегральной информации об образце необходимо проведение большого количества экспериментов [22]. Кроме того, в случае микроанализа с использованием энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) не всегда удается установить химический состав фаз, так как из-за явления рассеяния электронов пространственное разрешение ЭДС составляет  $\sim 1$  мкм [23], а размер отдельных частиц некоторых фаз в ЖНС может быть  $< 1$  мкм [24].

Для повышения точности количественной оценки фазового состава применяют электролитическую экстракцию фаз. Электролитическая экстракция фаз – это процесс анодного растворения образцов сплавов с последующим определением химического и фазового состава анодного осадка, содержащего нерастворившиеся компоненты сплава. В научно-технической литературе такой метод исследования также называется электрохимическим дифференцированием или изолированием фаз, а также физико-химическим фазовым анализом (ФХФА) и др. [25–27]. Методики электролитической экстракции фаз разных марок сталей и сплавов описаны в публикациях и нормативных документах – например, в ASTM E963–95 [28].

Схема количественного исследования фазового состава сплава с применением электролитической экстракции фаз включает: анодное растворение образца сплава в специально подобранных для пассивации соответствующих компонентов электролитах, сбор запассивированных анодных осадков для идентификации в них типов кристаллических структур методом рентгеновской дифракции, определение отношения масс растворившейся и не растворившейся фракций, определение их химического состава (рис. 1).



Рис. 1. Схема исследования количественного фазового состава жаропрочного никелевого сплава с применением электролитической экстракции фаз

Необходимо отметить, что анодный осадок представляет собой смесь высокодисперсных частиц экстрагированной фазы (или нескольких фаз). Использовать его для определения химического состава нецелесообразно – для того, чтобы полностью собрать и установить точную массу необходимо снимать осадок с образца-анода механически или с помощью ультразвука, промывать и отфильтровывать от остатков электролита, высушивать. Это трудоемкий процесс, при этом высока вероятность потери вещества. Целесообразнее часть анодного осадка, которую легко снять с образца, использовать только для качественных рентгеноструктурных исследований.

Электролит, в свою очередь, достаточно просто перевести в объем и отфильтровать от упавших с анода частиц, затем определить концентрацию растворившихся в электролите металлов по отношению к убыли массы образца, после чего по разнице

с общим химическим составом сплава рассчитать распределение элементов между фазами и соотношение фаз в сплаве.

Для определения концентрации растворенных элементов в электролитах использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) как наиболее подходящий многоэлементный метод для анализа растворов [29]. Для АЭС ИСП не важно в какой форме и степени окисления элементы находятся в растворе, так как в плазме при температуре 7000–10000 К происходит эффективное возбуждение всех атомов и ионов [30]. Использование АЭС ИСП для определения элементов в электролитах (после электролитической экстракции фаз ЖНС) позволит упростить схему исследования и сократить продолжительность процесса и его трудоемкость (рис. 2).



Рис. 2. Схема исследования количественного фазового состава жаропрочного никелевого сплава с применением электролитической экстракции и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) для анализа электролитов

Разные фазовые составляющие сплавов экстрагируют в специально подобранных для их пассивации электролитах, состоящих из нескольких компонентов, которые могут оказывать существенное влияние на аналитический сигнал при АЭС ИСП [31].

В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании мешающего влияния при АЭС ИСП, анализе электролитов после электролитической экстракции фаз ЖНС; в выборе способа компенсации мешающего влияния; проверке пригодности представленной схемы исследования количественного фазового состава ЖНС с применением электролитической экстракции и АЭС ИСП анализе электролитов для установления количественного фазового состава литых образцов сплавов ЖС6К и ВЖ159, а также сопоставлении полученных результатов с результатами электронной микроскопии и ЭЗМА.

Работа проведена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [32].

### Материалы и методы

Состав растворенной в электролитах никелевой  $\gamma$ -матрицы моделировали с использованием государственных стандартных образцов растворов ионов элементов с добавлением соответствующих количеств исследуемых электролитов.

Определение элементов в сплавах, модельных растворах и непосредственно в отработанных электролитах после экстракции фаз выполняли методом АЭС ИСП на спектрометре Agilent 5100. При построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок. Аналитические линии определяемых элементов и условия работы спектрометра использовали из методики, описанной ранее в работе [33]. Массовую долю углерода в сплавах определяли с помощью газоанализатора Leco CS-600.

Анодное растворение образцов сплавов ЖС6К и ВЖ159 проводили в гальваностатическом режиме при постоянном токе, который контролировали с помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х.

Рентгеноструктурный анализ анодных осадков проводили на дифрактометре D/MAX-2500 фирмы Rigaku в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Расшифровку рентгенограмм выполняли с применением базы данных PDF-2.

Исследование микроструктуры сплава ВЖ159 проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010. Для электронно-зондового микроанализа использовали встроенный ЭДС-спектрометр с твердотельным кремниевым детектором X-max N80 с предварительно откалиброванной энергетической шкалой; ЭЗМА проводили с учетом рекомендаций ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Построение ЭДС-карт распределения элементов и расчеты локального состава выполняли с использованием программных модулей AzTec.

Для исследования мешающих влияний при АЭС ИСП анализе электролитов выбрали наиболее универсальные электролиты, упомянутые в научной литературе и публикациях по электролитической экстракции фаз сплавов [34–39], рассмотрено комплексное влияние их компонентов на аналитический сигнал в АЭС ИСП. В качестве электролитов, применяемых для экстракции интерметаллидных фаз типа  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , использовали составы Э1 и Э2; в качестве электролитов, применяемых для экстракции карбидных, боридных или ТПУ-фаз использовали составы Э3–Э4:

- Э1 – вода, лимонная кислота, сульфат аммония;
- Э2 – вода, лимонная кислота, ортофосфорная кислота;
- Э3 – вода, хлорид натрия, винная кислота;
- Э4 – вода, бромид калия, цитрат натрия, лимонная кислота;
- Э5 – этиловый спирт, лимонная кислота, йод, соляная кислота, этиленгликоль.

Конструкция электролитической ячейки, приведенная в ASTM E963–95, предполагает расход не более  $250 \text{ см}^3$  электролита. При электролитическом растворении образцов никелевых сплавов при плотности анодного тока  $i=0,05\text{--}0,1 \text{ А/см}^2$  за время  $\sim 1$  ч может раствориться не более 1 г сплава. Для проведения исследований предполагали, что в  $250 \text{ см}^3$  электролита растворилась часть образца сплава массой 1; 0,5; 0,25; 0,1 г. Учитывали перевод отработанного электролита в колбу объемом  $500 \text{ см}^3$ , разбавление соответственно в 20, 10, 5 и 2 раза для приведения концентрации растворов к  $100 \text{ мкг/см}^3$ .

Для того чтобы смоделировать состав  $\gamma$ -матрицы ЖНС в модельные растворы добавляли Cr, Co, Al, Ti, Mo, W, Nb в количестве  $5 \text{ мкг/см}^3$  и Ni в количестве  $65 \text{ мкг/см}^3$ . Затем добавляли соответствующее возможному разбавлению количество электролитов. Таким образом, содержание определяемых элементов в модельных растворах оставалось постоянным, а содержание компонентов электролитов варьировалось как показано в табл. 1.

Концентрация компонентов электролитов в модельных растворах

Электролит	Компонент	Концентрация компонента в модельном растворе			
		1	2	3	4
Э1	Лимонная кислота, г/дм <sup>3</sup>	0,25	0,5	1	2,5
	Сульфат аммония, г/дм <sup>3</sup>	0,25	0,5	1	2,5
Э2	Лимонная кислота, г/дм <sup>3</sup>	0,25	0,5	1	2,5
	Ортофосфорная кислота, %	0,5	1	2	5
Э3	Хлорид натрия, г/дм <sup>3</sup>	3,75	7,5	15	37,5
	Винная кислота, г/дм <sup>3</sup>	0,625	1,25	2,5	6,25
Э4	Калий бромистый, г/дм <sup>3</sup>	0,25	0,5	1	2,5
	Цитрат натрия, г/дм <sup>3</sup>	1,25	2,5	5	12,5
	Лимонная кислота, г/дм <sup>3</sup>	1,25	2,5	5	12,5
Э5	Соляная кислота, %	0,05	0,1	0,2	0,5
	Лимонная кислота, г/дм <sup>3</sup>	0,75	1,5	3	7,5
	Этиленгликоль, %	0,125	0,25	0,5	1,25
	Йод, г/дм <sup>3</sup>	0,05	0,1	0,2	0,5
	Этанол, %	2,5	5	10	25

### Результаты и обсуждение

Данные по определению элементов в модельных растворах с разным содержанием пяти электролитов представлены на рис. 3 в виде графиков, показывающих изменение относительных интенсивностей аналитических сигналов определяемых элементов и двух линий элемента внутреннего стандарта – индия (на длинах волн 410,176 и 230,606 нм), в модельных растворах с электролитами и в исходном растворе (Исх), который вообще не содержал электролитов.

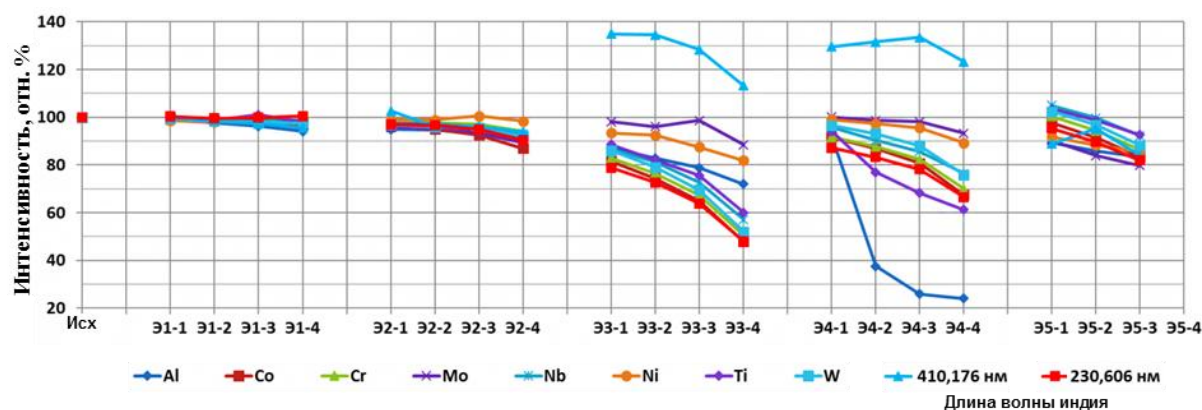


Рис. 3. Влияние количества электролитов (Э) на аналитический сигнал элементов и две линии внутреннего стандарта в модельных растворах (Исх – исходный раствор)

На рис. 4 показано изменение во время анализа модельных растворов таких параметров, как интенсивность излучения аргона плазмы (линия Ag с длиной волны 404,442 нм) и давление газа, подаваемого на распылитель.

По данным рис. 3 видно, что увеличение концентрации электролита Э1 не сильно влияет на аналитические сигналы элементов. Увеличение концентрации электролита Э2 более существенно сказывается на аналитическом сигнале. Значения давления на распылителе и интенсивности аргона в случае электролитов Э1 и Э2 меняются незначительно (рис. 4). В электролитах Э3 и Э4 наблюдается существенное снижение интенсивности спектральных линий элементов, включая и интенсивность аргона, очевидно из-за присутствия легкоионизируемых щелочных металлов Na и K. Из-за увеличения общей концентрации веществ в электролитах Э3–Э5 увеличивается вязкость растворов,

как следствие, замедляется скорость подачи растворов в распылительную камеру и увеличивается давление аргона, подаваемого на распылитель (рис. 4, б). В электролите Э5 при увеличении концентрации органических реагентов (этиленгликоль, этанол) соотношение ионов  $Ar/OH$  становится критическим и нарушается стабильность плазмы, так что при измерении раствора Э5-4 плазма погасла.

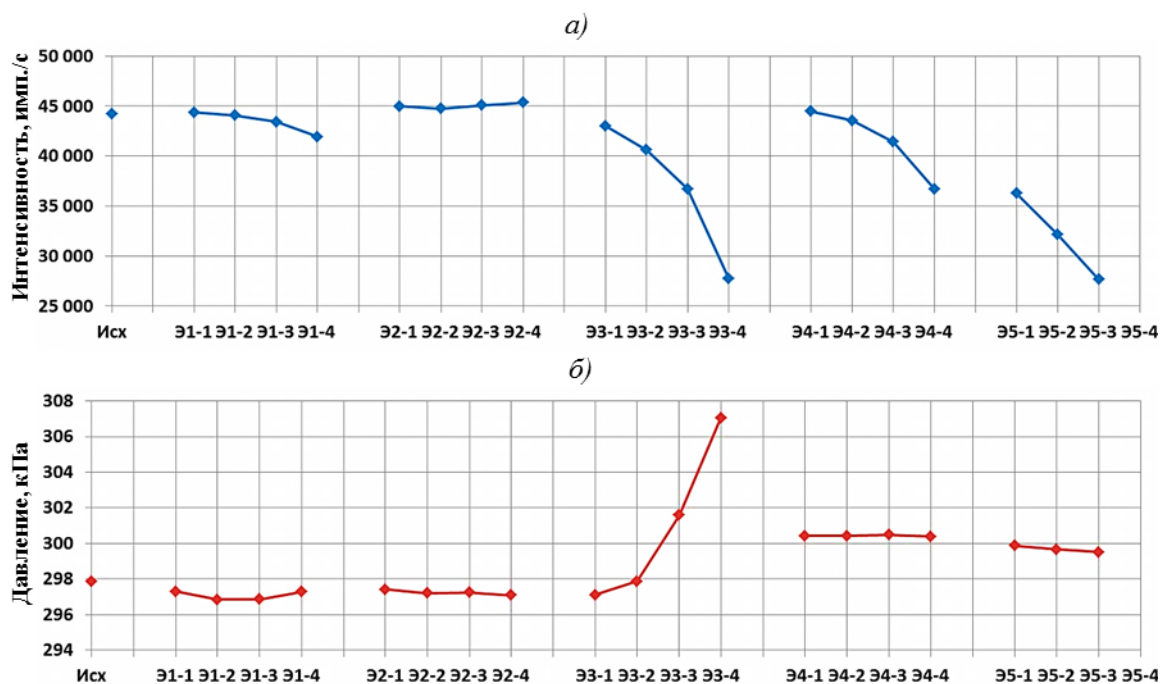


Рис. 4. Влияние количества электролитов (Э) в модельных растворах (Исх – исходный раствор) на интенсивность аргона (а) и давление аргона на распылителе (б)

В качестве внутреннего стандарта для сравнения использовали две линии индия. Интенсивность линии  $In$  410,176 нм (кривая голубого цвета на рис. 3) сильно повышается в электролитах с  $K$  и  $Na$  в отличие от аналитических линий определяемых элементов. Очевидно, из-за того, что энергия ионизации для этой линии 5,79 эВ значительно ниже, чем у определяемых элементов [40]. По энергетическим характеристикам ионная линия  $In$  230,606 нм (кривая красного цвета на рис. 3) ближе к аналитическим линиям определяемых элементов, и ее интенсивность изменяется похожим образом. Однако по данным рис. 3 видно, что использование внутреннего стандарта в данном случае не может одинаково скомпенсировать влияние  $Na$  и  $K$  на аналитический сигнал всех определяемых элементов. Поэтому кроме поправки на внутренний стандарт  $In$  с длиной волны 230,606 нм использовали поправку на растворы стандартных образцов (СО).

Стандартные образцы предварительно растворяли в смеси  $HCl$ ,  $HNO_3$  и  $HF$ , и с добавками соответствующих количеств электролитов Э1–Э5 измерены одновременно с модельными растворами. Для компенсации влияния компонентов электролитов на аналитические сигналы элементов в модельных растворах при обработке результатов вводили поправки на СО сплавов ВЖ172 ( $4,7 \pm 0,09\%$  (по массе)  $Nb$  – по ГСО 10125–2012) и IMZ-187 (паспортный состав – табл. 2).

Таблица 2

**Состав использованного стандартного образца никелевого сплава IMZ-187**

Аттестованные значения содержания элементов, % (по массе)						
Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ti
60,11±0,60	4,90±0,07	8,78±0,08	9,70±0,09	6,93±0,13	1,82±0,02	2,31±0,03

Значения содержания элементов в модельных растворах, полученные после поправки на СО для минимального и максимального количества электролитов Э1 и Э2, отличались от исходного значения не более чем на 3 отн. %. В случае максимального количества электролитов Э3 и Э4 значения содержания Al, Ti, W, Mo в модельных растворах, полученные даже после поправки на СО, отличались от исходного значения на 5–14 отн. %, при этом увеличилось стандартное квадратическое отклонение результатов параллельных измерений и, соответственно, доверительный интервал. Результаты анализа модельных растворов с электролитами Э3–Э5 с поправками на СО представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты определения элементов в модельных растворах с поправкой на растворы стандартных образцов для электролитов Э3–Э5**

Элемент и линия, нм	Средние значения содержания элементов, % (по массе) в электролитах											
	Исх*	Э3-1	Э3-2	Э3-3	Э3-4	Э4-1	Э4-2	Э4-3	Э4-4	Э5-1	Э5-2	Э5-3
Ni 341,476	65,0	65,17 ±0,73	65,04 ±0,78	66,89 ±1,21	68,90 ±2,01	65,39 ±0,87	65,82 ±1,07	67,60 ±1,51	68,90 ±1,89	65,81 ±1,04	65,31 ±1,05	65,78 ±0,94
Cr 276,653	5,0	4,97 ±0,07	4,91 ±0,07	4,95 ±0,11	5,05 ±0,11	4,99 ±0,06	4,95 ±0,10	5,15 ±0,06	5,05 ±0,21	4,98 ±0,10	4,95 ±0,08	4,96 ±0,06
Co 238,892	5,0	4,96 ±0,04	4,92 ±0,05	4,99 ±0,09	5,05 ±0,10	4,99 ±0,06	4,95 ±0,08	5,15 ±0,06	5,10 ±0,17	4,94 ±0,07	4,93 ±0,09	4,96 ±0,05
Al 257,509	5,0	4,93 ±0,10	5,05 ±0,12	5,20 ±0,16	5,55 ±0,20	5,06 ±0,14	5,20 ±0,40	5,25 ±0,49	5,70 ±0,45	5,10 ±0,21	4,94 ±0,14	4,92 ±0,34
Ti 334,941	5,0	4,93 ±0,06	4,90 ±0,08	5,20 ±0,12	5,45 ±0,08	4,97 ±0,06	5,07 ±0,08	5,25 ±0,22	5,35 ±0,27	4,94 ±0,11	4,91 ±0,09	4,99 ±0,08
W 207,912	5,0	4,90 ±0,10	4,87 ±0,10	5,20 ±0,17	5,40 ±0,12	4,97 ±0,08	4,90 ±0,18	4,92 ±0,28	5,30 ±0,39	4,92 ±0,11	4,91 ±0,08	4,91 ±0,21
Mo 379,825	5,0	4,97 ±0,06	4,93 ±0,08	4,98 ±0,09	5,20 ±0,08	5,01 ±0,05	4,95 ±0,04	5,10 ±0,09	5,45 ±0,20	4,95 ±0,07	4,90 ±0,09	4,95 ±0,04
Nb 294,154	5,0	4,99 ±0,03	4,93 ±0,08	4,95 ±0,11	5,30 ±0,08	5,01 ±0,06	4,97 ±0,07	5,00 ±0,12	5,20 ±0,20	4,93 ±0,08	4,95 ±0,08	5,01 ±0,07

\* Исходный раствор.

Таким образом, при определении в исследуемых электролитах элементов методом АЭС ИСП при выбранных условиях анализа, для того чтобы избежать некорректных результатов при использовании электролитов Э3–Э5, следует проводить электролитическое растворение металла до массы не менее чем 0,25 г на 250 см<sup>3</sup> электролита, чтобы была возможность разбавления электролита не менее чем в 10 раз, а также использовать внутренний стандарт In с длиной волны 230,606 нм и растворы СО ЖНС для компенсации влияния состава электролитов на аналитический сигнал либо для каждого из электролитов Э3–Э5 индивидуально корректировать параметры работы спектрометра (мощность плазмы, потоки газа, продолжительность измерения) для сохранения максимальной стабильности плазмы и улучшения воспроизводимости результатов – для этого необходимы дополнительные исследования.

Электролитическая экстракция фаз проведена для литейного сплава ЖС6К и деформируемого сплава ВЖ159 (литые образцы без термообработки). В электролите Э1 проведена экстракция упрочняющей  $\gamma'$ -фазы и карбидных фаз, в электролите Э5 – только карбидных фаз. Условия анодного растворения: плотность тока 0,05–0,1 А/см<sup>2</sup>, продолжительность процесса 45–60 мин. Определение состава образцов сплавов и элементов, растворившихся в электролитах, выполняли методом АЭС ИСП. Содержание элементов в электролитах рассчитывали на общую убыль массы образцов после анодного растворения (табл. 4).

Таблица 4

**Результаты определения элементов в образцах сплавов ЖС6К и ВЖ159  
в растворах электролитов Э1 и Э5 после электролиза**

Образец	Содержание элементов, % (по массе)								
	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	W	Nb	C
Состав сплава ЖС6К	67,5	4,67	10,4	5,86	2,72	3,99	5,15	–	0,11
Электролит Э1 с $\gamma$ -фазой	26,2	3,04	8,69	1,09	0,25	2,54	1,95	–	–
Электролит Э5 с $\gamma$ - и $\gamma'$ -фазами	67,4	4,68	10,3	5,90	2,40	3,61	4,75	–	–
Состав сплава ВЖ159	61,1	–	26,5	1,50	–	7,80	–	3,24	0,08
Электролит Э1 с $\gamma$ -фазой	50,3	–	25,6	0,42	–	6,56	–	0,68	–
Электролит Э5 с $\gamma$ - и $\gamma'$ -фазами	61,5	–	25,8	1,63	–	7,10	–	2,52	–

Химический состав карбидной фазы вычисляли по разнице составов сплава и электролита Э5, затем химический состав  $\gamma'$ -фазы вычисляли по разнице составов сплава, электролита Э1 и карбидной фазы. Качественный фазовый состав анодных осадков определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Количество фаз в сплавах рассчитывали по сумме содержащихся в них элементов (табл. 5 и 6).

Таблица 5

**Количество и состав фаз образца сплава ЖС6К**

Место определения	Содержание элементов, % (по массе)									Состав анодных осадков
	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	W	C	$\Sigma$	
$\gamma$ -фаза	26,2	3,04	8,69	1,09	0,25	2,64	1,95	–	44	–
Карбидная фаза	0,16	–	0,09	–	0,31	0,38	0,40	0,11	1	TiC, Mo <sub>6</sub> C, W <sub>6</sub> C
$\gamma'$ -фаза	41,1	1,63	1,65	4,77	2,15	1,06	2,80	–	55	Ni <sub>3</sub> Al

Таблица 6

**Количество и состав фаз образца сплава ВЖ159**

Место определения	Содержание элементов, % (по массе)							Состав анодных осадков
	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	C	$\Sigma$	
$\gamma$ -фаза	50,3	25,6	0,42	6,56	0,68	–	84	–
Карбидная фаза	–	0,66	–	0,70	0,72	0,08	2	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , NbC, Mo <sub>6</sub> C
$\gamma'$ -фаза	10,7	0,26	1,08	0,54	1,84	–	14	Ni <sub>3</sub> Al

Отшлифованный образец из сплава ВЖ159 протравлен в течение 10–15 с в электролитах Э1 и Э5 при тех же условиях, что и при электролитической экстракции фаз, и исследован с помощью электронного микроскопа. Микроструктура отшлифованной поверхности сплава ВЖ159 представлена на рис. 5; после электролитического травления в электролите Э1 – на рис. 6, а; в электролите Э5 – на рис. 6, б. Хорошо видно, что после электролитического травления на поверхности сплава остаются нерастворившиеся фракции, причем после применения электролита Э1 таких фракций и мелких частиц больше, так как в этом случае преимущественно растворяется  $\gamma$ -матрица сплава, а карбидные фазы и упрочняющая  $\gamma'$ -фаза сохраняют пассивное состояние. Одновременное растворение  $\gamma$ -матрицы и  $\gamma'$ -фазы в электролите Э5 происходит медленнее, поэтому за одинаковое время травления в каждом электролите в случае электролита Э5 на поверхности сплава видно только начальную стадию дифференциации фаз сплава.

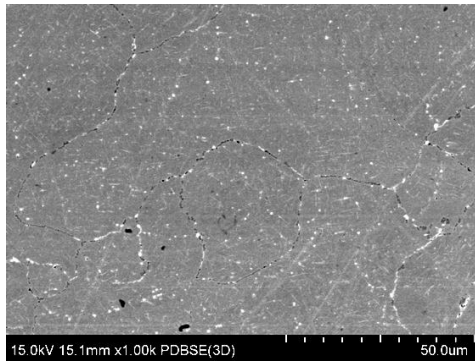


Рис. 5. Микроструктура ( $\times 1000$ ) сплава ВЖ159 (отшлифованная поверхность)

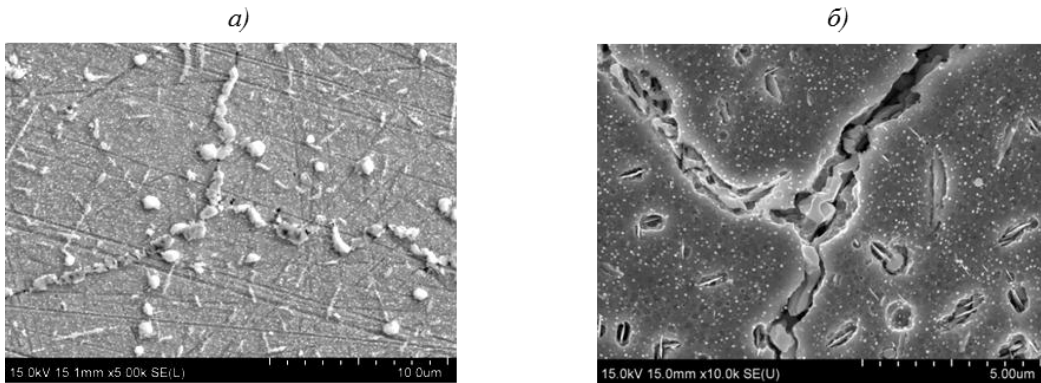


Рис. 6. Микроструктура сплава ВЖ159 после травления:  
*a* – электролит Э1 ( $\times 5000$ ); *б* – электролит Э5 ( $\times 10000$ )

Так, ЭДС-картирование подтверждает наличие нерастворившихся карбидов Cr, Mo и Nb на поверхности сплава ВЖ159 после электролитического травления в электролите Э1 (рис. 7). Карбидная фаза в литом образце из сплава ВЖ159 частично распределена по границам зерен и представляет собой смесь карбидов Cr, Mo и Nb (рис. 7), а также присутствует в объеме сплава в виде субмикронных частиц карбидов Mo и Nb. Точечный ЭДС-анализ показывает, что состав карбидов по границам зерен и в объеме сплава неоднороден и меняется в широком диапазоне значений (табл. 7).

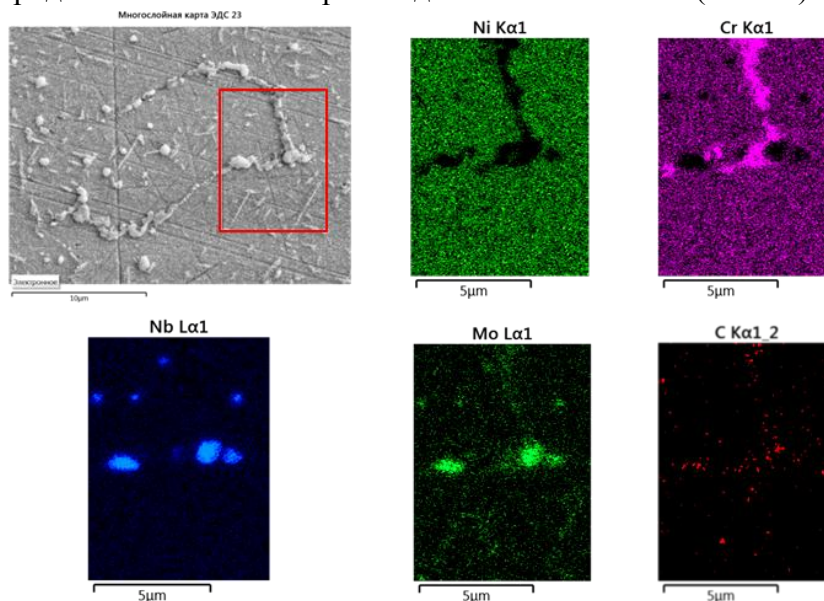


Рис. 7. Микрокартирование участка поверхности образца из сплава ВЖ159, протравленной в электролите Э1

Таблица 7

**Содержание элементов в карбидной фазе литого образца из сплава ВЖ159  
по результатам точечного ЭДС-анализа**

Содержание элементов*, % (атомн.)					
Ni	Cr	Al	Mo	Nb	C
45/10	33/10	1/0	18/12	18/5	53/21

\* В числителе – максимальные значения, в знаменателе – минимальные.

Частицы  $\gamma'$ -фазы равномерно распределены в матрице и их размер  $<100$  нм (рис. 8). Внутри зерен также наблюдаются частицы пластинчатой морфологии, однако относительно всего объема сплава их немного (длина частиц – не более 5 мкм, толщина – около 0,1 мкм). Определить точное содержание легирующих элементов в  $\gamma'$ -фазе и пластинчатой фазе не позволяет разрешение ЭДС-спектрометра.

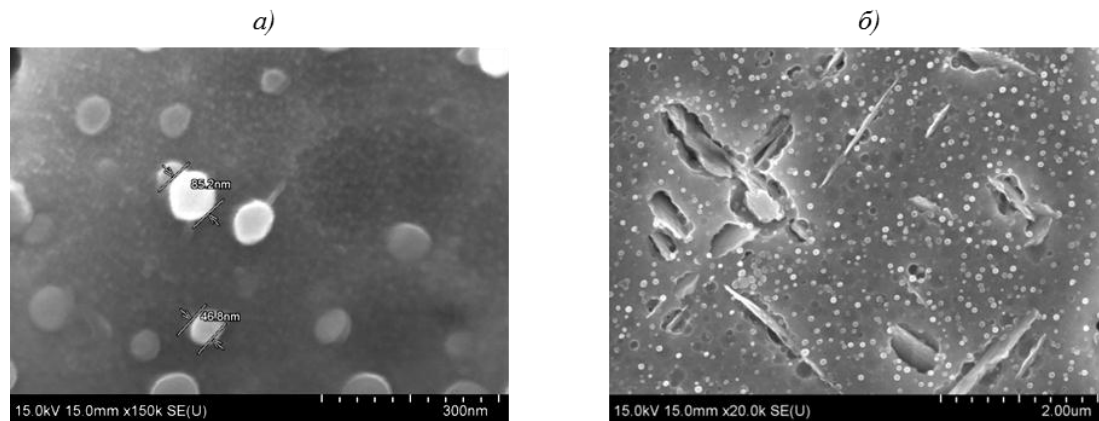


Рис. 8. Наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы в микроструктуре сплава ВЖ159 после травления в электролите Э1 (*а*;  $\times 150000$ ) и частицы пластинчатой морфологии (*б*;  $\times 50000$ )

В отличие от локального ЭДС-анализа при использовании электролитической экстракции для исследования анодных осадков, в том числе с использованием АЭС ИСП, для анализа электролитов получена информация о среднем валовом химическом составе фаз в образцах сплавов ЖС6К и ВЖ159, а также массовой доле фаз в образцах.

По полученным данным (табл. 5 и 6) рассчитано соотношение карбидов в карбидных фазах в образцах сплавов, в % (атомн.):

- ЖС6К: 45TiC, 38Mo<sub>6</sub>C, 17W<sub>6</sub>C;
- ВЖ159: 39Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, 36Mo<sub>6</sub>C, 25NbC.

Рассчитан состав  $\gamma'$ -фазы в образцах сплавов, в % (атомн.):

- ЖС6К – (Ni<sub>0,92</sub>Co<sub>0,04</sub>Cr<sub>0,04</sub>)<sub>3</sub>(Al<sub>0,71</sub>Ti<sub>0,18</sub>W<sub>0,06</sub>Mo<sub>0,04</sub>);
- ВЖ159 – (Ni<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>)<sub>3</sub>(Al<sub>0,61</sub>Nb<sub>0,30</sub>Mo<sub>0,09</sub>).

С учетом компенсационного механизма изоморфного замещения атомов Ni и Al легирующими элементами в обоих случаях состав  $\gamma'$ -фазы близок к стехиометрическому составу интерметаллидного соединения Ni<sub>3</sub>Al. В  $\gamma$ -матрице сплава ВЖ159 также присутствует небольшое количество частиц пластинчатой морфологии.

### Заключения

Использование электролитической экстракции для исследования анодных осадков позволяет получить информацию о среднем валовом химическом составе фаз и массовой доле фаз в образцах. Электролитическая экстракция фаз и их анализ посредством

исследования анодных осадков являются удобным способом оценки химического состава и количества соединений, размер частиц которых, а также содержание в сложнoleгированных сплавах находятся на границе порога чувствительности рентгеноспектральных анализаторов в растровой электронной микроскопии и требуется применение просвечивающей электронной микроскопии и использование сложной пробоподготовки образцов.

При этом использование метода АЭС ИСП для определения содержания элементов в растворах электролитов позволяет существенно сократить длительность и трудоемкость исследования при электролитической экстракции фаз ЖНС.

Полученные результаты исследования фазового состава двух образцов из сплавов ЖС6К и ВЖ159 согласуются с предыдущими исследованиями этих сплавов [41, 42].

### Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ФГУП «ВИАМ», к.т.н. Г.И. Морозовой за помощь в подготовке и проведении экспериментов по электролитической экстракции фаз никелевых сплавов, представленных в данной работе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г., Ригин В.Е. Ресурсосберегающие технологии выплавки перспективных литейных и деформируемых супержаропрочных сплавов с учетом переработки всех видов отходов // *Электрометаллургия*. 2016. №9. С. 30–41.
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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25.
3. Шеин Е.А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №3 (39). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-2-2.
4. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Попов Н.А., Васильев А.С., Попова Е.Н. Фазовые превращения в монокристаллическом жаропрочном никелевом сплаве, легированном танталом, рением и рутением // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. №2 (752). С. 41–46.
5. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. *Материаловедение*. СПб.: Химиздат, 2007. С. 144–159.
6. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. *Жаропрочность никелевых сплавов*. М.: Машиностроение, 1998. 464 с.
7. Чабина Е.Б., Ломберг Б.С., Филонова Е.В., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Изменение структурно-фазового состояния жаропрочного деформируемого никелевого сплава при легировании танталом и рением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №9. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-3-3.
8. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Назаркин Р.М., Пахомкин С.И. и др. Сегрегация легирующих элементов в направленно закристаллизованных жаропрочных никелевых сплавах, содержащих рений и рутений // *Вопросы материаловедения*. 2015. №1 (81). С. 27–37.
9. Курихина Т.В. Кинетика образования кластеров фазы Ni<sub>3</sub>Al при распаде твердого раствора // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. №1–2. С. 72–75.
10. Симс Ч., Хагель В. *Жаропрочные сплавы*. М.: Металлургия, 1976. 568 с.
11. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
12. Морозова Г.И. Феномен  $\gamma'$ -фазы в жаропрочных никелевых сплавах // *Доклады академии наук СССР*. 1992. Т. 325. №6. С. 1193–1198.
13. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: Изд. дом МИСиС, 2008. С. 41–45.

14. Петрушин Н.В., Висик Е.М., Горбовец М.А., Назаркин Р.М. Структурно-фазовые характеристики и механические свойства монокристаллов жаропрочных никелевых ренийсодержащих сплавов с интерметаллидно-карбидным упрочнением // *Металлы*. 2016. №4. С. 57–70.
15. Зайцев Д.В., Тренинков И.А., Алексеев А.А. Ультрадисперсные пластинчатые выделения в жаропрочных никелевых сплавах // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 49–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-49-55.
16. Назаркин Р.М., Колодочкина В.Г., Оспенникова О.Г., Орлов М.Р. Необратимые изменения тонкой структуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №12. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-3-3.
17. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
18. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // *МиТОМ*. 2012. №12. С. 52–56.
19. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
20. Назаркин Р.М. Рентгенодифракционные методики прецизионного определения параметров кристаллических решеток никелевых жаропрочных сплавов (краткий обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-41-48.
21. Малахов В.В. Проблемы диагностики функциональных материалов (обзор) // *Заводская лаборатория // Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. №2. С. 3–10.
22. Чабина Е.Б., Зайцев Д.В., Алексеев А.А., Сбитнева С.В. Исследование структуры и разработка комплекта стандартных образцов состава и структуры жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов // *Стандартные образцы*. 2016. №1. С. 21–30.
23. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. С. 17.
24. Мороз А.Н., Терехов В.Н., Канюка В.И. Методические аспекты микрорентгеноспектрального анализа фаз и включений размером менее 1 мкм в сталях и сплавах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008. №7 (637). С. 30–33.
25. Морозова Г.И. Значение метода физико-химического фазового анализа в развитии авиационного металловедения и создании жаропрочных никелевых сплавов (к 125-летию со дня рождения Н.И. Блок) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №1 (37). С. 50–55. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-50-55.
26. Титов В.И., Тарасенко Л.В., Уткина А.Н., Шалькевич А.Б. Фазовый анализ новой композиции высокопрочной конструкционной стали // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. №2. С. 35–39.
27. Голубцова Р.Б. Фазовый анализ никелевых сплавов. М.: Наука, 1969. 234 с.
28. ASTM E963–95. Standard Practice for Electrolytic Extraction of Phases from Ni and Ni–Fe Base Superalloys Using a Hydrochloric-Methanol Electrolyte. 2017. URL: <https://www.astm.org/Standards/E963.htm> (дата обращения: 12.11.2018). DOI: 10.1520/E0963-95R17.
29. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
30. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Разработка комплекса методик измерений химического состава сплавов на никелевой основе // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №8 (68). С. 89–97. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.

31. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. №2–3. С. 131–181.
32. 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.
33. 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.
34. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н. и др. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1970. 476 с.
35. Lee H.-Y., Demura M., Xub Y. et al. Selective dissolution of the  $\gamma$  phase in a binary Ni( $\gamma$ )/Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) two-phase alloy // Corrosion Science. 2010. Vol. 52. P. 3820–3825.
36. Bellot C., Lamesle P. Quantitative measurement of gamma prime precipitates in two industrial nickel-based superalloys using extraction and high resolution SEM imaging // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 570. P. 100–103.
37. Roy G. Baggerly Electrolytic phase extraction: A useful technique to evaluate precipitates in nitinol // Powder Diffraction. 2012. Vol. 27. No. 2. P. 136–139.
38. Chylinska R., Garbiak M., Piekarski B. Electrolytic Phase Extraction in Stabilised Austenitic Cast Steel // Materials Science. 2005. Vol. 11. No. 4. P. 348–351.
39. Li R.B., Yao M., Liu W.C., He X.C. Isolation and determination for  $\delta$ ,  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  phases in Inconel 718 alloy // Scripta Materialia. 2002. Vol. 46. P. 635–638.
40. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. С. 350–352.
41. Лукина Е.А., Базалева К.О., Петрушин Н.В., Цветкова Е.В. Особенности формирования структуры жаропрочного никелевого сплава ЖС6К-ВИ при селективном лазерном плавлении // Цветные металлы. 2016. №3 (879). С. 57–62.
42. Прагер С.М., Солодова Т.В., Татаренко О.Ю. Исследование механических свойств и структуры образцов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) из сплава ВЖ159 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №11 (59). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-1-1.