

УДК 543.51:621.762

А.В. Алексеев¹, Г.Ю. Растегаева¹, Т.Н. Пахомкина¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И АЗОТА В ПОРОШКАХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-112-119

Проведено определение содержания кислорода и азота в порошках никелевых сплавов ЭП648, ВПр50 и ВЖ159 методом восстановительного плавления в потоке инертного газа-носителя с последующим детектированием кислорода в инфракрасной ячейке и азота – в кондуктометрической ячейке газоанализатора Leco TC-600. В ходе экспериментов использованы различные катализаторы – олово и никель, необходимые для полного извлечения кислорода и азота из порошков никелевого сплава. Описана подготовка пробы к анализу.

Ключевые слова: порошковая металлургия, никелевые сплавы, определение кислорода, определение азота, метод инфракрасно-абсорбционной спектроскопии, метод плавления в потоке инертного газа-носителя.

A. V. Alekseev¹, G. Yu. Rastegaeva¹, T. N. Pahomkina¹

DETERMINATION OF OXYGEN AND NITROGEN IN NICKEL ALLOY POWDERS

In this work, the determination of the oxygen and nitrogen content in powders of nickel alloys EP648, VPr50 and VG159 was carried out by reductive melting in a current of an inert carrier gas, followed by detection of oxygen in an infrared cell and nitrogen in a conductometric cell of a Leco TC-600 gas analyzer. During the experiments, various catalysts were used – tin and nickel, necessary for the complete extraction of oxygen and nitrogen from nickel alloy powders. Preparation of a sample for analysis is described.

Keywords: powder metallurgy, nickel alloys, determination of oxygen, determination of nitrogen, method of infrared absorption spectroscopy, melting method in a current of an inert carrier gas.

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 жаропрочные никелевые сплавы используются для изготовления широкого круга узлов и деталей различной авиационной техники [1]. По традиционной технологии детали из данных сплавов изготавливаются с помощью удаления «лишнего» металла, что сопряжено с большим количеством отходов и, как следствие, высокой стоимостью производства. Аддитивные технологии дают возможность производить различные изделия путем добавления материала, что позволяет снизить стоимость и сократить сроки изготовления деталей, повысить коэффициент использования материала [2–5].

Одним из способов реализации аддитивных технологий является селективное лазерное сплавление (СЛС). Данный способ производства деталей основан на послойном

нанесении порошка сплавов на специальную платформу, при этом мощным лазером проводится точечное расплавление и спекание для придания изделию нужной формы [6–10].

Качество производства изделий по вышеприведенной технологии напрямую зависит от химического состава порошков, в особенности от содержаний примесей – кислорода и азота [11].

На настоящий момент наилучшим методом определения кислорода и азота в никелевых сплавах является восстановительное плавление в вакууме или в потоке инертного газа-носителя [12, 13].

Сжигание металлов чаще всего ускоряют путем добавления специальных материалов – катализаторов (акселераторов). Проба в присутствии катализатора лучше поджигается и более стабильно горит. При определении азота и кислорода в различных материалах в качестве катализаторов используются: медная стружка, никель, вольфрам, олово [14, 15].

Таким образом, цель данной работы состояла в определении газов (кислорода, азота) в порошках никелевых сплавов путем подбора составов катализатора и массы навески пробы.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 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

Кислород и азот в образцах порошков никелевых сплавов определяли с помощью газоанализатора ТС-600 (фирма Лесо, США), оснащенного инфракрасной ячейкой для определения кислорода и кондуктометрической ячейкой – для определения азота. Параметры настройки прибора, а также расход потока газа-носителя (аргона высокой чистоты) подбирали с учетом максимизации аналитического сигнала от определяемых элементов и минимизации времени проведения анализа. В соответствии с этим подобраны следующие параметры настройки прибора:

Время задержки анализа, с	50
Мощность печи, %	100
Уровень компаратора, %	2
Время продувки прибора перед анализом, с	12
Цикл дегазирования, с	2
Ток дегазирования, А	1200
Ток анализа, А	1000
Время охлаждения после дегазирования, с	3
Задержка интегрирования при определении кислорода, с	4
Минимальное время анализа при определении кислорода, с	25

Для определения кислорода и азота пробу вместе с катализатором помещали в специальные графитовые тигли. Тигли – это, по существу, углеродные резисторы, которые обеспечивают нагрев, необходимый для плавления пробы, а также углерод, содержащийся в материале тигля, связывается с кислородом пробы. Тигли изготавливаются из специального высокочистого графита и имеют разные форму и размер. Для уменьшения разбрызгивания использовали специальные тигельные крышки. При

неправильном использовании тигля может происходить завышение результатов анализа из-за фоновых сигналов от материала тигля. В соответствии с методикой ASTM [10] непосредственно перед проведением измерений необходимо нагревать или прожигать тигли. Данный процесс происходит в муфельной или трубчатой печи, температура задается не менее 1100°C с продолжительностью 1,5 ч или >1350°C – не менее 20 мин. Далее тигли помещают в эксикатор во избежание их загрязнения кислородом и азотом из атмосферы. Затем с помощью пинцета тигель помещают в печь прибора для проведения анализа. Длительное нахождение тиглей на открытом воздухе может привести к их загрязнению пылью.

Использование подходящих катализаторов способствует успешному проведению анализа. При этом учитывается чистота и однородность катализатора. Необходимо выбирать катализаторы с минимальными содержаниями азота и кислорода для снижения фоновых сигналов. Для учета фонового сигнала также необходимо предварительно проанализировать холостой образец – без пробы, но с катализатором.

Одной из наиболее важных частей химического анализа является пробоподготовка. При определении кислорода и азота в порошках необходимо стремиться к полной однородности образца для анализа, он не должен содержать инородных включений и включений, а также размер зерен должен быть одинаковым.

В данной работе использовали следующие катализаторы:

- никель (NiBASKETS 502-344);
- вольфрам с оловом (LECOCELINP 502-173).

В качестве объектов анализа выбраны по два экспериментальных образца (1 и 2) порошков никелевых сплавов ЭП648, ВПр50 и ВЖ159.

Для нахождения значений содержания кислорода и азота в порошках никелевого сплава использовали самый распространенный способ градуировки – способ внешних стандартов. Данный метод перевода аналитического сигнала в концентрации также носит название – градуировочный график (правомерность применения последнего термина, однако, вызывает сомнение, поскольку и при других (специальных) способах градуировки градуировочную функцию также часто представляют в графическом виде). Суть данного метода состоит в следующем – для ряда стандартных образцов с известным содержанием определяемого компонента проводят все необходимые согласно методике аналитические процедуры и измеряют их аналитические сигналы. Таким образом, получают пары значений аналитического сигнала и соответствующей ему концентрации и далее по этим парам строят зависимость аналитического сигнала от концентрации, аппроксимируя ее подходящей алгебраической функцией либо графически.

Результаты и обсуждение

Во всех экспериментах непосредственно перед анализом порошка сплава проводили измерение аналитического сигнала от холостой пробы (пробы без образца) вместе с соответствующим катализатором. Далее сигнал от холостой пробы вычитался из сигналов последующих проб с образцом. Таким образом нивелировали эффект фонового сигнала от материала тигля и катализатора, а также от самого прибора.

Определение кислорода и азота в порошке никелевого сплава ЭП648

В табл. 1 представлены результаты анализа двух образцов порошка никелевого сплава ЭП648 с различными катализаторами и с использованием разной массы навески образца. Во всех экспериментах использовали рекомендуемое производителем оборудование (масса катализатора 1 г, количество измерений на каждый катализатор составило 6, при этом массу навески последовательно увеличивали с ~0,1 до 0,6 г).

Таблица 1

**Результаты определения массовой доли кислорода и азота в порошках сплава ЭП648
с использованием различных типов катализаторов**

Катализатор	Масса образца, г		Массовая доля кислорода, % (по массе)		Массовая доля азота, % (по массе)	
	Условный номер образца					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,121	0,101	0,013	0,021	Не выделяется	
	0,213	0,221	0,012	0,022	То же	
	0,315	0,330	0,013	0,022	-«-	
	0,406	0,412	0,013	0,020	-«-	
	0,521	0,511	0,014	0,017	-«-	
	0,602	0,612	0,014	0,018	-«-	
Среднее значение			0,013	0,020	-	-
NiBASKETS 502-344	0,117	0,111	0,045	0,037	Не выделяется	
	0,211	0,204	0,045	0,038	То же	
	0,323	0,305	0,047	0,039	-«-	
	0,418	0,409	0,046	0,038	-«-	
	0,520	0,514	0,047	0,037	-«-	
	0,617	0,606	0,046	0,037	-«-	
Среднее значение			0,046	0,038	-	-
LECOCELPH 502-173	0,105	0,117	0,051	0,052	0,021	0,019
	0,212	0,214	0,051	0,051	0,020	0,021
	0,311	0,321	0,050	0,052	0,022	0,021
	0,422	0,412	0,052	0,053	0,021	0,020
	0,510	0,511	0,051	0,051	0,021	0,020
	0,609	0,608	0,052	0,051	0,022	0,022
Среднее значение			0,051	0,052	0,021	0,020

На основании данных табл. 1, можно сделать вывод, что масса навески образца не влияет на определение кислорода и азота в порошке сплава ЭП648. Без катализатора и при использовании катализатора NiBASKETS азот не выделяется и становится невозможным его определение, при этом введение катализатора способствует более полному сгоранию образца, о чем свидетельствует повышение содержания кислорода в экспериментах с использованием катализатора NiBASKETS. Наилучшие результаты достигаются при применении в качестве катализатора LECOCELPH, при этом значения содержания кислорода и азота максимальны по сравнению с предыдущими экспериментами, а результаты анализа для двух образцов практически совпадают, что свидетельствует о полном извлечении кислорода и азота из проб и, как следствие, точном проведении определения искомых элементов.

Таким образом, при определении кислорода и азота в порошке сплава ЭП648 необходимо использовать LECOCELPH в качестве катализатора, при этом масса навески пробы значения не имеет, но для максимизации аналитического сигнала более предпочтительно использовать ее наибольшее значение (6 г).

Определение кислорода и азота в порошке никелевого сплава ВПр50

В табл. 2 представлены результаты анализа двух образцов порошка никелевого сплава ВПр50 с различными катализаторами и с использованием разной массы навески образца. Во всех экспериментах использовали рекомендуемое производителем оборудование (масса катализатора 1 г, количество измерений для каждого катализатора составило 6, при этом массу навески последовательно увеличивали с ~0,1 до 0,6 г).

Как и при анализе порошка сплава ЭП648, масса навески на результаты определения азота и кислорода в порошке сплава ВПр50 не влияет, также как и нет выделения азота без использования катализатора. Азот начинает выделяться уже при применении NiBASKETS в качестве катализатора, однако в данных экспериментах средние результаты для двух образцов не сходятся, что свидетельствует о неполном выделении азота и кислорода из порошка сплава, при этом наблюдается сильный разброс данных для разных масс навесок. Катализатор LECOCELPHR способствует полному выделению определяемых элементов, о чем свидетельствует полное совпадение результатов анализа двух образцов, при этом данные результаты максимальны по сравнению с предыдущими экспериментами.

Таблица 2

Результаты определения массовой доли кислорода и азота в порошках сплава ВПр50 с использованием различных типов катализаторов

Катализатор	Масса образца, г		Массовая доля кислорода, % (по массе)		Массовая доля азота, % (по массе)	
	Условный номер образца					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,104	0,115	0,0052	0,0037	Не выделяется	
	0,220	0,216	0,0048	0,0035	То же	
	0,312	0,318	0,0049	0,0035	-«-	
	0,412	0,406	0,0043	0,0033	-«-	
	0,517	0,505	0,0048	0,0038	-«-	
	0,621	0,611	0,0045	0,0034	-«-	
Среднее значение			0,0048	0,0035	-	-
NiBASKETS 502-344	0,109	0,112	0,0061	0,0053	0,0031	0,0026
	0,210	0,209	0,0068	0,0052	0,0039	0,0029
	0,328	0,304	0,0064	0,0049	0,0030	0,0030
	0,409	0,412	0,0072	0,0057	0,0032	0,0027
	0,512	0,511	0,0070	0,0057	0,0038	0,0021
	0,613	0,620	0,0064	0,0052	0,0034	0,0020
Среднее значение			0,0067	0,0053	0,0034	0,0026
LECOCELPHR 502-173	0,117	0,120	0,0075	0,0076	0,0039	0,0041
	0,205	0,220	0,0078	0,0078	0,0040	0,0040
	0,317	0,313	0,0075	0,0076	0,0039	0,0042
	0,414	0,415	0,0076	0,0076	0,0042	0,0043
	0,516	0,514	0,0075	0,0075	0,0040	0,0040
	0,605	0,602	0,0077	0,0077	0,0041	0,0042
Среднее значение			0,0076	0,0076	0,0040	0,0041

Таким образом, при определении кислорода и азота в порошке сплава ВПр50 необходимо использовать LECOCELPHR в качестве катализатора, при этом масса навески пробы значения не имеет, но для максимизации аналитического сигнала более предпочтительно использовать ее наибольшее значение (6 г).

Определение кислорода и азота в порошке никелевого сплава ВЖ159

В табл. 3 представлены результаты анализа двух образцов порошка никелевого сплава ВЖ159 с различными катализаторами и с использованием разной массы навески образца. Во всех экспериментах использовали рекомендуемое производителем оборудование (масса катализатора 1 г, количество измерений для каждого катализатора составило 6, при этом массу навески последовательно увеличивали с ~0,1 до 0,6 г).

Как и при анализе порошков сплавов ЭП648 и ВПр50, масса навески на результаты определения азота и кислорода в порошке сплава ВЖ159 не влияет, также как и нет выделения азота без использования катализатора. Азот также не начинает выделяться и при применении NiBASKETS в качестве катализатора, при этом в данных экспериментах средние результаты для двух образцов не сходятся, что свидетельствует о неполном выделении азота и кислорода из порошка сплава, а также наблюдается сильный разброс данных для разных масс навесок. Катализатор LECOCELPHR способствует полному выделению определяемых элементов, о чем свидетельствует полное совпадение результатов анализа двух образцов, при этом данные результаты максимальны по сравнению с предыдущими экспериментами.

Таблица 3

Результаты определения массовой доли кислорода и азота в порошках сплава ВЖ159 с использованием различных типов катализаторов

Катализатор	Масса образца, г		Массовая доля кислорода, % (по массе)		Массовая доля азота, % (по массе)	
	Условный номер образца					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,114	0,125	0,0032	0,0047	Не выделяется	
	0,210	0,226	0,0038	0,0045	То же	
	0,322	0,308	0,0039	0,0045	-«-	
	0,402	0,416	0,0033	0,0043	-«-	
	0,507	0,525	0,0038	0,0048	-«-	
	0,611	0,601	0,0035	0,0044	-«-	
Среднее значение			0,0038	0,0045	-	-
NiBASKETS 502-344	0,119	0,122	0,0051	0,0083	Не выделяется	
	0,214	0,219	0,0058	0,0082	То же	
	0,308	0,305	0,0054	0,0089	-«-	
	0,419	0,417	0,0052	0,0087	-«-	
	0,518	0,501	0,0050	0,0087	-«-	
	0,603	0,621	0,0054	0,0082	-«-	
Среднее значение			0,0057	0,0083	-	-
LECOCELPHR 502-173	0,115	0,127	0,0085	0,0086	0,0011	0,0011
	0,208	0,227	0,0088	0,0088	0,0010	0,0010
	0,316	0,312	0,0085	0,0086	0,0010	0,0012
	0,414	0,414	0,0086	0,0086	0,0012	0,0013
	0,506	0,519	0,0085	0,0085	0,0010	0,0010
	0,615	0,612	0,0087	0,0087	0,0011	0,0012
Среднее значение			0,0086	0,0076	0,0010	0,0011

Таким образом, при определении кислорода и азота в порошке сплава ВЖ159 необходимо использовать LECOCELPHR в качестве катализатора, при этом масса навески пробы значения не имеет, но для максимизации аналитического сигнала более предпочтительно использовать ее наибольшее значение (6 г).

*Пределы обнаружения азота и кислорода
в порошках никелевых сплавов*

Пределы обнаружения составили: 0,00008% (по массе) кислорода, 0,00009% (по массе) азота. Данные значения получены как наименьшее содержание вещества, которое может быть обнаружено по приведенной методике с заданной степенью достоверности. Данная величина характеризует методику с точки зрения возможностей качественного анализа. Предел обнаружения соответствует минимальному аналитическому сигналу, значимо превышающему сигнал фона.

Относительные стандартные отклонения определения азота и кислорода в порошках никелевых сплавов

Относительные стандартные отклонения составили – для кислорода 2,5%, для азота 3,2%. Для инструментальных методов анализа данная величина должна находиться в пределах от 0,5 до 10%. Относительное стандартное отклонение характеризует воспроизводимость (прецизионность) методики анализа, т. е. стабильность ее результатов. Чем больше процент данной величины, тем на большую величину полученные результаты отличаются от среднего значения.

Заключения

На основе выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1. Осуществлен подбор параметров настройки прибора газоанализатора ТС-600 для определения кислорода и азота в порошках никелевых сплавов ЭП648, ВПр50 и ВЖ159.

2. Для полного извлечения искомых элементов подобран наилучший катализатор – вольфрам с оловом (LECOCELHP 502-173), при этом достигается приемлемая сходимость результатов анализа для различных проб одного материала, а также разброс данных для всех используемых навесок минимален.

3. Повторяемость результатов параллельных измерений подтверждает правильность определения кислорода и азота в сплавах на основе никеля.

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. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
3. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 19–36.
4. Родионов А.И., Ефимочкин И.Ю., Буякина А.А., Летников М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1 (43). С. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-60-64.
5. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.
6. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Материалы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
7. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных сплавов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. №5. С. 13–26.
8. Мазалов И.С., Евгенов А.Г., Прагер С.М. Перспективы применения жаропрочного структурно-стабильного сплава ВЖ159 для аддитивного производства высокотемпературных деталей ГДТ // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1 (43). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-3-7.
9. Неруш С.В., Евгенов А.Г. Исследование мелкодисперсного металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ применительно к лазерной LMD-наплавке, а также оценка качества наплавки порошкового материала на никелевой основе на рабочие лопатки ТВД

- // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2018). DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-3-1-1.
10. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №5. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2018). DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-5-4-4.
 11. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. №2. С. 40–46.
 12. ГОСТ 17745–90. Стали и сплавы. Методы определения газов. М.: Изд-во стандартов, 1990. С. 12.
 13. ГОСТ 22598–93. Никель и низколегированные сплавы никеля. Методы определения кислорода. М.: Изд-во стандартов, 1994. С. 8.
 14. ASTM E1019-11. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques. ASTM International, 2011. P. 24.
 15. Алексеев А.В., Растегаева Г.Ю., Пахомкина Т.Н. Опыт определения углерода, серы, кислорода и азота в сплавах на основе ниобия на газоанализаторах фирмы Лесо // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2018). DOI: 10.18557/2307-6046-2018-0-1-3-3.