

Научная статья

УДК 543.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗМ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Ф.Н. Карачевцев<sup>1</sup>, Р.М. Дворецков<sup>1</sup>, Е.В. Николаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Предложена методика определения скандия, иттрия, церия, лантана, неодима и празеодима методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в алюминиевых сплавах. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии редкоземельных металлов (РЗМ). Проведено исследование способов пробоподготовки, а именно – растворение в смеси соляной и азотной кислот. Показатель точности разработанной методики не более 4 % (отн.) для содержаний РЗМ от 0,05 до 6 % (по массе), что полностью обеспечивает проведение аналитического контроля содержания РЗМ в продукции из алюминиевых сплавов.

**Ключевые слова:** методика измерений, алюминиевые сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма, скандий, иттрий, церий, лантан, неодим, празеодим

**Для цитирования:** Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Николаев Е.В. Определение РЗМ в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107.

Scientific article

## DETERMINATION OF RARE EARTH METALS IN ALUMINUM ALLOYS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

F.N. Karachevtsev<sup>1</sup>, R.M. Dvoretzky<sup>1</sup>, E.V. Nikolaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** A method is proposed for the determination of scandium, yttrium, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aluminum alloys. Analytical REM lines free from significant spectral overlaps are selected. The selection of the sample preparation method was carried out, namely, dissolution in a mixture of hydrochloric and nitric acids. The accuracy indicator of the developed technique is not more than 4% rel. for the content of rare-earth metals from 0.05 to 6 wt. %, which fully ensures the control of the content of rare-earth metals in products made of aluminum alloys.

**Keywords:** measurement technique, aluminum alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, scandium, yttrium, cerium, lanthanum, neodymium, praseodymium

**For citation:** Karachevtsev F.N., Dvoretzky R.M., Nikolaev E.V. Determination of rare earth metals in aluminum alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107.

## Введение

Развитие авиационной техники требует разработки материалов с более высоким уровнем свойств [1–3]. Одними из наиболее распространенных конструкционных материалов в авиастроении являются алюминиевые сплавы благодаря сочетанию высокой удельной прочности, превосходящей прочность стали и бетона, и низкой плотности (1/3 от плотности стали) [4]. Один из путей повышения характеристик алюминиевых сплавов – это введение в их состав редкоземельных металлов (РЗМ). Растворимость РЗМ в алюминиевых сплавах небольшая, поэтому суммарно в сплавы редко добавляют >0,5 % (по массе) таких элементов [5].

Модифицирование алюминиевых сплавов РЗМ позволяет снизить склонность к горячеломкости и ползучести, повысить прочностные характеристики путем изменения микроструктуры. Наиболее распространенной легирующей добавкой для алюминиевых сплавов является скандий, который образует с алюминием фазу  $Al_3Sc$  размером 10–30 нм, при этом упрочнение может достигать 30–50 % [6]. В работе [7] показано влияние скандия на увеличение прочностных характеристик на 30–40 МПа среднепрочного сплава системы  $Al-Zn-Mg-(Cu)$  в зависимости от режима искусственного старения. Содержащиеся в алюминиевых сплавах скандий и цирконий снижают склонность к горячеломкости и ползучести, при этом уменьшается размер зерна и увеличивается количество границ, тормозящих движение дислокаций, что приводит к упрочнению сплава [8].

Для повышения весовой эффективности изделий авиационной техники из высокопрочных алюминий-литиевых сплавов перспективным направлением является замена клепаных соединений на сварные [9]. Однако изготовление сварных конструкций из данных материалов – это сложный процесс из-за склонности материалов к образованию горячих трещин, пористости и разупрочнению под воздействием термического цикла сварки плавлением. В работе [10] представлено решение данной проблемы путем выбора оптимального химического состава присадочного материала для сварки высокопрочных алюминий-литиевых сплавов марок В-1461 и В-1469, а также показано, что РЗМ способствуют формированию мелкозернистой структуры.

Кроме скандия, проводилось исследование влияния других модифицирующих добавок [11] на свойства литейного алюминиевого сплава – вводили (здесь и далее – % (по массе)): 0,3 % и 1,0 % Y; 0,2 % Nd; сумму иттрия (0,3 %) и молибдена (0,2 %), а также иттрия (0,3 %) и ниобия (0,2 %). Добавка 0,3 % Y повышает предел прочности при испытаниях при температурах 20 и 300 °С. Добавка 0,2 % Nd не оказывает влияния на прочность при комнатной температуре, но значительно стабилизирует значение прочности при повышении температуры.

В работах [12, 13] показано влияние церия, лантана, неодима и иттрия (до 5 % РЗМ) на структуру и свойства алюминия при комнатной и повышенной температурах, исследовано их взаимодействие с алюминием. Наблюдается двукратный рост значений твердости чистого алюминия при введении 2 % РЗМ, а при 5 % в некоторых сплавах (например, для церия и иттрия) – повышается в ~3 раза. Определено влияние РЗМ на прочность при растяжении алюминиевых сплавов с церием, лантаном, неодимом и иттрием при комнатной и повышенной температурах (200 и 300 °С). При введении РЗМ в алюминий в количестве от 0,05 до 5 % церия, лантана, неодима или иттрия наблюдается рост прочности более чем в 2 раза (с 50 до 106 МПа) при незначительном понижении пластичности. При повышенных температурах рост прочности сплавов, содержащих 3 и 5 % легирующей добавки, составляет ~50 МПа при 200 °С, при этом пластичность меняется незначительно.

Особое значение имеет иттрий, содержание которого составляет от 0,3 до 5 % в серийных катодных сплавах на основе алюминия: ВСДП-11, ВСДП-15, ВСДП-16, ВСДП-18, ВСДП-20 и др. Данные сплавы широко применяются при нанесении диффузионных слоев в составе жаростойких покрытий на промышленных ионно-плазменных установках типа МАП-2. Образцы из сплавов ВЖМ4 и ВЖМ5У с комплексными теплозащитными покрытиями, содержащими диффузионные слои из сплава ВСДП-16, обеспечивают длительную защиту от сульфидно-оксидной коррозии при температурах 1150 и 1200 °С на базе испытаний 500 и 100 ч соответственно [14].

Содержание скандия, церия, иттрия, лантана и неодима в сплавах на основе алюминия находится на уровне примесей – от 0,001 до 5 %. Празеодим может применяться в качестве аналога скандия, церия, иттрия, лантана и неодима в алюминиевых сплавах, придавать им прочность, уменьшать размер зерна и улучшать свариваемость.

Для обеспечения качества продукции и материалов из алюминиевых сплавов необходимо контролировать содержание в них РЗМ.

В алюминиевых сплавах скандий определяют по ГОСТ 11739.25–90 [15] при массовой доле от 0,02 до 2,0 % фотометрическим методом, основанным на растворении пробы в соляной кислоте, дальнейшем получении комплекса скандий-молибден-арсеназо (Ш), который фотометрируют при длине волны 675 нм. Определение скандия при массовой доле от 0,1 до 5,0 % проводят также пламенно-фотометрическим методом при длине волны 607,3 нм в пламени ацетилен-оксид азота (I).

Иттрий в алюминиевых сплавах определяют при массовой доле от 0,1 до 2,0 % атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 11739.22–90 [16], при этом пробу растворяют в соляной кислоте и затем проводят измерение иттрия при длине волны 410,2 нм в пламени ацетилен-оксид азота (I).

В ГОСТ 11739.22–90 [16] также приведена методика определения иттрия, лантана, неодима, празеодима и церия от 0,2 до 2,0 %, которая состоит в растворении пробы в гидроксиде натрия, отделении легирующих элементов, осаждении РЗМ щавелевой кислотой с последующим прокаливанием осадка и взвешивании полученных оксидов. Данная методика позволяет определять иттрий, лантан, неодим, празеодим и церий, когда только один из них содержится в алюминиевом сплаве, при совместном присутствии РЗМ данная методика не применима.

Известны методы определения РЗМ, основанные на осаждении их оксалатов и фторидов, методы окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования. Широко применяется метод спектрофотометрии для определения отдельных РЗМ [17]. Однако все эти методы анализа сложны в реализации, требуют от аналитика большого опыта. Часто при реализации методик химического анализа отдельные РЗМ мешают их определению при совместном присутствии в сплаве.

Альтернативой химическим методам анализа служат спектральные методы. Так, в ГОСТ 7727–81 [18] установлена процедура определения массовой доли скандия (от 0,02 до 0,4 %) и церия (от 0,1 до 0,5 %) искровым оптико-эмиссионным методом анализа. Определение скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в широком диапазоне значений можно также реализовать данным методом при наличии соответствующих спектральных каналов. Применение рентгенофлуоресцентного метода анализа позволяет решить задачу определения РЗМ в алюминиевых сплавах при их содержании >0,01 %.

Оптико-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный методы анализа требуют наличия стандартных образцов алюминиевых сплавов с аттестованными значениями массовой доли РЗМ для калибровки спектрометров. Однако в настоящее время разработаны стандартные образцы состава алюминиевых сплавов с аттестованным содержанием скандия (для сплавов В-1167, В-1424, В-1461, В-1469, В-1481), скандия и

церия (для сплава В-1480) и иттрия (для сплавов ВСДП-11 и ВСДП-16), что обеспечивает контроль химического состава только этих сплавов. Для определения РЗМ в других алюминиевых сплавах данные стандартные образцы могут не подойти.

Альтернативой химическим и спектральным методам анализа является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), которая позволяет проводить определение всех РЗМ в водных растворах по измерению интенсивности их линий эмиссии при введении аэрозоля раствора в источник возбуждения – индуктивно связанную плазму [19–26]. Ограничением для применения данного метода является отсутствие нормативной документации на проведение измерений.

В связи с вышеизложенным становится весьма актуальной задача по разработке методики определения скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП в диапазоне массовых долей от 0,001 до 6 %.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментальные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их обработки на период до 2030 года») [1].

### Материалы и методы

Определение массовой доли скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в сплавах на алюминиевой основе проводили на спектрометре Agilent 5100 в режиме аксиального обзора плазмы с мощностью 1,2 кВт в потоке плазмообразующего газа с расходом 12 л/мин при потоке распылителя 0,7 л/мин. Применяли газ аргон чистотой 99,998 % (объемн.). Взвешивание проб проводили на электронных аналитических весах HR-200. Для верификации методики измерений использовали стандартные образцы из алюминиевых сплавов марок В-1167, В-1424, В-1461, В-1469, В-1481, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16, AlMn1 (HYDRO 2411-2/1-01) и 122/06.

### Результаты и обсуждение

С целью выбора линий эмиссии для определения скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима проводили измерение интенсивностей линий эмиссии растворов, в которых присутствовали РЗМ и матричные элементы алюминиевых сплавов.

На рисунке представлены спектры аналитических линий РЗМ.

Выбраны наиболее интенсивные аналитические линии с наименьшими интерференциями от матричных элементов для определения РЗМ, а также установлены мешающие линии матричных элементов (табл. 1).

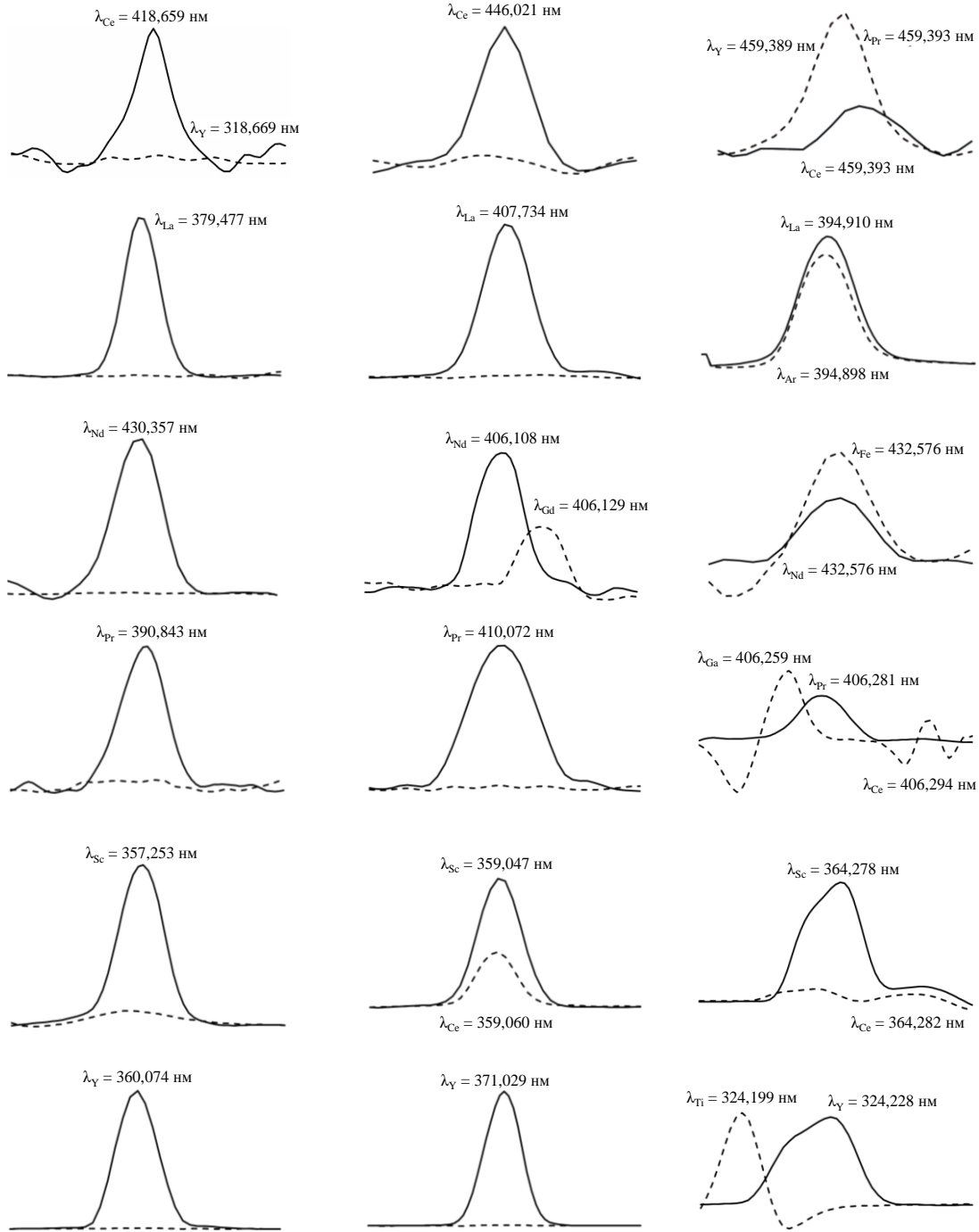
Таблица 1

#### Аналитические линии, свободные от существенных интерференций, для определения редкоземельных металлов в алюминиевых сплавах

Элемент	Аналитическая линия $\lambda$ , нм
Ce	418,659; 446,021
Y	360,074; 371,029; 324,228
Sc	361,383; 357,253; 424,682
Nd	430,357; 401,224; 403,108
La	379,477; 408,671; 407,734
Pr	422,532; 390,843

Применение предварительных измерений с использованием поверочных элементов (внутреннего стандарта) необходимо для снижения отклонений результатов измерений, вызванных флуктуациями распылительной и газоподающей систем спектрометра и различиями в химическом составе анализируемых проб и кислотном

составе растворов. Элементы, которые используются в качестве внутреннего стандарта, не должны присутствовать в объекте измерения, но должны иметь свободные от спектральных наложений линии эмиссии. Одинаковое количество элемента внутреннего стандарта вводят во все анализируемые растворы и проводят одновременное измерение интенсивностей линий эмиссии определяемых элементов и элемента внутреннего стандарта. После измерений интенсивности линий определяемых элементов корректируют пропорционально изменению интенсивности линии внутреннего стандарта. Для определения РЗМ в алюминиевых сплавах в качестве внутреннего стандарта использовали спектральную линию индия с длиной волны 410,176 нм.



Спектры растворов ( $\lambda$  – длина волны) для элементов-аналитов (—) и элементов-интерферентов (- - - -)

Для разработки методики измерений массовой доли РЗМ в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП проводили подбор оптимальных условий пробоподготовки с использованием стандартных образцов алюминиевых сплавов марок В-1424, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16 (производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, далее – ВИАМ) и HYDRO 2411-2/1-01, 122/06 (Великобритания) с аттестованными значениями массовой доли скандия, церия, иттрия, лантана. В случае неодима и празеодима использовали добавки стандартных растворов этих элементов к анализируемым растворам.

В работах [20, 21] пробоподготовку алюминиевых сплавов для определения кремния, титана и циркония проводили в смеси соляной, азотной и фтороводородной кислот. Однако исследование данной смеси применительно к одновременному определению Si, Ti, Zr и РЗМ не проводилось. При этом использование данного способа растворения могло бы позволить проводить одновременное определение кремния, титана, циркония и РЗМ при их совместном присутствии в сплаве, что сократит время проведения контроля химического состава.

Навески массой 0,2 г стандартных образцов различных сплавов в виде стружки растворяли в смеси 10 мл  $H_2O$  + 5 мл  $HCl$  + 1 мл  $HNO_3$  + 0,25 мл  $HF$  при умеренном нагреве без кипения на плите во фторопластовых стаканах. После охлаждения растворы переносили в мерные колбы и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем отбирали 20 мл анализируемых растворов в мерную колбу 25 мл, добавляли раствор индия и доводили объем раствора в колбе бидистиллированной водой до метки.

Установление градуировочных характеристик спектрометра проводили непосредственно перед проведением измерений методом стандартных добавок. Для каждого градуировочного раствора выполняли не менее пяти измерений (реплик) интенсивностей аналитических линий определяемого элемента. Продолжительность реплики составляла 5 с. Растворы анализируемых проб последовательно вводили в источник возбуждения и измеряли интенсивности аналитических линий определяемых элементов. В соответствии с программой, управляющей спектрометром, для каждого раствора выполняли по три параллельных измерения интенсивности и вычисляли среднее значение. С помощью градуировочной зависимости находили содержание определяемого элемента в растворе пробы. Результаты измерений скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима методом АЭС ИСП приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты определения элементов в стандартных образцах (СО) алюминиевых сплавов В-1424, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16 (производства ВИАМ) и HYDRO 2411-2/1-01, 122/06 (Великобритания) с использованием при растворении фтороводородной кислоты**

Индекс СО	Массовая доля элементов, %					
	Sc	Ce	Y	La	Nd	Pr
В-1480-2	0,192±0,013	0,174±0,027	–	–	–	–
$X_{ат}±\Delta$	0,197±0,008	0,237±0,006	–	–	–	–
В-1424-2	0,100±0,011	–	–	0,63±0,19	0,75±0,14	0,84±0,21
$X_{ат}±\Delta$	0,103±0,008	–	–	1,00±0,03	1,00±0,03	1,00±0,03
ВСДП-11-1	–	–	0,74±0,13	–	–	–
$X_{ат}±\Delta$	–	–	0,933±0,023	–	–	–
ВСДП-16-5	–	–	1,54±0,22	–	–	–
$X_{ат}±\Delta$	–	–	2,11±0,04	–	–	–
2411-2/1-01	0,0440±0,0024	–	–	0,087±0,019	0,115±0,022	0,124±0,030
$X_{ат}±\Delta$	0,0444±0,0012	–	–	0,200±0,005	0,200±0,005	0,200±0,005
122/06	0,0023±0,0005	0,0090±0,0020	–	0,0150±0,0014	–	–
$X_{ат}±\Delta$	0,0024±0,0002	0,0097±0,0008	–	0,0152±0,0009	–	–

Анализируя результаты определения РЗМ в стандартных образцах, можно сделать вывод, что при массовой доле церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима более 0,02–0,1 % наблюдается занижение их содержания относительно аттестованных значений при растворении образцов с HF. Исключением является скандий, результаты определения которого соответствуют аттестованным значениям. Такое занижение значений, по-видимому, связано с образованием малорастворимых фторидов церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима, которые выпадают в осадок. По этой причине растворение в смеси кислот 10 мл H<sub>2</sub>O + 5 мл HCl + 1 мл HNO<sub>3</sub> + 0,25 мл HF не подходит для совместного определения кремния, титана, циркония и РЗМ, за исключением скандия.

Для определения церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима необходимо использовать растворение без фтороводородной кислоты. Для проверки правильности данного подхода навески массой 0,2 г стандартных образцов различных сплавов в виде стружки растворяли в смеси 10 мл H<sub>2</sub>O + 5 мл HCl + 1 мл HNO<sub>3</sub> при умеренном нагреве без кипения на плите в стеклянных стаканах. После охлаждения растворы переносили в мерные колбы и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем отбирали 20 мл анализируемых растворов в мерную колбу 25 мл, добавляли раствор индия в качестве внутреннего стандарта и доводили объем раствора в колбе бидистиллированной водой до метки. Результаты измерений РЗМ приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты определения элементов в стандартных образцах (СО) алюминиевых сплавов В-1424, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16 (производства ВИАМ) и HYDRO 2411-2/1-01, 122/06 (Великобритания) с использованием растворения без фтороводородной кислоты**

Индекс СО	Массовая доля элементов, %					
	Sc	Ce	Y	La	Nd	Pr
В-1480-2	0,199±0,015	0,234±0,011	–	–	–	–
X <sub>ат</sub> ±Δ	0,197±0,008	0,237±0,006	–	–	–	–
В-1424-2	0,106±0,013	–	–	1,01±0,04	1,03±0,06	9,99±0,07
X <sub>ат</sub> ±Δ	0,103±0,008	–	–	1,00±0,03	1,00±0,03	1,00±0,03
ВСДП-11-1	–	–	0,940±0,028	–	–	–
X <sub>ат</sub> ±Δ	–	–	0,933±0,023	–	–	–
ВСДП-16-5	–	–	2,13±0,05	–	–	–
X <sub>ат</sub> ±Δ	–	–	2,11±0,04	–	–	–
2411-2/1-01	0,0443±0,0020	–	–	0,206±0,008	0,197±0,014	0,202±0,015
X <sub>ат</sub> ±Δ	0,0444±0,0012	–	–	0,200±0,005	0,200±0,005	0,200±0,005
122/06	0,0024±0,0005	0,0098±0,0012	–	0,0153±0,0012	–	–
X <sub>ат</sub> ±Δ	0,0024±0,0002	0,0097±0,0008	–	0,0152±0,0009	–	–

Как видно из данных табл. 3, подтверждается правильность результатов определения РЗМ из растворов, полученных с использованием смеси 10 мл H<sub>2</sub>O + 5 мл HCl + 1 мл HNO<sub>3</sub>.

Для оценки метрологических характеристик разрабатываемой методики измерений массовой доли РЗМ в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП получены статистические данные определения массовой доли скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в модельных растворах алюминиевых сплавов с различным содержанием определяемых элементов. План эксперимента и расчеты проводили по РМГ 61-2010 [27]. Полученные метрологические характеристики методики, выраженные в относительных процентах, представлены в табл. 4.

Предел определения данной методики измерения массовых долей РЗМ в алюминиевых сплавах на порядок чувствительней, а также метрологические

характеристики в 2–5 раз точнее, чем у методик, приведенных в ГОСТ 7727–81, ГОСТ 11739.22–90 и ГОСТ 11739.25–90 (табл. 5).

Таблица 4

**Метрологические характеристики методики определения РЗМ в алюминиевых сплавах**

Элемент	Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Показатель точности $\pm\delta$ , %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости $\sigma_R$ , %	Предел повторяемости $r$ , %, при $P = 0,95$ и $n = 2$
Церий	От 0,001 до 0,05 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,05 до 5 включительно	4	1	2	3,5
Иттрий	От 0,0001 до 0,002 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,002 до 0,04 включительно	4	1	2	3,5
	Свыше 0,04 до 6 включительно	3	0,5	1,5	2
Скандий	От 0,001 до 0,4 включительно	4	1	2	3,5
	Свыше 0,4 до 6 включительно	3	0,5	1,5	2
Неодим	От 0,001 до 0,005 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,005 до 5 включительно	4	1	2	3,5
Лантан	От 0,0001 до 0,001 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,001 до 5 включительно	4	1	2	3,5
Празеодим	От 0,001 до 0,01 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,01 до 5 включительно	4	1	2	3,5

Таблица 5

**Сравнение показателей повторяемости методик измерений**

Элемент	Массовая доля, %	По методике измерений	По ГОСТ 11739–90	По ГОСТ 7727–81
Скандий	0,01	1	30	8
	0,1	1	5	4
	1	0,5	2	3
Церий	0,01	2	–	–
	0,1	1	4	–
	1	0,5	3	3
Иттрий	0,01	2	–	–
	0,1	1	5	–
	1	0,5	2,5	–

**Заключения**

Установлено, что при массовой доле церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима 0,02–0,1 % при определении их методом АЭС ИСП из растворов с фтороводородной кислотой наблюдается занижение их содержания из-за образования

малорастворимых фторидов. Исключением является скандий, результаты определения которого соответствуют аттестованным значениям стандартных образцов. По этой причине растворение в смеси кислот 10 мл  $H_2O$  + 5 мл  $HCl$  + 1 мл  $HNO_3$  + 0,25 мл  $HF$  не подходит для совместного определения кремния, титана, циркония и РЗМ, за исключением скандия. Для определения всех исследованных РЗМ необходимо использовать смесь 10 мл  $H_2O$  + 5 мл  $HCl$  + 1 мл  $HNO_3$ . Правильность результатов определения РЗМ таким способом подтверждена с использованием стандартных образцов состава алюминиевых сплавов с аттестованными содержаниями РЗМ.

Разработана методика определения РЗМ в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП и оценены ее метрологические характеристики. Пределы определения разработанной методики измерений и другие метрологические характеристики в 2–5 раз меньше, чем у методик, приведенных в ГОСТ 7727–81, ГОСТ 11739.22–90 и ГОСТ 11739.25–90. Разработанная методика измерений обеспечивает определение РЗМ в алюминиевых сплавах в диапазоне значений 0,001–6 % и позволяет проводить в том числе испытания стандартных образцов новых алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ.

#### Список источников

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. Алюминиевые сплавы // *История авиационного материаловедения*. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 143–156.
3. Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение // Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
4. Коргин А.В., Романец В.А., Ермаков В.А., Зейд Килани Л.З. Перспективы и проблемы применения алюминиевых сплавов при строительстве мостов в Российской Федерации // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2018. № 9. С. 42–48.
5. 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.
6. Лукин В.И., Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н. Влияние добавок скандия на свариваемость алюминиевых сплавов системы Al–Mg // *Сварка и диагностика*. 2016. № 1. С. 13–15.
7. Рябов Д.К., Колобнев Н.И., Кочубей А.Я., Заводов А.В. Изменение механических свойств листов из сплава 1913 при введении скандия // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 4 (33). Ст. 03. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-3-8.
8. Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). С. 19–34. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
9. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 167–182.
10. Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н., Мовенко Д.А. Эффективность применения редкоземельных металлов для легирования присадочных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 3 (48). С. 14–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-14-19.
11. Савицкий В.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. *Сплавы редкоземельных металлов*. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 266 с.
12. Савицкий В.М., Терехова В.Ф., Маркова И.А., Торчинов Р.С. *Редкоземельные металлы, сплавы и соединения / АН СССР, Ин-т металлургии им. А.А. Байкова*. М.: Наука, 1973. 356 с.

13. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Эскин Д.Г. и др. Физико-химические исследования новых алюминиевых и магниевых сплавов // Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова 60 лет: сборник / под ред. Н.П. Лякишева. М.: ЭЛИС, 1998. С. 235–242.
14. Смирнов А.А., Будиновский С.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для лопаток ТВД из никелевых монокристаллических сплавов ВЖМ4, ВЖМ5У // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-17-24.
15. ГОСТ 11739.25–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Метод определения скандия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 7 с.
16. ГОСТ 11739.22–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Метод определения редкоземельных элементов и иттрия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 7 с.
17. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
18. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 2002. 26 с.
19. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-І. С. 5–12.
20. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Якимова М.С. Определение кремния в алюминиевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой подготовкой // Труды ВИАМ. 2014. № 12. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-10-10.
21. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н., Славин А.В. Определение титана и циркония в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-108-116.
22. Молчан Н.В., Конкевич В.Ю., Фертиков В.И. Контроль структурных изменений алюминиевого сплава 1379п, полученного по гранульной технологии, методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 42–45.
23. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1–2. С. 5–14.
24. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
25. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. 1. 416 с.
26. Дворецков Р.М., Уридия З.П., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Определение химического состава магниевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-88-98.
27. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Изд-во стандартов, 2010. 41 с.

#### References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Aluminum alloys. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 143–156.
3. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.

4. Korgin A.V., Romanets V.A., Ermakov V.A., Zeid Kilani L.Z. Perspectives and problems of using aluminum alloys in the construction of bridges in the Russian Federation // *Vestnik BSTU im. V.G. Shukhova*, 2018, no. 9, pp. 42–48.
5. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Rare metals and rare-earth elements are materials for modern and future high technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. S2, pp. 3–10.
6. Lukin V.I., Skupov A.A., Pantelev M.D., Ioda E.N. Influence of scandium additives on the weldability of aluminum alloys of the Al–Mg system // *Svarka i diagnostika*, 2016, no. 1, pp. 13–15.
7. Ryabov D.K., Kolobnev N.I., Kochubej A.Ya., Zavodov A.V. Changing of mechanical properties of 1913 alloy sheets after scandium addition. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 4, pp. 3–8.
8. Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A. Aluminum alloys with additions of Sc and Zr IN additive manufacturing (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
9. Antipov V.V. Strategy of development of titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 157–167.
10. Skupov A.A., Pantelev M.D., Ioda E.N., Movenko D.A. The efficiency of rare earth metals for filler materials alloying. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 3 (48), pp. 14–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-14-19.
11. Savitsky V.M., Terekhova V.F., Burov I.V. et al. *Alloys of rare earth metals*. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1962, 266 p.
12. Savitsky V.M., Terekhova V.F., Markova I.A., Torchinov R.S. *Rare earth metals, alloys and compounds*. Moscow: Nauka, 1973, 356 p.
13. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Eskin D.G. et al. Physico-chemical studies of new aluminum and magnesium alloys. *Institutu metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baykov 60 years old: collection*. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: ELIS, 1998, pp. 235–242.
14. Smirnov A.A., Budinovskij S.A., Matveev P.V., Chubarov D.A. The development of thermal barrier coatings for turbine blades of single-crystal nickel alloys VZhM4, VZhM5U. *Trudy VIAM*, 2016, no. 1 (37), paper no. 3. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-17-24.
15. State Standard 11739.25–90. *Alloys aluminum casting and deformable. Scandium determination method*. Moscow: Publishing house of standards, 1990, 7 p.
16. State Standard 11739.22–90. *Alloys aluminum casting and deformable. Method for the determination of rare earth elements and yttrium*. Moscow: Publishing house of standards, 1990, 7 p.
17. Ryabchikov D.I., Ryabukhin V.A. *Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium*. Moscow: Nauka, 1966, 380 p.
18. State Standard 7727–81. *Aluminum alloys. Methods of spectral analysis*. Moscow: Publishing house of standards, 2002, 26 p.
19. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control is an integral part of material diagnostics. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1-I, pp. 5–12.
20. Zagvozdskina T.N., Karachevtsev F.N., Dvoretsov R.M., Yakimova M.S. Determination of silicon content in aluminium alloys by ICP-AES method in combination with microwave pre-treatment. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-10-10.
21. Karachevtsev F.N., Dvoretsov R.M., Zagvozdskina T.N., Slavin A.V. Determination of titanium and zirconium in aluminum alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-108-116.
22. Molchan N.V., Konkevich V.Yu., Fertikov V.I. Control of structural changes in aluminum alloy 1379p, obtained by granular technology, by atomic emission spectroscopy // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 2, pp. 42–45.

23. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of standardization of methods of chemical analysis in metallurgy. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2019, vol. 85, no. 1–2, pp. 5–14.
24. Karpov Yu.A. *Analytical control of metallurgical production*. Moscow: Metallurgy, 1995, pp. 97–107.
25. Otto M. *Modern methods of analytical chemistry*: in 2 vols. Moscow: Technosfera, 2003, vol. 1, 416 p.
26. Dvoretsov R.M., Uridia Z.P., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Determination of the chemical composition of magnesium alloys by the atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-88-98.
27. RMG 61-2010. *State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods*. Moscow: Publishing house of standards, 2010, 41 p.

#### *Информация об авторах*

**Карачевцев Федор Николаевич**, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Дворецков Роман Михайлович**, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Николаев Евгений Владимирович**, заместитель начальника Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

#### *Information about the authors*

**Fedor N. Karachevtsev**, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Roman M. Dvoretsov**, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Evgeny V. Nikolaev**, Deputy Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

Статья поступила в редакцию 31.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.02.2022.

The article was submitted 31.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 02.02.2022.