

УДК 669.018.44:669.245

П.В. Якимович¹, А.В. Алексеев¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ЛИТЕЙНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-118-125

При производстве литейных жаропрочных никелевых сплавов чрезвычайно важно осуществлять контроль содержания вредных примесей, в особенности серы. В данной работе проведено определение серы в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом, позволяющим устранить спектральные интерференции. Приведен подбор условий анализа. Правильность результатов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов никелевых сплавов. Пределы обнаружения серы: 0,000003% (по массе), диапазон определяемых концентраций: 0,000016–0,0401% (по массе), относительное стандартное отклонение не превышает 0,05.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения, тлеющий разряд, никелевые сплавы, определение серы, определение вредных примесей, анализ никелевых сплавов.

P. V. Yakimovich¹, A. V. Alekseev¹

DETERMINATION OF SULFUR IN CASTING HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS BY GD-MS

In the production of heat-resistant nickel alloy foundries, it is extremely important to control the contents of harmful impurities, especially sulfur. In this work, the determination of sulfur in nickel alloys by high resolution mass spectrometry with a glow discharge, which eliminates spectral interference, is carried out. The selection of analysis conditions is given. The correctness of the results is confirmed by the analysis of certified standard samples of nickel alloys. The sulfur detection limits are 0,000003% by mass. The range of determined concentrations is 0,000016–0,0401% by mass, and the relative standard deviation does not exceed 0,05.

Keywords: high-resolution mass-spectrometry, GD-MS, nickel alloys, determination of sulfur, determination of harmful impurities, analysis of nickel alloys.

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 современной авиационной промышленности литейные жаропрочные никелевые сплавы занимают лидирующие позиции при разработке и производстве узлов и агрегатов двигателей, а также других газотурбинных установок. Главным свойством этих уникальных материалов является колоссальная жаропрочность – характеристика сплава, описывающая его способность работать под нагрузкой в условиях высоких температур [1–3]. Ресурс и надежность при эксплуатации также являются основными

характеристиками жаропрочных никелевых сплавов. Повышение уровня свойств данных материалов возможно как путем совершенствования уже существующих сплавов, так и разработки перспективных, что крайне важно при создании новых современных летательных аппаратов. В составе газотурбинных двигателей доля жаропрочных никелевых сплавов, применяемых для изготовления деталей, составляет ~45%, и в течение как минимум ближайших десяти лет эти сплавы будут занимать значительное место среди материалов, используемых в конструкциях турбин, компрессоров высокого давления, камер сгорания перспективных двигателей [4–7].

Одним из основных вредных примесных элементов в никелевых сплавах является сера. Она образует неметаллические включения с компонентами сплавов, что приводит к резкому ухудшению механических свойств сплавов, таких как длительная прочность, пластичность, выносливость и др. Примесь серы также снижает надежность и ресурс работы защитного покрытия никелевых сплавов [8–10].

В связи с этим чрезвычайно важной задачей является контроль содержания серы в никелевых сплавах, в особенности снижение пределов обнаружения при определении серы.

Классическими методами определения серы являются: титриметрия – методика основана на сжигании пробы в токе кислорода при 1350–1400 °С, поглощении выделяющегося оксида серы (IV) водой и титровании образовавшейся сернистой кислоты раствором йода; кулонометрия – сжигание навески сплава в токе кислорода при 1350–1380 °С в присутствии плавня (катализатора). Образовавшийся оксид серы (IV) поглощается раствором с заданным значением рН, что приводит к изменению кислотности раствора и электродвижущей силы индикаторной системы рН-метра. Количество электричества, необходимое для достижения первоначального значения рН поглотительного раствора, пропорциональное массовой доле серы в пробе, фиксируется кулонометром – интегратором тока, показывающим непосредственное содержание серы в пробе в процентах [11, 12]. Данные методики характеризуются недостаточными пределами обнаружения, большой трудоемкостью и длительностью анализа.

В настоящее время самым распространенным методом определения серы в никелевых сплавах (как и в сплавах на других основах) является инфракрасно-абсорбционная спектроскопия. Метод основан на сжигании навески сплава в токе кислорода при температуре 1700 °С в присутствии плавня (катализатора). Массовую долю серы определяют по количеству образовавшегося оксида серы (IV) с помощью измерения количества поглощенных им инфракрасных лучей. Данный метод реализован в анализаторах газообразующих примесей фирмы Лесо [12, 13]. Основным недостатком инфракрасно-абсорбционного метода является невозможность определить серу менее 0,0002% (по массе), что неприемлемо для перспективных типов жаропрочных никелевых сплавов.

В настоящее время для анализа никелевых сплавов широко применяют метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Высокочастотная аргоновая индуктивно связанная плазма имеет температуру до 10000 К, при этом происходит полная ионизация всех атомов, которые уже в виде ионов разделяются в электромагнитном поле масс-анализатора в соответствии с отношением массы элемента к заряду и далее попадают на детектор. Метод характеризуется высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения и возможностью одновременного определения большого количества элементов [14].

Вместе с тем при определении серы данным методом сталкиваются с серьезной проблемой возникновения спектральных интерференций в результате наложения на основной (распространенность 95,02%) изотоп серы $^{32}\text{S}^+$ сигнала от изотопов $^{16}\text{O}_2^+$ и $^{64}\text{Ni}^{2+}$, что делает невозможным определение серы. Использование другого изотопа серы $^{34}\text{S}^+$ ограничено его малой распространенностью (4,21%), не позволяющей достичь низких пределов обнаружения [15]. Разрешение квадрупольного масс-анализатора недостаточно для разделения данных ионов. В результате в масс-спектре сигналы от ионов аналита (определяемого элемента) и от мешающего иона (интерферента) представлены в виде интегрального пика.

В работе [16] для преодоления спектральных интерференций использовали одновременное измерение сигнала от двух (вышеописанных) изотопов серы и вычисление изотопного отношения. Данная методика требует наличия специального оборудования и образцов, обогащенных одним из изотопов серы, а также характеризуется недостаточными пределами обнаружения.

В работе [17] использован квадрупольный масс-спектрометр с тлеющим разрядом в качестве источника ионов для анализа монолитных образцов сталей. В анализе использовали изотоп серы $^{34}\text{S}^+$, минимальное найденное содержание серы составило 0,013% (по массе).

Полностью преодолеть масс-спектральные интерференции при определении серы возможно при применении масс-спектрометрии высокого разрешения с магнитно-секторным и электростатическим масс-анализатором. Данный метод позволяет полностью разделить сигналы интерферентов от изотопа серы $^{32}\text{S}^+$ [18].

Таким образом, цель данной работы состояла в снижении пределов обнаружения при определении серы в литейных жаропрочных никелевых сплавах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом путем разрешения спектральных интерференций и выбора оптимальных условий измерений.

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

Материалы и методы

Аппаратура

Определение серы проводили на монолитных образцах сплава на масс-спектрометре с тлеющим разрядом Element GD Plus (фирма Thermo Fisher Scientific, Германия). Конструктивной особенностью приборов серии Element является наличие масс-анализатора с двойной фокусировкой ионов, состоящего из магнитного и электростатического секторов, что позволяет достигать высокого масс-спектрального разрешения (порядка 10000) и добиваться разделения большинства полиатомных интерференций, кроме этого достигается высокая чувствительность определения большинства элементов с пределами обнаружения <1 ppb (1 ppb=0,001 ppm). Условия определения элементов на масс-спектрометре Element GD Plus приведены в табл. 1.

Градуировку масс-спектрометра проводили с применением стандартных образцов, близких по составу к определяемым образцам: сплава типа ВЖМ (ГСО №10492-2014, Россия) и сертифицированного образца сплава типа Mar-M 247 (IARM 333A, фирма LGC Standards, США), в котором сертифицированное значение массовой доли серы

составляет 4 ± 1 ppm. Для вычислений использовали метод расчета коэффициентов относительных чувствительностей (RSF), в котором необходимо измерять интенсивности примесей и легирующих элементов, включая основу.

Таблица 1

Условия определения элементов на масс-спектрометре Element GD Plus

Параметр	Значение параметра
Источник тлеющего разряда	Типа Гримма
Материал анода и трубки потока (необходимое требование для определения серы на уровне <1 ppm)	Особо чистый графит с пиролитическим покрытием (диаметр анода 8 мм)
Материал конуса интерфейса (необходимое требование для определения серы на уровне <1 ppm)	Особо чистый графит
Давление аргона в источнике тлеющего разряда	1 мбар (100 Па)
Расход разрядного газа	500 мл/мин
Ток разряда	46 мА (режим непрерывного постоянного тока)
Напряжение разряда	1000 В
Разрешение масс-анализатора	Среднее значение (~ 4000), достаточное для разделения 32O_2^+ от 32S^+
Подготовка поверхности образцов (конечный этап)	Мокрое шлифование на диске MD-Piano 120 (фирма Struers, Дания), промывка дистиллированной водой и сушка
Предварительный прожиг образца для удаления поверхностных загрязнений	Не менее 5 мин

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки), каждый прожиг состоял из 4 реплик измерений. Оценку доверительного интервала проводили с использованием коэффициента Стьюдента.

Объекты исследования

В данной работе использовали изготовленные во ФГУП «ВИАМ» сертифицированные стандартные образцы (СО) состава сплава типа ВЖМ5: ВЖМП-1, ВЖМП-2 и ВЖМП-3; никелевые сертифицированные стандартные образцы: BS200-3 (фирма Brammer standard company, США), IARM-190A и IARM-191A (фирма ARMI, США). В работе также использовали два сертифицированных образца из сплава CMSX-4, изготовленных фирмой Cannon Muskegon Corporation (США), и два образца из сплава типа ЖС32. Все приведенные ранее сплавы – на никелевой основе. Рабочую поверхность образцов шлифовали на станке до шероховатости R_z – от 10 до 20 мкм (по ГОСТ 7565–81).

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра Element GD Plus.

Результаты и обсуждение**Выбор разрешения масс-спектрометра**

Масс-спектрометр Element GD имеет три фиксированных значения разрешения (R): 300, 4000 и 10000. Разрешение (или разрешающая способность) масс-спектрометра

характеризует его способность отличить друг от друга две близкие массы – m и $m+\Delta m$: $R=m/(m+\Delta m)$, данная величина безразмерная. На рис. 1 показаны масс-спектры изотопа серы ^{32}S вместе с мешающими ионами при различном разрешении прибора (данные получены с помощью программного обеспечения масс-спектрометра). Видно, что при разрешении $R=4000$ происходит полное разделение сигналов изотопа серы и мешающих ионов, использование разрешения $R=10000$ нецелесообразно, так как при увеличении значения разрешения уменьшаются интенсивности сигналов от ионов.

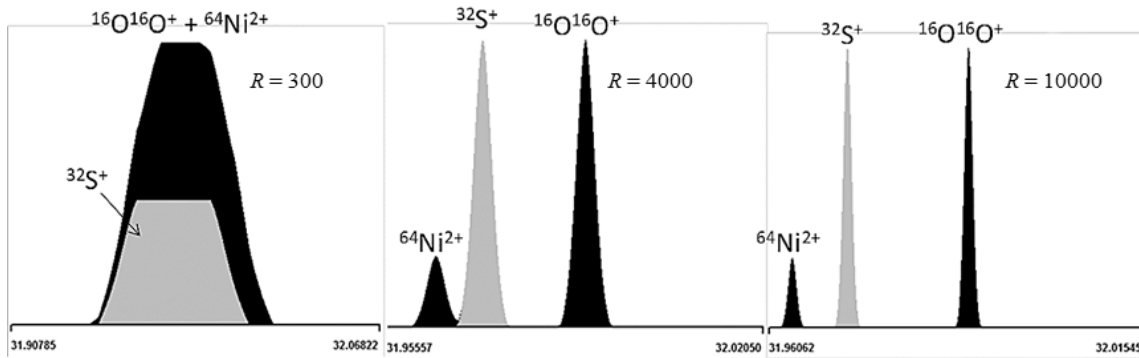


Рис. 1. Масс-спектры изотопа серы ^{32}S вместе с мешающими ионами при различном разрешении прибора

Таким образом, все последующие эксперименты выполняли с разрешением $R=4000$.

Выбор режима тока пробоотбора

При выполнении анализа пробоотбор масс-спектрометра может осуществляться в двух режимах постоянного тока – импульсном и непрерывном. На рис. 2 показаны масс-спектры серы, полученные при двух режимах тока.

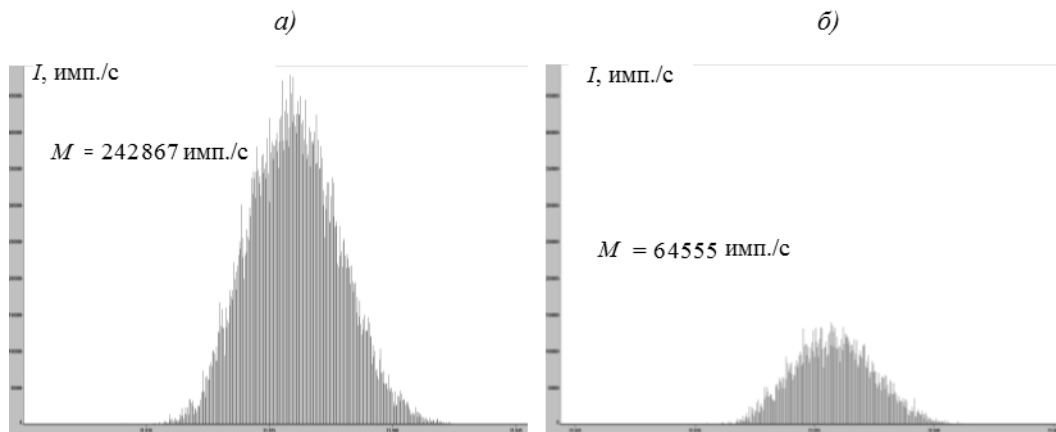


Рис. 2. Масс-спектры изотопа серы, полученные при режимах постоянных импульсного (а) и непрерывного (б) токов пробоотбора, при максимально возможном токе импульсного режима 25 мА

В качестве аналитического сигнала в данном эксперименте, как и во всех последующих, использовали величину, равную площади под кривой пика. Интенсивность

в максимуме (I) использовать нельзя из-за неправильной формы пика, а величина M имеет большее численное значение, чем величина I , что в конечном итоге снижает пределы обнаружения.

Как видно из данных рис. 2, при использовании импульсного режима тока аналитический сигнал имеет значение намного больше, чем при непрерывном режиме с током 25 мА, но данный режим ограничен значением тока 25 мА. При повышении тока в непрерывном режиме до 46 мА аналитический сигнал изотопа ^{32}S более чем в 2 раза превышает указанный на рис 2, а, поэтому для достижения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать режим непрерывного постоянного тока.

Определение серы в стандартных образцах никеля

На рис. 3 представлена градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации серы в ppm ($10^{-4}\%$ (по массе)), построенная по результатам анализа трех сертифицированных стандартных образцов – BS200-3, IARM-190A и IARM-191A. Видно, что зависимость аналитического сигнала от концентрации серы имеет линейный характер и, следовательно, может использоваться для определения серы. При этом для построения градуировочной зависимости необходимо применять как минимум три аттестованных стандартных образца из-за того, что через две точки всегда можно провести прямую. Важным является также точность аттестации стандартных образцов, которая падает при уменьшении значения содержания серы в них, так как данная величина вносит основной вклад в погрешность результатов измерения и при использовании неверно аттестованных стандартных образцов полученная величина концентрации будет неправильной.

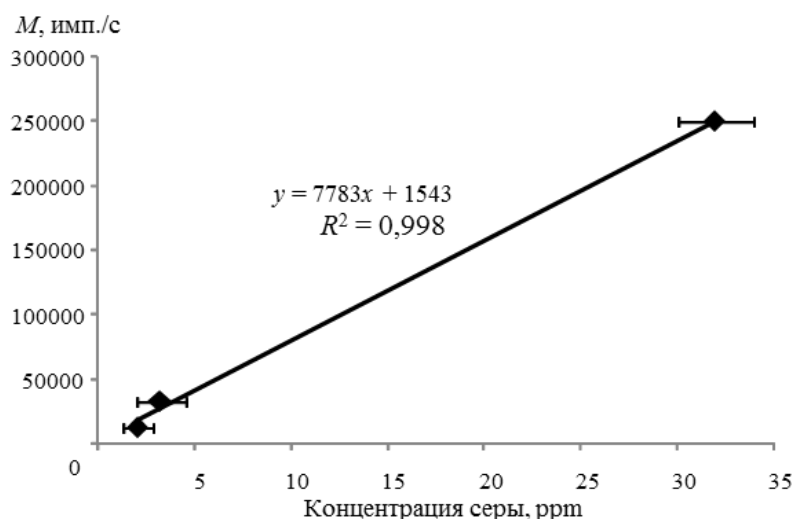


Рис. 3. Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации серы

Определение серы в стандартных образцах никелевых сплавов

Для определения серы использовали изготовленные во ФГУП «ВИАМ» сертифицированные стандартные образцы (СО) состава сплава типа ВЖМ5: ВЖМП-1, ВЖМП-2 и ВЖМП-3.

В табл. 2 приведены результаты анализа сертифицированного стандартного образца BS625A и двух образцов литейного жаропрочного никелевого сплава типа ЖС32.

**Результаты определения серы в стандартных образцах
никелевых сплавов ($n=4, P=0,95$)**

Наименование образца	Массовая доля серы, % (по массе)
BS625A (S: 0,00049±0,0004% (по массе))	0,00047±0,00003
Сплав типа ЖС32:	
1	0,00019±0,00001
2	0,00012±0,00001

Видно, что масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом позволяет точно определять содержание серы в литейных жаропрочных никелевых сплавах <0,0005% (по массе).

Определение серы в сплаве CMSX-4

По сертификату, в котором указаны результаты определения серы методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом (GDMS) – данные лаборатории Evans Analytical Group (США), содержание серы в таких плавках должно составлять <0,4 ppm. Анализ металла этих плавков, проведенный во ФГУП «ВИАМ» на приборе Element GD Plus по разработанной методике, показал, что остаточное содержание серы на первой плавке составило 0,000026% (по массе), а на второй: 0,000016% (по массе) (табл. 3). Линейность системы детектирования масс-спектрометра позволяет для определения низких концентраций серы использовать градуировочные стандарты с содержанием серы 1–100 ppm. Необходимость этого связана с тем, что в мире отсутствуют коммерчески доступные стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов с аттестованным содержанием серы на уровне <1 ppm. Так, для стандартного образца сплава CMSX-4 (IARM 332A, фирма LGC Standards, США) сертифицированное значение массовой доли серы составляет 3 ppm, что на порядок больше определяемых содержаний.

Результаты определения серы в сплаве CMSX-4 ($n=4, P=0,95$)

Условный номер образца	Массовая доля серы, % (по массе)	
	полученное значение	сертифицированное значение
1	0,000026±0,000004	<0,00004
2	0,000016±0,000003	<0,00004

Таким образом, подтверждены данные сертификата и надежность определения содержания серы на уровне 1 ppm и менее на приборе Element GD Plus.

Пределы обнаружения серы в никелевых сплавах

В экспериментах с монокристаллическими образцами никелевых сплавов пределы обнаружения составили 0,000003% (по массе).

Заключения

- На основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы:
- разработаны подходы к определению низких содержаний серы (<0,0001% (по массе)) в литейных жаропрочных никелевых сплавах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом;
 - правильность результатов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов сплавов;
 - при использовании разрешения $R=4000$ происходит полное разделение сигналов изотопа серы и мешающих ионов;
 - для измерения сигнала от изотопа серы ^{32}S необходимо использовать режим непрерывного постоянного тока для пробоотбора;

– для точного определения низких содержаний серы методом масс-спектрометрии высокого разрешения достаточно применять три сертифицированных стандартных образца.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. 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.
4. Чабина Е.Б. Сегрегации фосфора и серы в модельном жаропрочном никелевом сплаве // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2015. №9. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2019). DOI: 10.18557/2307-6046-2015-0-9-2-2.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 3–10.
7. 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.
8. Sarioglu C., Stinner C., Blanchere J.R., Birks N., Pettit F.S., Meier G.H. The control of sulfur content in nickel-base, single crystal superalloys and its effect on cyclic oxidation resistance // *Superalloys*. 1996. P. 71–80.
9. Mc Vay R.V., William P., Meier G.H., Pettit F.S. Oxidation of Low Sulfur Single Crystal Nickel-base Superalloys // *Superalloys*. 1992. P. 807–816.
10. Механик Е.А., Мин П.Г., Гундобин Н.В., Растегаева Г.Ю. Определение массовой доли серы в жаропрочных никелевых сплавах и сталях в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,0009% (по массе) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №9. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2016). DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-9-12-12.
11. ГОСТ 6689.18–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения серы. М.: Госстандарт России, 1992. 6 с.
12. ГОСТ 24018.8–91. Сплавы жаропрочные на никелевой основе. Методы определения серы. М.: Госстандарт СССР, 1991. 6 с.
13. ASTM E1019–11. Standard Test Method for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Oxygen in Steel, Iron, Nickel and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques. USA, 2011.
14. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
15. 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.
16. Clough R., Evans P., Catterick T., Hywel Evans E. Measurements of Sulfur by Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Analytical Chemistry*. 2006. Vol. 78. P. 6126–6132.
17. Xing Y., Xiaojia L., Haizhou W. Interference correction in analysis of stainless steel and multi-element determination by glow discharge quadrupole mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2007. Vol. 262. P. 25–32.
18. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. Vol. 26. P. 693–726.