

УДК 543.51:669.245

*А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹***ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ
В АНАЛИЗЕ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-101-108

Проведено определение содержаний 19 элементов (B, Al, Si, P, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Se, As, Pb, Bi) в образцах никелевых сплавов методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом. Приведен подбор условий анализа. Спектральные интерференции устранены с помощью применения высокого разрешения. Правильность полученных результатов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов никелевого сплава. Диапазон определяемых концентраций: 0,000002–53,4% (по массе), относительное стандартное отклонение не превышает 0,05.

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

*A.V. Alekseev¹, P.V. Yakimovich¹***APPLICATION OF THE GLOW DISCHARGE
HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY METHOD
IN ANALYSIS OF NICKEL ALLOYS**

The content of 19 elements (B, Al, Si, P, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Se, As, Pb, Bi) in the samples of nickel alloys was determined by high resolution glow discharge mass spectrometry. The selection of analysis conditions is given. Spectral interference is eliminated by the use of high resolution. The correctness of the results obtained is confirmed by analysis of a certified standard samples of nickel alloy. The range of determined concentrations: 0,000002–53,4% (of the mass), the relative standard deviation does not exceed 0,05.

Keywords: high-resolution mass-spectrometry, GD-MS, nickel alloys, 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

Современные никелевые сплавы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности (авиастроение, двигателестроение) благодаря своим уникальным свойствам термостойкости, жаропрочности, повышенным прочностным характеристикам, что дало возможность эксплуатировать изделия из данных материалов при рабочих температурах до 1050 °С [1–4].

Для производства качественных никелевых сплавов необходимо осуществлять контроль химического состава данных материалов. При этом важно определять содержание как основных компонентов сплава (никеля и легирующих элементов), так и вредных примесей, оказывающих негативное влияние на различные свойства выпускаемых материалов [5]. Для решения данной проблемы в химической лаборатории ФГУП «ВИАМ» используется целый комплекс различных методов химического анализа.

До недавнего времени одним из самых распространенных методов определения различных элементов в никеле была спектрофотометрия. Так, железо с использованием данного метода возможно определить в диапазоне содержаний 0,001–0,1% (по массе).

Навеску пробы растворяют в азотной кислоте, проводят соосаждение гидроксида железа с гидроксидом алюминия, добавляя избыток аммиака. Далее осадок растворяют в соляной кислоте и вносят раствор 1,10-фенантролина солянокислого, образующего с железом (II) комплексное соединение. Затем измеряют оптическую плотность данного раствора на спектрофотометре при длине волны 510 нм, далее рассчитывают содержание железа в исходной пробе [6]. Магний с использованием спектрофотометрии возможно определять в диапазоне концентраций 0,005–0,2% (по массе), для чего пробу прокалывают в кварцевом тигле в муфельной печи при 900–1100 °С и полученные оксиды магния растворяют в соляной кислоте, далее добавляют избыток гидроксида натрия. Полученный осадок отфильтровывают и растворяют в диэтилдитиокарбаминате натрия. Добавление к полученному раствору титанового желтого приводит к образованию комплексного соединения, имеющего розовое окрашивание с поглощением при длине волны 545 нм. Затем проводят измерение оптической плотности, по которой далее рассчитывают содержание магния в анализируемом образце [7]. Главным недостатком данных методик является возможность определять только по одному элементу, что неприемлемо в современных условиях производства.

Атомно-абсорбционный метод анализа позволяет снизить пределы обнаружения различных элементов в никелевых сплавах. Определение марганца данным методом возможно в пределах 0,001–6% (по массе). Навеску сплава растворяют в азотной кислоте и разбавляют водой. Далее анализируемый раствор вводят в пламя ацетилен-воздух, при этом происходит атомизация пробы и поглощение атомами марганца электромагнитного излучения при длине волны 279,5 нм [8]. Данный метод анализа также относится к одноэлементным, что является его основным недостатком.

К современным многоэлементным методам анализа относится атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Аргонная индуктивно связанная плазма используется для атомизации и возбуждения атомов определяемых элементов, которые испускают излучение с известным набором линий. Данный метод подходит для определения как основных компонентов сплава, так и части примесей. Так, в работе [9] определяли 10 элементов (Al, Ti, Cr, Co, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re) в никелевых сплавах в широком диапазоне содержаний 0,01–60% (по массе). Однако данная методика не позволяет определить все возможные легирующие компоненты никелевых сплавов (V, Hf и др.), а также вредные примеси. Зарубежная методика [10], использующая метод ИСП-АЭС, охватывает определение 14 элементов (Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Nb, P, Ta, Sn, Ti, W, V, Zr) в никелевых сплавах, при этом для части вредных примесей недостаточны нижние границы определяемых содержаний (так, для фосфора нижняя граница определена 0,0040% (по массе), хотя в ТУ для современных никелевых сплавов верхний предел установлен в 0,0015% (по массе)), а также не определяется большая часть необходимых элементов. Метод ИСП-АЭС также характеризуется наличием большого количества спектральных интерференций (наложений), что снижает правильность результатов анализа.

Одним из наилучших многоэлементных методов определения примесей в материалах различного состава является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [11]. Метод обладает низкими пределами обнаружения, высокой чувствительностью и возможностью определения большого количества элементов одновременно. В работе [12] приведены две методики определения 20 элементов (P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Sn, Cd, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, B, Si, Ca, Mg) в никелевых сплавах методом ИСП-МС с достаточно низкими нижними границами определяемых содержаний (так, для висмута это значение составило 0,0000025% (по массе)). Однако данный метод анализа мало применим для определения основных (легирующих) компонентов сплавов, требует длительной пробоподготовки с растворением, а также характеризуется наличием трудноустраняемых спектральных интерференций для части элементов (полиатомные наложения $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ на $^{75}\text{As}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^+$ на $^{82}\text{Se}^+$ и др. [13]).

Наиболее подходящим методом определения как основных, так и примесных компонентов никелевых сплавов является масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом. Метод не требует длительной пробоподготовки с растворением, позволяя проводить анализ напрямую из твердого образца, а также благодаря высокому разрешению преодолеваются спектральные интерференции. Так, в методике [14] приведено определение 37 элементов в высокочистой (99,95% (по массе)) меди. Однако перечень нормативной документации по данному методу анализа чрезвычайно невелик, а для анализа никелевых сплавов и вовсе отсутствует.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование возможности применения метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом для определения основных и примесных компонентов никелевых сплавов путем выбора оптимальных условий измерений и проверки правильности посредством анализа стандартных образцов.

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

Анализ никелевых сплавов проводили на твердых монокристаллических образцах с использованием масс-спектрометра высокого разрешения с тлеющим разрядом Element GD Plus (фирма Thermo Fisher Scientific, Германия). Прибор имеет источник тлеющего разряда типа Гримма (предложен в 1967 г.), образец при этом играет роль катода и является одной из стенок разрядной камеры. В результате разряда ионы аргона бомбардируют образец, вызывая атомизацию и ионизацию атомов пробы, далее уже ионный поток через скиммер попадает в масс-анализатор высокого разрешения, состоящий из магнитной и электростатической частей. Разрешение данного масс-анализатора достигает значений 10000, что позволяет практически полностью устранить спектральные интерференции, а также метод имеет более высокую чувствительность по сравнению с квадрупольным анализатором низкого разрешения [15]. Параметры настройки прибора и условия анализа приведены в табл. 1.

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^+ ; 137ArMo^+ от 137Ba^+ ; 139ArRu^+ от 139La^+ ; 140ArRu^+ , 140ArMo^+ от 140Ce^+ ; 44CO_2^+ от 44Ca^+ ; 24C_2^+ от 24Mg^+
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

Градуировка масс-спектрометра проводилась с применением стандартных образцов предприятия из сплава ВЖМ200, в которых методами ИСП-МС, рентгено-флуоресцентным и оптико-эмиссионным были аттестованы содержания как примесных, так и основных компонентов. В качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивности определяемого элемента (I_x) к суммарной интенсивности всех определяемых элементов с поправкой на коэффициенты (A) естественной распространенности изотопов в природе, именуемое иначе как отношение ионных токов (Ion Beam Ratio), рассчитываемое по уравнению:

$$IBR_x = \frac{I_x / A_x}{\sum_{\text{Elements}} I_y / A_y},$$

где, I_x – значение интенсивности элемента x ; $\sum I_y$ – сумма значений интенсивностей всех определяемых элементов, включая и элемент x (стандарт ISO/TS 15338:2009(E)).

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных прожогов, каждый прожог состоял из 3 реплик измерений. При этом должно выполняться условие приемлемости повторяемости:

$$\frac{4 \cdot |X_{\max} - X_{\min}| \cdot 100}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \leq r,$$

где X_1, X_2, X_3, X_4 – результаты параллельных определений массовой доли компонента, %; r – значение предела повторяемости, %.

Объекты исследования

В работе использовали изготовленные во ФГУП «ВИАМ» сертифицированные стандартные образцы предприятия состава сплава типа ВЖМ200: 109к, 111к, 112к, 113к и 114к, сертифицированные стандартные образцы состава сплава типа ВЖМ5: ВЖМП-1 и ВЖМП-3. В работе также использовали сертифицированный стандартный образец сплава In718 (BCS/SS-CRM № 351/1, UK). 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 2789–59.

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

Результаты и обсуждение

Выбор разрешения масс-спектрометра

Для устранения спектральных интерференций, возникающих при проведении анализа, необходимо подобрать разрешение (безразмерную величину, показывающую возможность разделения пиков близких масс – $R=m/(m+\Delta m)$) масс-спектрометра, при котором достигается полное разделение пиков определяемых элементов. Так, для изотопа селена ($^{82}\text{Se}^+$) основными мешающими ионами были $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^+$ и $^{50}\text{Tl}^{16}\text{O}_2^+$, при этом полное разделение пиков достигалось уже при разрешении 4000 (рис. 1 – данные получены с помощью программного обеспечения масс-спектрометра). Дальнейшее увеличение разрешения не имеет смысла, так как падает чувствительность метода.

Определение мышьяка ($^{75}\text{As}^+$) сопровождается спектральными интерференциями со стороны ионов $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ и $^{58}\text{Ni}^{16}\text{OH}^+$, что возможно преодолеть только при разрешении 10000 (рис. 2).

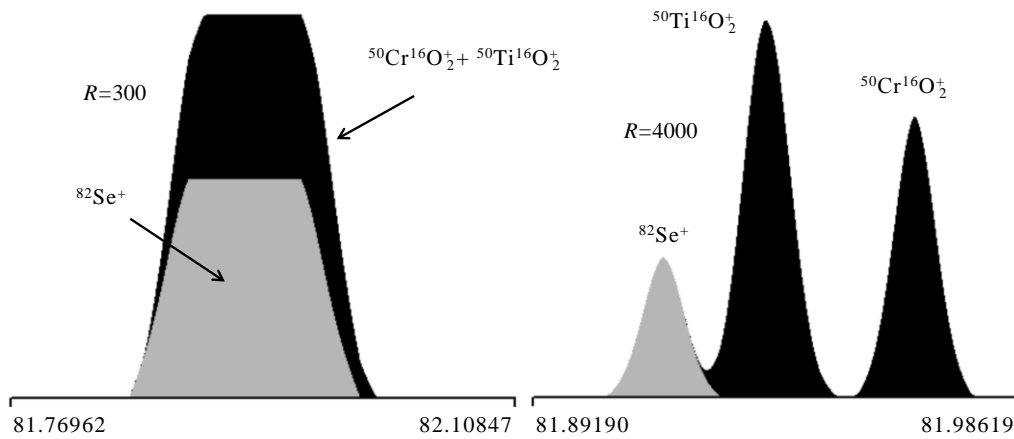


Рис. 1. Масс-спектры изотопа селена $^{82}\text{Se}^+$ вместе с мешающими ионами при различном разрешении прибора

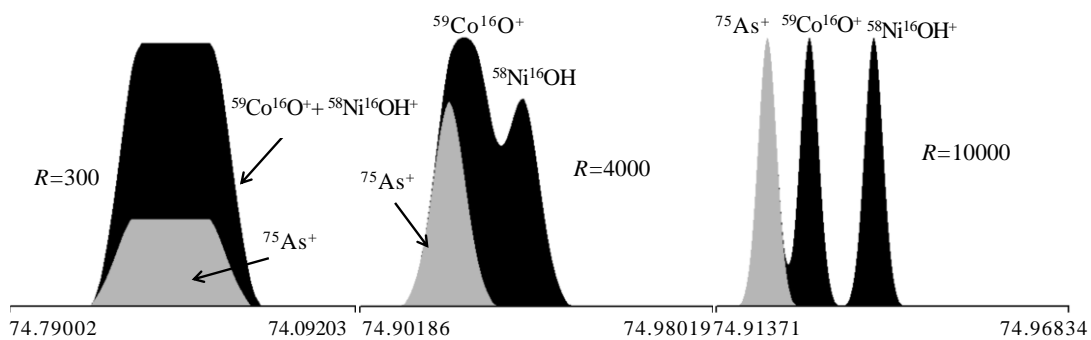


Рис. 2. Масс-спектры изотопа мышьяка $^{75}\text{As}^+$ вместе с мешающими ионами при различном разрешении прибора

Таким образом, подобраны разрешения для определения всех искомым элементов, в табл. 2 указаны все используемые изотопы с распространенностью и разрешением прибора.

Таблица 2

Массы изотопов с используемым разрешением

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Разрешение прибора
B	11B	80,18	300
Al	27Al	100	300
Si	28Si	92,22	4000
P	31P	100	4000
Ti	47Ti	7,44	300
Cr	52Cr	83,79	300
Fe	57Fe	2,12	300
Co	59Co	100	300
Ni	60Ni	26,22	300
As	75As	100	10000
Se	82Se	8,73	4000
Zr	91Zr	11,22	300
Nb	93Nb	100	300
Mo	95Mo	15,92	300
Hf	178Hf	27,28	300
Ta	181Ta	99,99	300
W	182W	26,50	300
Pb	208Pb	52,35	300
Bi	209Bi	100	300

Построение градуировочных зависимостей

В соответствии со стандартом ISO/TS 15338:2009(E) для расчета содержаний определяемых элементов предварительно необходимо построить градуировочные зависимости концентрации от величины IBR с использованием стандартных образцов. На рис. 3, а представлена такая зависимость для кобальта. Видно, что зависимость аналитического сигнала от концентрации кобальта имеет линейный характер с коэффициентом регрессии 0,99993 и, следовательно, может использоваться для определения кобальта.

Подобная градуировочная зависимость также была построена для примесей – в частности для фосфора (рис. 3, б). Данная зависимость также имеет линейный характер с коэффициентом регрессии 0,99997 и, следовательно, может использоваться для определения фосфора.

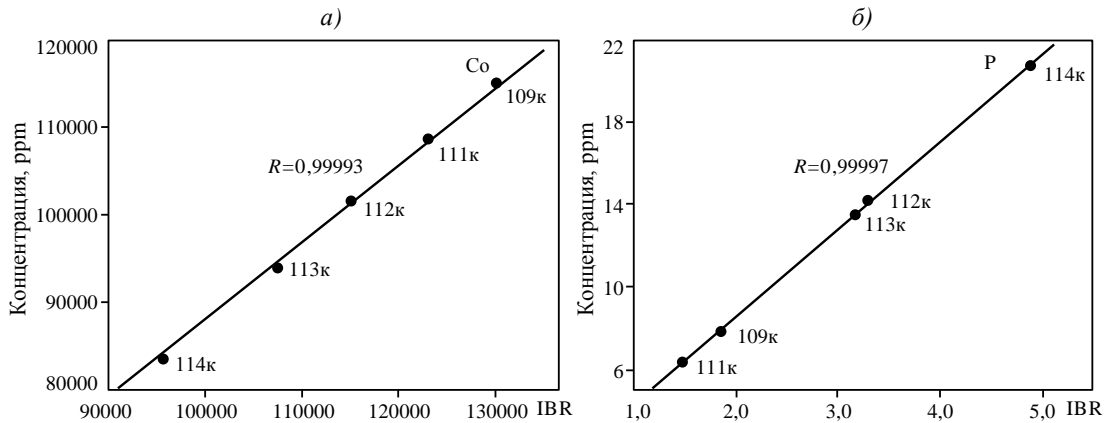


Рис. 3. Градуировочная зависимость концентрации кобальта (а) и фосфора (б) от величины IBR

Таким образом, полученные градуировочные зависимости можно применять для расчета содержаний как примесей, так и основных (легирующих) элементов. Поскольку через две точки всегда можно провести прямую, то для построения градуировочных зависимостей можно применять минимум один аттестованный стандартный образец с учетом погрешности аттестации элементов.

Анализ стандартных образцов никелевых сплавов типа ВЖМ5

Проведен анализ двух сертифицированных стандартных образцов состава сплава типа ВЖМ5: ВЖМП-1 и ВЖМП-3 (табл. 3) по комплекту ГСО №10124-2012.

Таблица 3

Результаты анализа стандартных образцов никелевых сплавов типа ВЖМ5 (n=4, P=0,95)

Элемент	Массовая доля элементов, мг/кг, для образца			
	ВЖМП-1		ВЖМП-3	
	полученное значение	аттестованное значение	полученное значение	аттестованное значение
P	5,4±0,5	5,5±0,1	242±8	240±17
Fe	155±9	160±100	2985±61	3000±340
As	1,96±0,21	2,0±0,1	47±5	47±6
Se	0,17±0,07	0,2*	44±3	46±4
Hf	0,18±0,02	0,20±0,04	1102±38	1070±120
Pb	0,37±0,05	0,32±0,11	2,4±0,1	2,3±0,2
Bi	0,02±0,01	0,03±0,01	1,0±0,1	1,1±0,1
Si	61±8	55±19	378±27	370±60
B	1,1±0,1	1,1±0,1	408±19	414±17

* Справочное значение.

Анализ стандартного образца никелевого сплава In718

Далее был проведен анализ сертифицированного стандартного образца сплава In718 (табл. 4) с применением стандартного образца NIST 1249.

Таблица 4

Результаты анализа стандартного образца никелевого сплава In718 ($n=4$, $P=0,95$)

Элемент	Массовая доля элементов, % (по массе)	
	полученное значение	аттестованное значение
Al	0,551±0,008	0,554±0,006
Ti	0,94±0,02	0,938±0,018
Cr	19,1±0,1	19,14±0,09
Co	0,142±0,010	0,145±0,005
Ni	53,4±0,2	53,35±0,15
Zr	0,0015±0,0003	0,0017±0,0002
Nb	5,38±0,09	5,31±0,04
Mo	3,01±0,07	3,04±0,04
Ta	0,0029±0,0007	0,0033±0,0008
W	0,021±0,002	0,0209±0,0019

Как видно из данных табл. 3 и 4, анализ никелевых сплавов методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом позволяет точно (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения) определять примеси и основные (легирующие) элементы, включая основу – никель, причем погрешность результатов анализа для большинства элементов (оценка погрешности по методу Стьюдента) меньше погрешности аттестации.

Заключения

Результаты испытаний показывают, что:

- правильность результатов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов;
- большинство возникающих спектральных интерференций преодолеваются повышением разрешения прибора до 4000 и 10000;
- для более точного определения элементов методом масс-спектрометрии высокого разрешения необходимо применять градуировочные зависимости концентрации от величины ИВР с использованием стандартных образцов, наиболее близких по составу основных легирующих элементов к определяемым образцам.

Таким образом, метод масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом применим для проведения химического анализа никелевых сплавов для установления содержания примесей и основных (легирующих) элементов.

Библиографический список

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. 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.

3. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
4. 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.
5. 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.
6. ГОСТ 6689.5–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа. М.: Госстандарт России. 1992. С. 1–5.
7. ГОСТ 6689.12–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения магния. М.: Госстандарт России, 1992. С. 1–5.
8. ГОСТ 6689.6–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения марганца. М.: Госстандарт России, 1992. С. 9–11.
9. 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.
10. ASTM E2594–09. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. 2014. P. 1–9.
11. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
12. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Разработка комплекса методик измерений химического состава сплавов на никелевой основе // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2018. №8 (68). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.03.2020). DOI: 10.18557/2307-6046-2018-0-8-89-97.
13. 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.
14. ASTM F2405–04. Standard Test Method for Trace Metallic Impurities in High Purity Copper by High-Mass-Resolution Glow Discharge Mass Spectrometer. 2011. P. 1–5.
15. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение серы в литейных жаропрочных никелевых сплавах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2020. №1 (85). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.03.2020). DOI: 10.18557/2307-6046-2020-0-1-101-108.