

Статья поступила в редакцию 11.01.2015,
доработана 21.01.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2015-0-4-46-55

УДК 006.9:543

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Карачевцев Ф. Н.

Приведены результаты разработки и утверждения типа стандартных образцов (СО) состава жаропрочного никелевого сплава с аттестованными значениями массовой доли вредных примесей (Zn, Cd, Pb, Tl, Bi, In, Ag, Sb, Ga, Ge, As, Se, Sn, Te, Mn, Cu), редкоземельных элементов (Pr, Nd, Dy, Gd, Ho, Er, Nb, Sc, Y, La, Ce), а также прочих примесей (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg). Разработанные СО предназначены для градуировки такого спектрального оборудования, как опико-эмиссионные спектрометры, масс-спектрометры с тлеющим разрядом и лазерным пробоотбором и др.

Ключевые слова: стандартные образцы, примеси, жаропрочные никелевые сплавы, редкоземельные элементы, спектральные методы.

✓ **Ссылка при цитировании:** Карачевцев Ф. Н. Разработка стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов для определения вредных примесей и редкоземельных элементов спектральными методами // Стандартные образцы. 2015. № 4. С. 46–55.

Автор:

КАРАЧЕВЦЕВ Ф. Н.

Начальник сектора лаборатории ФГУП «ВИАМ», канд. хим. наук

Российская Федерация, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17

Тел./факс: 8 (499) 263-86-77

E-mail: kara4ev@mail.ru

Принятые сокращения:

ВЖМП – индекс стандартных образцов сплавов марок ВЖМ4, ВЖМ5, ВЖМ7, ВЖМ8 (типа ВЖМ) с аттестованным значением примесей (П)

ЖНС – жаропрочные никелевые сплавы

РЗЭ – редкоземельные элементы

Введение

Присутствие таких элементов, как Bi, Pb, Sn, Zn, Ag, Cu, Cd, Mn, As, Sb, P, Se, Te, Tl, на уровнях миллионных долей (ppm) в никелевых сплавах, применяемых

при изготовлении рабочих и сопловых лопаток турбин авиационных двигателей гражданской авиации, приводит к резкому снижению жаропрочности. Напротив, редкоземельные элементы La и Y повышают длительную прочность и жаростойкость никелевых сплавов [1–3].

Для контроля вредных примесей и редкоземельных элементов в продукции из никелевых сплавов на предприятиях отрасли преимущественно применяют химические и физико-химические методы анализа с предварительным растворением пробы в смеси кислот, что не позволяет проводить анализ материала в экспресс-режиме в ходе производственных плавов. Применение таких спектральных методов, как оптико-эмиссионные спектрометры, масс-спектрометры с тлеющим разрядом и лазерным пробоотбором, позволяет проводить такой анализ. Однако достоверные результаты на таком оборудовании можно получить только при наличии монокристаллических стандартных образцов состава никелевого сплава, содержащего вредные примеси (например, Sn, Pb, As и др.) и редкоземельные элементы; минимальные размеры цилиндрических образцов – диаметр 20 мм, высота 8 мм. В настоящее время существуют монокристаллические СО состава чистого никеля, например BS-200 компании Brammer Standard, а также ряд отдельных СО никелевых сплавов с аттестованными содержаниями таких примесей, как Sn, Pb, As, Ca, Mg. СО состава никелевых сплавов производства ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург) имеют в качестве аттестованной характеристики массовую долю примесей P, B, Fe, Si, Mn, Cu, V. В то же время отсутствуют СО, которые позволяют калибровать спектральное оборудование по массовой доле Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, а также РЗМ в никелевых сплавах. В работах [4–8] описаны технологии получения материала СО жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), однако они не обеспечивают однородного распределения примесей легкоплавких и редкоземельных элементов с их заданным содержанием. Цель настоящей работы заключалась в разработке технологии и методик изготовления СО состава ЖНС, испытания и утверждения типа СО с содержанием вредных примесей (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) от 0,0001 до 0,005 % масс., редкоземельных элементов – от 0,0001 до 0,1 % масс., а также прочих примесей (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) – от 0,0001 до 0,5 % масс.

Редкоземельные элементы, а также кальций и магний образуют соединения с P, As, Se, Te и другими элемен-

тами, которые могут выделяться на стенках тигля в процессе выплавки материала ЖНС либо концентрироваться в отдельную фазу при кристаллизации, что приводит к неоднородности распределения указанных элементов в материале СО. По этой причине было решено редкоземельные элементы, а также кальций и магний вводить в отдельные экземпляры СО. Таким образом, в рамках работы было предусмотрено изготовить комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вышеперечисленных вредных примесей, трех экземпляров СО с различным содержанием РЗМ и одного экземпляра без специально введенных примесей. Последний планируется использовать в качестве фонового СО, предназначенного для применения при калибровке спектрометров.

Легкоплавкие элементы в чистом виде сложно ввести в плавку ЖНС, а те, что переходят в состав сплава, имеют неоднородное распределение в объеме материала СО. Чтобы ввести от 0,0001 до 0,005 % масс. Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi в никелевый сплав, изготовили лигатуру на основе алюминия с содержанием элементов от 0,05 до 0,1 % масс. Элементы вводили в чистом виде в алюминиевой фольге в расплав алюминия при 710 ± 10 °С, расплав перемешивали, выдерживали 10 мин, заливали в цилиндрический водоохлаждаемый кокиль. В табл. 1 приведены результаты измерения массовой доли примесей в полученном материале методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Элементы As, Se, Te не удалось ввести, так как они практически не растворяются в алюминии и не образуют с ним соединений, остальные элементы растворились удовлетворительно. Было решено вводить As, Se, Te в виде их ферросплавов с содержанием 10 % масс., которые готовили отдельно, спеканием металлов с карбонильным железом.

Выплавку материала СО проводили в вакуумной индукционной печи типа ВИАМ-2002, при этом в тигель загружали никель, хром, кобальт, вольфрам, ниобий, тантал, рений, алюминий и расплавляли при температуре 1540 °С. Все примеси (Mn, Cu, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf) вводили после введения алюминия в чистом виде, вредные

Таблица 1

Результаты измерения массовой доли примесей в лигатуре на основе алюминия

	Массовая доля элементов, %													
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Tl	Pb	Bi
Найдено	0,150	0,071	0,015	0,009	0,0001	0,055	0,053	0,052	0,116	0,055	0,002	0,082	0,091	0,046
Введено	0,099	0,050	0,051	0,100	0,080	0,051	0,049	0,051	0,101	0,101	0,050	0,094	0,100	0,050

Таблица 2

Результаты измерения массовой доли РЗЭ, Ca, Mg в материале CO

	Массовая доля элементов, %								
	Mg	Ca	Sc	Y	Ce	La	Gd	Pr	Ho
Найдено	0,016	0,0091	0,188	0,189	0,188	0,195	0,198	0,187	0,205
Введено	0,020	0,0300	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200

Таблица 3

Результаты измерения массовой доли примесей в материале CO

	Массовая доля элементов, %									
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Найдено	0,0014	0,00066	0,00015	0,00084	0,00082	0,00054	0,00051	0,00052	0,0011	0,00045
Введено	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,001	0,001
	Te	Tl	Pb	Bi	P	B	Si	Cu	Mn	Fe
Найдено	0,00044	0,00067	0,00088	0,00046	0,011	0,018	0,12	0,032	0,011	0,065
Введено	0,0005	0,0005	0,001	0,0005	0,01	0,02	0,1	0,02	0,01	0,05

примеси в составе алюминиевой лигатуры, P, As, Se, Te вводили в виде их ферросплавов, В и Ru – в виде лигатур на основе никеля. Редкоземельные элементы, а также Ca, Mg вводили в отдельные плавки в виде лигатур на основе никеля с учетом «угара» (около 75 %) при выплавке и отливке. Перед введением РЗЭ в печь напускался аргон для установления давления 100 мм рт. ст. После перемешивания расплав заливали в стальные трубы, в результате получали слитки диаметром 70 мм. Результаты определения вредных примесей и РЗЭ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 2 и 3, практически все элементы хорошо растворились, что говорит о правильности выбранной технологии приготовления материала CO. Некоторые элементы, такие как Fe, Mn, Si, Cu, присутствовали в шихтовых материалах, поэтому их содержание оказалось больше, чем рассчитывалось. Исключение составляют кальций и магний, содержание которых сильно уменьшилось из-за их возгонки при температуре плавки, что было учтено в дальнейшем при выплавке материалов CO.

Полученный материал CO имеет усадочную раковину, рыхлоту и пористость в объеме заготовок материала CO, что приводит к снижению выхода годного материала до 40 %, а также к получению некорректных результатов при применении CO. Для получения плотного и бездефектного материала CO проводили переплав

на установке направленной кристаллизации УВНК-9 [9, 10]. Заливку проводили в керамические формы на основе электрокорунда со связующим этилсиликат. Полученные заготовки диаметром 26 мм и длиной 230 мм разрезали на отрезном станке на образцы высотой 15 мм и исследовали распределение элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором с диаметром пучка 720 мкм. Наблюдалось существенное на 1–2 порядка снижение содержания легкоплавких элементов из-за их возгонки в вакуумной установке направленной кристаллизации, поэтому для изготовления материала CO использовали слитки диаметром 70 мм, полученные после вакуумно-индукционной плавки без последующего переплава.

Наблюдалось снижение содержания РЗЭ и увеличение содержания кремния у краев полученных образцов после направленной кристаллизации, что связано с восстановлением кремния из материала формы. Чтобы уменьшить взаимодействие расплава с материалом формы были изготовлены экспериментальные керамические формы для отливки образцов (диаметр 26 мм и длина 230 мм) двух видов: в первом варианте для изготовления лицевых слоев использовали керамическую суспензию с безкремнеземным связующим и оксидом иттрия (связующее – раствор эпоксидной смолы в органическом растворителе и отвердитель аминного типа), обсыпку проводили крупнозернистым

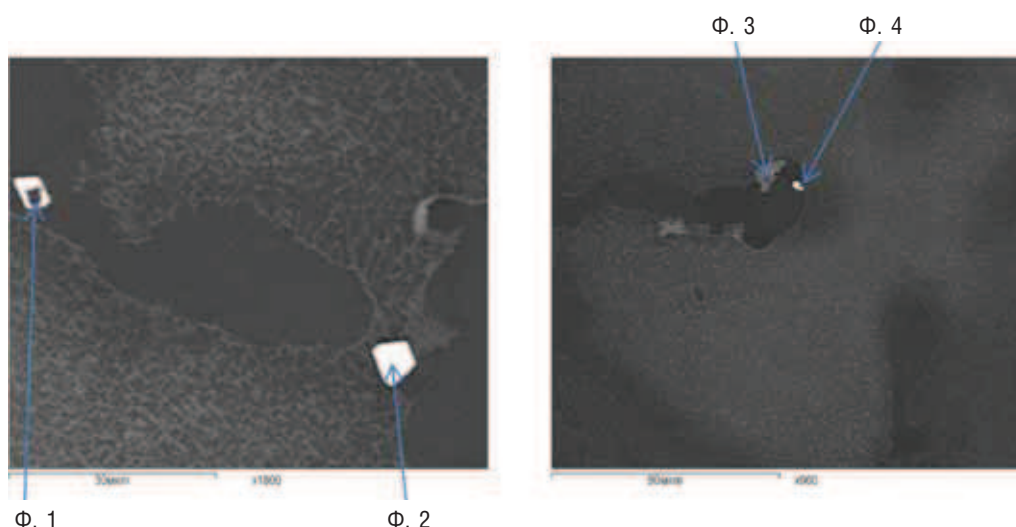


Рис. 1. Микроструктура материала CO, содержащего РЗЭ, после направленной кристаллизации (Ф. 1–4 – фазы структуры материала CO)

электрокорундом; во втором варианте обсыпку выполняли крупнозернистым оксидом иттрия. Оба варианта материала форм не взаимодействуют с расплавом в процессе направленной кристаллизации.

Однако независимо от материала керамических форм по объему материала CO, полученного направленной кристаллизацией, РЗЭ распределены неравномерно, наблюдаются скачки интенсивности аналитических сигналов при измерении профилей образцов (от края до края). Проведены исследования локального микро-рентгеноспектрального анализа (рис. 1, табл. 4).

Как видно из рис. 1 и табл. 4, редкоземельные элементы образуют в процессе направленной кристаллизации фазы $Ni_3P3Э$ (светлые участки) вблизи эвтектической фазы Ni_3Al . Чтобы избежать образования фаз

$Ni_3P3Э$, проведена отливка материала CO на установке равноосной кристаллизации УППФ-У (ООО «ПЛКСистемы», г. Москва) в керамических формах на основе электрокорунда со связующим этилсиликат. Полученные заготовки диаметром 26 мм и длиной 230 мм также исследовали на распределение элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором. Образцы, полученные равноосной кристаллизацией, имеют в центре зону пористости, что не позволяет их использовать в качестве CO.

Таким образом, от технологии направленной кристаллизации, а также равноосного литья в формы с размерами пальцев диаметром 26 мм и длиной 230 мм для изготовления материала CO, содержащих примеси, было решено отказаться. Для изготовления экземпляров CO,

Таблица 4

Результаты локального микро-рентгеноспектрального анализа CO после направленной кристаллизации

Место анализа	Массовая доля элементов, %													
	Al	Sc	Ti	Cr	Co	Y	Mo	La	Ce	Pr	Gd	Ho	W	Re
Ось	5,2	н/о	0,6	4,0	9,0	н/о	2,0	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	7,1	6,5
м/осн	6,5	н/о	1,1	4,1	8,2	н/о	2,1	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	3,9	3,4
γ' эвт.	7,8	н/о	1,7	2,2	6,9	н/о	0,9	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	1,9	1,7
Ф. 1	5,1	2,5	1,5	2,0	4,8	3,9	н/о	6,1	2,3	3,1	3,1	2,3	2,8	2,1
Ф. 2	н/о	8,6	2,6	0,5	0,9	11,8	н/о	14,5	4,6	7,7	6,5	3,4	н/о	н/о
Ф. 3	2,6	1,6	н/о	2,2	6,1	1,8	н/о	1,3	4,4	3,4	4,3	5,3	1,4	1,7
Ф. 4	н/о	1,5	6,2	0,4	1,5	7,4	н/о	5,8	3,3	4,2	3,0	2,6	н/о	н/о

содержащих вредные примеси, и одного экземпляра СО без примесей использовали нижнюю (бездефектную) часть слитков диаметром 70 мм.

Был предложен способ изготовления материала СО из порошка с последующим горячим прессованием. Для этого проводили процесс атомизации материала СО с РЗЭ, выплавленного в вакуумно-индукционной печи на установке HERMIGA [11]. Полученный порошок никелевого сплава рассеивали на ситах, отделяя скраб, чешуйки и крупные зерна. Затем порошок с размерами гранул менее 40 мкм прессовали при температуре солидуса 1050 °С на прессе типа HP W 400/500–2200–2500-PS/ВК, давление прессования – 40 МПа (408 кгс/см²). Полученные пресс-заготовки имеют размеры 60×60×18 мм при загрузке массой 600 г. Защитное покрытие из нитрида бора не нарушено и не загрязнено материалом формы (графитом) (рис. 2). При этом пористость материала составила менее 0,1%.

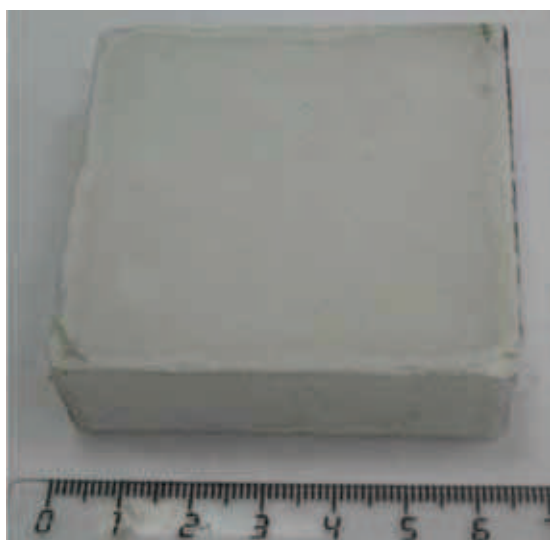


Рис. 2. Пресс-заготовка материала СО никелевого сплава, содержащего РЗЭ

Из полученных пресс-заготовок на отрезном станке изготавливали СО размерами 27×27×15 мм. Исследования распределения элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором показали отсутствие скачков при построении профиля, что говорит об однородном распределении РЗЭ. Как показали исследования локального микрорентгено-спектрального анализа, в материале СО отсутствуют фазы типа Ni₃РЗЭ.

По приведенной выше технологии были изготовлены комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вредных примесей,

трех экземпляров СО с различным содержанием РЗЭ и одного экземпляра без примесей (рис. 3). Всего было изготовлено 16 комплектов СО.



Рис. 3. Внешний вид экземпляров СО в комплекте

Для проверки содержания вводимых примесей в составе СО перед испытаниями с целью утверждения типа проводили исследования содержания примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре iCAP Qc фирмы Thermo Scientific [12–16], методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Varian 730ES [17–19], атомно-абсорбционным методом на спектрометре Varian 240FS, правильность результатов контролировали с использованием СО, модельных растворов [20], а также методом стандартных добавок.

Проведено исследование однородности материала СО опико-эмиссионным методом анализа на спектрометре ARL 4460. Полученные данные были использованы для расчета значения величин погрешности от неоднородности S_n по ГОСТ 8.531–2002 (табл. 5, 6).

Значения характеристик однородности остальных элементов, для которых отсутствовали каналы в опико-эмиссионном спектрометре, оценивали по элементам-«индикаторам» в соответствии с ГОСТ 8.531–2002. При этом в качестве индикатора для РЗЭ использовали La, для Ca – Mg, для легкоплавких элементов, вводимых лигатурой на основе алюминия (табл. 1), использовали Sn, для Se и Te – P, для Ru и Zr – Hf.

В рамках испытаний СО в целях утверждения типа СО, проведенных в ФГУП «ВНИИОФИ», среди прочих исследований установлены аттестованные значения СО ВЖМП с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196–2011. Исследования проведены в соответствии с РМГ 53–2002 «Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений». Рассчитанные на основании испытаний аттестованные значения СО приведены в табл. 7.

Таблица 5

Значения характеристик однородности (S_n) материала СО, содержащих вредные примеси и СО без примесей

Индекс СО	Элементы									
	As	Cu	Fe	Hf	Mn	Nb	P	Sb	Sn	V
ВЖМП-1	0,000001	0,00007	0,0013	0,000002	0,00010	0,00029	0,00006	0,000001	0,00001	0,00004
ВЖМП-2	0,00004	0,00030	0,0028	0,001022	0,00121	0,00107	0,00026	0,000019	0,00002	0,00057
ВЖМП-3	0,00020	0,00054	0,0055	0,002818	0,00279	0,00178	0,00083	0,000107	0,00012	0,00126
ВЖМП-4	0,00007	0,00022	0,0013	0,001380	0,00002	0,00057	0,00002	0,000005	0,00008	0,00043

Таблица 6

Значения характеристик однородности (S_n) материала СО, содержащих РЗЭ и СО без примесей

Индекс СО	Элементы					
	Ce	La	Mg	Y	Gd	Ho
ВЖМП-1	0,00003	0,00002	0,000001	0,00003	0,00002	0,00002
ВЖМП-5	0,00365	0,00024	0,000249	0,00023	0,000178	0,00016
ВЖМП-6	0,00316	0,00171	0,000418	0,00040	0,000292	0,00031
ВЖМП-7	0,00112	0,00061	0,00135	0,00135	0,000933	0,00085

Таблица 7

Аттестованные значения массовой доли элементов, %

Элемент	Индекс СО				Элемент	Индекс СО			
	ВЖМП-1	ВЖМП-2	ВЖМП-3	ВЖМП-4		ВЖМП-1	ВЖМП-2	ВЖМП-3	ВЖМП-4
P	0,00055	0,0120	0,0240	0,00060	Pb	0,000032	0,00040	0,00023	0,00045
V	0,00035	0,054	0,105	0,022	Bi	0,000003	0,00019	0,00011	0,00022
Mn	0,0010	0,019	0,047	0,0020	In	0,000002	0,00027	0,00036	0,00050
Fe	0,016	0,072	0,300	0,101	S	0,0005	0,0015	0,0074	0,0023
Cu	0,00057	0,0220	0,0401	0,0112	Si	0,0055	0,079	0,037	(0,007)
Zn	0,00014	0,00040	0,00020	0,00050	B	0,00011	0,0110	0,0414	0,0140
Ga	0,000055	0,00036	0,00171	0,00110	Mg	0,000010	0,0074	0,0160	0,038
Ge	0,000009	0,00029	0,00170	0,00099	Ca	0,00030	0,0083	0,0098	0,034
As	0,00020	0,00060	0,0047	0,0016	Sc	0,00088	0,0230	0,0550	0,105
Se	(0,00002)	0,00110	0,0046	0,0023	Y	(0,0004)	0,0178	0,0368	0,082
Zr	(0,00007)	0,050	0,060	0,016	La	0,00018	0,0220	0,051	0,103
Nb	0,0055	0,0830	0,108	0,0238	Ce	0,00029	0,123	0,028	0,057
Ru	0,00012	0,0440	0,104	0,0143	Pr	(0,0004)	0,0174	0,0341	0,067
Ag	(0,000001)	0,00029	0,00055	0,00057	Nd	(0,0002)	0,0127	0,0300	0,057
Cd	0,00004	0,00015	0,00018	0,00025	Dy	0,00017	(0,00002)	0,0282	0,047
Sn	0,00011	0,00063	0,0038	0,0020	Gd	0,00016	0,0139	0,0271	0,056
Sb	0,000007	0,00031	0,00090	0,00080	Ho	0,00016	0,0130	0,0285	0,051
Te	0,000010	0,00050	0,0021	0,00077	Er	0,00011	(0,00004)	0,0282	0,041
Hf	0,000020	0,0480	0,107	0,019	Si	–	0,012	0,0057	0,007
Tl	0,000009	0,00029	0,00014	0,00032	B	–	0,0007	0,00014	0,0004

На основании рассчитанных характеристик однородности, а также результатов определения аттестованного значения СО были оценены погрешности аттестованных значений СО (табл. 8).

Исследование стабильности СО сплава марки типа ВЖМ не проводилось, так как жаропрочный никелевый сплав – устойчивый материал.

С использованием изготовленных СО были построены градуировочные характеристики на масс-спектрометре iCAP Qc фирмы “Thermo Scientific” и приставке лазерного пробоотбора NWR266, а также на оптико-эмиссионном спектрометре ARL4460, которые имеют вид прямых с коэффициентами корреляции более 0,95.

Заключение

Разработана технология изготовления материала СО состава жаропрочного никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные элементы, которая состоит из следующих основных этапов:

– выплавка из шихтовых материалов литых исходного материала СО состава жаропрочного никелевого сплава в вакуумных индукционных печах;

– заливка жаропрочного никелевого сплава в стальные трубы;

– проведение процесса атомизации на установке HERMIGA;

– рассев порошка жаропрочного никелевого сплава;

– проведение процесса горячего прессования;

– механическая обработка пресс-заготовок.

Разработанная технология обеспечивает введение и равномерное распределение примесей Р, Мп, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Те, Тl, Pb, Bi, В, Si, Ca, Mg, Sc, Y, Ce, La, Gd, Pr, Но в материал СО жаропрочного никелевого сплава.

Проведены работы по определению метрологических характеристик СО. Испытания в целях утверждения типа СО проведены с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196–2011. Тип СО жаропрочного сплава типа ВЖМ утвержден Росстандартом и зарегистриро-

Таблица 8

Абсолютная погрешность аттестованных значений СО (при доверительной вероятности 0,95),%

Элемент	Индекс СО				Элемент	Индекс СО			
	ВЖМП-1	ВЖМП-2	ВЖМП-3	ВЖМП-4		ВЖМП-1	ВЖМП-2	ВЖМП-3	ВЖМП-4
P	0,00001	0,0005	0,0017	0,00003	Pb	0,000011	0,00003	0,00002	0,00004
V	0,00008	0,002	0,006	0,002	Bi	0,000001	0,00001	0,00001	0,00002
Mn	0,0003	0,003	0,006	0,0005	In	0,000001	0,00002	0,00003	0,00011
Fe	0,010	0,010	0,034	0,021	S	0,0002	0,0006	0,0010	0,0005
Cu	0,00021	0,0009	0,0031	0,0008	Si	0,0019	0,014	0,006	–
Zn	0,00003	0,00010	0,00004	0,00011	B	0,00001	0,0002	0,0017	0,0001
Ga	0,000013	0,00002	0,00012	0,00009	Mg	0,000004	0,0005	0,0008	0,003
Ge	0,000003	0,00003	0,00015	0,00009	Ca	0,00012	0,0004	0,0006	0,001
As	0,00002	0,00022	0,0006	0,0002	Sc	0,00027	0,0006	0,0012	0,003
Se	–	0,00011	0,0004	0,0002	Y	–	0,0005	0,0008	0,003
Zr	–	0,003	0,004	0,002	La	0,00005	0,0005	0,003	0,001
Nb	0,0009	0,0037	0,006	0,0025	Ce	0,00006	0,005	0,005	0,002
Ru	0,00003	0,0017	0,005	0,0014	Pr	–	0,0004	0,0007	0,002
Ag	–	0,00002	0,00005	0,00005	Nd	–	0,0003	0,0006	0,002
Cd	0,00001	0,00004	0,00004	0,00003	Dy	0,00005	–	0,0006	0,002
Sn	0,00003	0,00007	0,0003	0,0003	Gd	0,00004	0,0004	0,0006	0,002
Sb	0,000002	0,00007	0,00009	0,00002	Ho	0,00004	0,0003	0,0006	0,002
Te	0,000004	0,00003	0,0002	0,00007	Er	0,00004	–	0,0014	0,002
Hf	0,000004	0,0028	0,012	0,004	Si	–	0,003	0,0011	0,001
Tl	0,000004	0,00003	0,00002	0,00004	B	–	0,0001	0,00002	0,0001

ван в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов под номером ГСО 10492–2014 и представлен в разделе «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

Полученные стандартные образцы позволяют построить калибровочные зависимости по вредным примесям и РЗЭ в диапазоне массовых долей (Zn, As, Se, Ag,

Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) от 0,0001 до 0,005% масс., редкоземельных элементов – от 0,0001 до 0,1% масс., а также прочих примесей (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) – от 0,0001 до 0,5% масс. и проводить анализ содержания данных элементов в никелевых сплавах оптико-эмиссионным, масс-спектрометрическим методом анализа с лазерным пробоотбором или тлеющим разрядом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения / Е.Н. Каблов [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 36–52.
2. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // *Крылья Родины*. 2012. № 3–4. С. 34–38.
3. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей / Б.С. Ломберг [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 52–57.
4. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения / А.Ф. Летов [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 393–398.
5. Колядов Е.В., Герасимов В.В., Висик Е.М. О получении образцов для экспресс-анализа химсостава жаропрочных сплавов // *Металлургия машиностроения*. 2012. № 3. С. 27–29.
6. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов // *Мир измерений*. 2012. № 8. С. 31–35.
7. Разработка стандартных образцов состава авиационных сплавов / Карачевцев Ф.Н. [и др.] // *Стандартные образцы*. 2013. № 4. С. 30–34.
8. Аттестация стандартных образцов состава сложнолегированных сплавов с применением эталона / Каблов Е.Н. [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 2. С. 9–11.
9. Получение стандартных образцов для экспресс-анализа жаропрочных никелевых сплавов / Карачевцев Ф.Н. [и др.] // *Металлургия машиностроения*. 2013. № 6. С. 18–19.
10. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД / Каблов Е.Н. [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2008. № 1. С. 3–9.
11. 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*. 2014. № 5. С. 4.
12. Якимович П.В., Алексеев А.В., Мин П.Г. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС // *Труды ВИАМ*. 2014. № 10. С. 2.
13. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированными РЗМ, методом ИСП-МС // *Труды ВИАМ*. 2015. № 3. С. 2.
14. МИ 1.2.052–2013 Методика измерений массовой доли вредных примесей P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: ВИАМ, 2013.
15. МИ 1.2.053–2013 Методика измерений массовой доли примесей B, Si, Ca, Mg в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: ВИАМ, 2013.
16. МИ 1.2.054–2013 Методика измерений массовой доли редкоземельных элементов в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: ВИАМ, 2013.
17. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих элементов методом АЭС-ИСП // *Труды ВИАМ*. 2014. № 11. С. 11.
18. МИ 1.2.036–2011 Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: ВИАМ, 2011.
19. МИ 1.2.038–2011 Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: ВИАМ, 2011.
20. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // *Труды ВИАМ*. 2015. № 3. С. 10.

The article is received: 11.01.2015

The article is completed: 21.01.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2015-0-4-46-55

УДК 006.9:543

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF HEAT RESISTING NICKEL ALLOYS FOR DETERMINATION OF DETRIMENTAL IMPURITIES AND RARE EARTH ELEMENTS BY SPECTRAL METHODS

F.N. Karachevtsev

Results of development and certification of reference materials of composition of heat resisting nickel alloy with the certified values of content of detrimental impurities (Zn, Cd, Pb, Tl, Bi, In, Ag, Sb, Ga, Ge, As, Se, Sn, Te, Mn, Cu), rare earth elements (Pr, Nd, Dy, Gd, Ho, Er, Nb, Sc, Y, La, Ce), and also other impurities (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) are given. Developed CRMs are used for calibration of optical emission spectrometers, mass-spectrometers with glow discharge and laser sampling and others.

Key words: certified reference materials, impurities, heat resisting nickel alloys, rare earth elements, spectral methods.

✓ **When quoting reference:** Karachevtsev F.N. Razrabotka standartnykh obraztsov zharoprochnykh nikelovykh splavov dlia opredeleniia vrednykh primesej i redkozemel'nykh elementov spektral'nymi metodami [Development of certified reference materials of heat resisting nickel alloys for determination of detrimental impurities and rare earth elements by spectral methods]. *Stand. obraz. – Reference materials*, 2015, No. 4, pp. 46–55 (in Russian).

REFERENCES:

1. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nikelevye liteinye zharoprochnye splavy novogo pokoleniia [Ni-base casting superalloy of the new generation]. *Aviatsionnye splavy i tehnologii – Aviation Materials and Technologies*, 2012, No S, pp. 36–52. (In Russian).
2. Kablov E.N., Lomborg B.S., Ospennikova O.G. Sozdanie sovremennykh zharoprochnykh materialov i tehnologii ikh proizvodstva dlia aviatsionnogo dvigatelestroeniia [Development of contemporary heatproof materials and technologies for their production for aircraft engine building]. *Kryl'ia Rodiny – Native Land Wings*, 2012, No 3–4, pp. 34–38. (In Russian).
3. Lomborg B.S., Ovsepyan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikelovyie splavy dlia detalej gazoturbinnykh dvigatelej [High-temperature Ni-base alloys for GTE components]. *Aviatsionnye materialy i tehnologii – Aviation Materials and Technologies*, 2012, No S, pp. 52–57. (In Russian).
4. Letov A.F., Karachevtsev F.N., Gundobin N.V., Titov V.I. Razrabotka standartnykh obraztsov sostava splavov aviatsionnogo naznacheniiia [Development of Standard Alloy Composition Specimens of Aircraft Application]. *Aviatsionnye materialy i tehnologii – Aviation Materials and Technologies*, 2012, No S, pp. 393–398. (In Russian).
5. Kolyadov Y.V., Gerasimov V.V., Visik Y.M. O poluchenii obraztsov dlia ekspress-analiza khimsostava zharoprochnykh splavov [Making Specimens for Rapid Analysis of Chemical Composition of High-Temperature Alloys]. *Metallurgia mashinostroyeniya – Metallurgy of machinery building*, 2012, No 3, pp. 27–29. (In Russian).
6. Letov A.F., Karachevtsev F.N. Opyt razrabotki standartnykh obraztsov aviatsionnykh splavov [Experience of development of reference materials of aircraft alloys]. *Mir izmerenij – Measurement World*, 2012, No 8, pp. 31–35. (In Russian).
7. Karachevtsev F.N., Letov A.F., Protsenko O.M., Yakimova M.S. Razrabotka standartnykh obraztsov sostava aviatsionnykh splavov [Development of certified reference materials for composition of aviation alloys]. *Stand. obraz. – Reference materials*, 2013, No. 4, pp. 30–34. (In Russian).
8. Kablov E.N., Morozov G.A., Krutikov V.N., Muravskaiia N.P. Attestatsiia standartnykh obraztsov sostava slozhnolegirovannykh splavov s primeneniem etalona [Certification of reference materials of compound of complex alloys using a standard]. *Aviatsionnye materialy i tehnologii – Aviation Materials and Technologies*, 2012, No 2, pp. 9–11. (In Russian).
9. Karachevtsev F.N., Rassohina L.I., Gerasimov V.V., Visik E.M. Poluchenie standartnykh obraztsov dlia ekspress-analiza zharoprochnykh nikelovykh splavov [Production of certified reference materials for express analysis of heat-resistant nickel alloys]. *Metallurgia mashinostroyeniya – Metallurgy of machinery building*, 2013, No 6, pp. 18–19. (In Russian).

10. Kablov E. N., Gerasimov V. V., Visik E. M., Demonis I. M. Rol' napravlennoj kristallizatsii v resursosberegaiushchej tekhnologii proizvodstva detalej GTD [Role of directional solidification in resource saving technology of GTD element production]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii – Aviation Materials and Technologies*, 2008, No 1, pp. 3–9. (In Russian).
11. Evgenov A. G., Nerush S. V., Vasilenko S. A. Poluchenie i oprobovanie melkodispesnogo metallichesкого poroshka vysokokhromistogo splava na nikel'noy osnove primenitel'no k lazernoj LMD-naplavke [The obtaining and testing of the fine-dispersed metal powder of the high-chromium alloy on nickel-base for laser metal deposition]. *Trudy VIAM – Proceedings of VIAM*, 2014, No 5, pp. 4. (In Russian).
12. Yakimovitch P. V., Alekseev A. V., Min P. G. Opredelenie nizkikh sodержanij fosfora v zharoprochnykh nikel'nykh splavakh metodom ISP-MS [Determination of low phosphorus content in heat-resisting nickel alloys by ICP-MS method]. *Trudy VIAM – Proceedings of VIAM*, 2014, No 10, pp. 2. (In Russian).
13. Yakimovitch P. V., Alekseev A. V. Opredelenie galliia, germaniia, mysh'iaka i selena v zharoprochnykh nikel'nykh splavakh, mikrolegirovannykh RZM, metodom ISP-MS [Determination of gallium, germanium, arsenic and selenium contents in heat-resistant nickel alloys microalloyed by REM using ICP-MS]. *Proceedings of VIAM*, 2015, No 3, p. 2. (In Russian).
14. MI 1.2.052–2013 *Metodika izmerenij massovoj doli vrednykh primesej R, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ti, Pb, Bi v nikel'nykh splavakh metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoj plazmoj* [Measurement method of mass fraction of detrimental impurities P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ti, Pb, Bi in nickel alloys by the method of inductively coupled plasma mass spectrometry]. Moscow, VIAM Publ., 2013. (In Russian).
15. MI 1.2.053–2013 *Metodika izmerenij massovoj doli primesej V, Si, Ca, Mg v nikel'nykh splavakh metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoj plazmoj* [Measurement method of mass fraction of impurities B, Si, Ca, Mg in nickel alloys by the method of inductively coupled plasma mass spectrometry]. Moscow, VIAM Publ., 2013. (In Russian).
16. MI 1.2.054–2013 *Metodika izmerenij massovoj doli redkozemel'nykh elementov v nikel'nykh splavakh metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoj plazmoj* [Measurement method of mass fraction of rare-earth element in nickel alloys by the method of inductively coupled plasma mass spectrometry]. Moscow, VIAM Publ., 2013. (In Russian).
17. Karachevtsev F. N., Dvoretsov R. M., Zagvozdina T. N. Mikrovolnovaia probopodgotovka nikel'nykh splavov dlia opredeleniia legiruushchikh elementov metodom AES-ISP [Microwave probe preparation of nickel alloys for determination of alloying elements using ICP-AES method]. *Trudy VIAM – Proceedings of VIAM*, 2014, No 11, p. 11. (In Russian).
18. MI 1.2.036–2011 *Metodika izmerenij massovoj doli bora, kremniia, tseriia, ittriia, zheleza, medi, margantsa i fosfora v nanostrukturirovannykh deformirovannykh zharoprochnykh nikel'nykh splavakh metodom emissionnoj spektroskopii s induktivno-svyazannoj plazmoj*. [Measurement method of mass fraction of borium, silicon, cerium, yttrium, iron, copper, manganese and phosphorus in nanostructured and deformed heatproof nickel alloys by the emission-spectrographic method with inductively coupled plasma]. Moscow, VIAM Publ., 2011. (In Russian).
19. MI 1.2.038–2011 *Metodika izmerenij massovoj doli khroma, molibdena, titana, niobiia i lantana v nanostrukturirovannykh deformirovannykh zharoprochnykh nikel'nykh splavakh metodom emissionnoj spektroskopii s induktivno-svyazannoj plazmoj* [Measurement method of mass fraction of chromium, molybdenum, titanium, niobium and lanthanum in nanostructured and deformed heatproof nickel alloys by the emission-spectrographic method with inductively coupled plasm]. Moscow, VIAM Publ., 2011. (In Russian).
20. Zagvozdina T. N., Karachevtsev F. N., Dvoretsov R. M. *Primenenie model'nykh rastvorov v atomno-absorbtsionnom analize* [Application of model solutions for ICP-AES procedures]. *Trudy VIAM – Proceedings of VIAM*, 2015, No 3, p. 10. (In Russian).