

УДК 669.018:543.421:54-32

Н. П. СИНЯЄВА

*Запорізький національний університет, Запоріжжя, Україна***ВИЗНАЧЕННЯ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВАХ
НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ**

Запропоновано методику контролю якості жароміцного сплаву лопаток турбін, що працюють в умовах високих температур. Легуючі елементи визначають атомно-абсорбційним методом з однієї наважки. Визначено оптимальні умови для проведення аналізу, режими атомно-абсорбційних вимірів, оптимальні умови розчинення проби для забезпечення дисперсності аерозолі. Установлено, що оптимальним розчинником може бути суміш концентрованих кислот HCl і HNO_3 у співвідношенні (9:1) з використанням спектрохімічного буфера такого складу 10% NH_4Cl і 2% KCl (5:1). Використання в якості джерела випромінювання ксенонової лампи, подвійного монохроматора з призмою Літроу та решіткою Ешельє дозволяють підвищити чутливість вимірів, одержати надійні результати в широкому діапазоні вмісту складових сплаву.

Ключові слова: *авіаційні двигуни, лопатки турбін, жароміцний сплав, атомно-абсорбційний аналіз, перервне джерело випромінювання суцільного спектру, подвійний монохроматор.*

Вступ

У сучасній аерокосмічній техніці та двигунобудуванні газотурбінні ракетні двигуни працюють при температурах понад $1000^\circ C$ в умовах екстремального механічного навантаження. Вирішення питання забезпечення високої жароміцності відбувається у двох напрямках: розробка новітніх матеріалів та використання високотемпературних конденсаційно-дифузійних покриттів [1-3]. У другому випадку доцільним має бути сплав: Нікель-Хром-Алюміній-Ітрій. Якість покриття визначається структурою, однорідністю, а також хімічним складом. Ітрій підвищує адгезію оксидної плівки алюмінію, сприяє підвищенню жароміцності. Для запезпечення якості покриття склад сплаву строго регламентується і потребує оперативного надійного контролю його хімічного складу.

Актуальним завданням сучасного хімічного аналізу є розробка раціональних експресних методів аналізу [4, 5]. Запропоновані останнім часом методики атомно-абсорбційного визначення елементів з однієї наважки відображають тенденції розвитку аналітичної практики [5-7]. Методика визначення Хрому, Алюмінію, Ітрію, Феруму, Нікелю, запропонована нами, ґрунтується на відомих умовах проведення атомно-абсорбційного аналізу. Відмінність даної методики від існуючих у тому, що для визначення масової частки легуючих елементів з використанням ламп з порожнистим катодом і монохроматором Черні-Тернера виміри проведено на спектрофотометрі з джерелом суцільного спектру (ксенонова лампа високого тиску Contr AA 300). Спектрофотометр має подвійний [6] монохроматор

високої роздільної здатності, призму та дифракційну решітку Ешельє. Калібрування довжини хвилі монохроматора відбувається на основі фізично існуючих ліній неона (джерело – неонова лампа); корекція фону – виміри неселективного поглинання, що міститься поряд з лінією селективного поглинання. Визначення елементів з однієї наважки виконується послідовно, можливе також визначення одного елементу на декількох довжинах хвиль в широкому динамічному діапазоні від 0,0044 до 4 одиниць абсорбції. Використання ксенонової лампи наближує метод за чутливістю до способу електротермічної атомізації.

Застосування приладу нової генерації «Contr AA 300» з високою роздільністю та селективністю атомно-абсорбційного методу аналізу, надає можливість з використанням одного джерела випромінювання проводити мультиелементний послідовний експресний аналіз легуючих елементів у сплавах на основі Нікелю.

Великий динамічний діапазон полум'яного атомно-абсорбційного методу аналізу визначуваних елементів забезпечує значний інформаційний матеріал для розробників методик аналізу та технологів.

Переваги одного джерела випромінювання світла для визначення всіх елементів такі:

1. Можливість використання альтернативних спектральних ліній, інтенсивність поглинання яких менша, ніж у традиційно використовуваних резонансних ліній. Похибки вимірів при цьому незначні.

2. Не потрібно застосовувати додаткове джерело випромінювання для корекції фону.

3. Можливість одночасної реєстрації аналітичного сигналу частини спектру атомного поглинання та частини спектру фонові корекції.

4. Відсутність витрат чутливості вимірів при корекції фону.

5. Реєстрація достатньо широкого спектрального інтервалу біля аналітичної лінії визначуваного елемента. Такі обставини надають значно більше інформації для виявлення причини, урахування або усунення фону, ніж при використанні традиційних атомно-абсорбційних приладів з джерелом випромінювання лампою з порожнистим катодом.

Використання лінійних детекторів додає третю координату до аналітичного сигналу (абсорбція – довжина хвилі – час), що дозволяє одержати детальнішу інформацію про природу фону. На приладах такої конструкції є можливість збільшувати і зменшувати чутливість. Але на даний час публікацій щодо багатоелементного аналізу недостатньо [6].

Мета

Мета запропонованої роботи – дослідження можливості полум'яного атомно-абсорбційного методу для розробки експресного послідовного мультиелементного аналізу Нікелю, Хрому, Алюмінію, Ітрію та Феруму в жароміцному сплаві на основі Нікелю та оперативного контролю якості високотемпературних конденсаційно-дифузійних покриттів.

Експериментальна частина

Матеріалом дослідження обрано сплав на основі нікелю, що містив ітрію. Мікроструктура сплаву являла собою Ni-Cr-Al – твердий розчин (γ) з наявністю інтерметалевої фази Ni₃Al, карбідів та евтектики при вмісті ітрію від 0,25 до 1,1% мас, залежно від якого

змінювались розміри кількості евтектичної складової у сплаві до її подрібнення і глобалізації прикордонних виділень за наявності такої структури спостерігалася неоднорідність розподілення елементів у зливку, що необхідно було враховувати при підготовці проби до аналізу.

Хімічний склад досліджених зразків наведено в таблиці 1.

Розробка методики полягала в наступному. Проби для аналізу розчиняли в суміші хлоридної та нітратної кислоти (9:1) для забезпечення одержання дрібнодисперсного аерозолу [6, 7].

Режими проведення атомно-абсорбційного аналізу наведено в таблицях 2, 3.

Особливу увагу приділено оптимізації режиму горіння полум'я: його стехіометрії (співвідношення с/о), температури і робочої зони просвічування. Умови проведення аналізу сплаву на основі нікелю та сталі представлено в таблиці 3.

Аналіз проводили на спектрометрі на 2-3 довжинах хвиль поглинання: вибирали ту лінію поглинання, на котрій не спостерігався вплив основи сплаву. Число пікселів, що входили в аналітичний сигнал, нараховувалося від 3 до 9, що відповідало ширині зареєстрованого спектру поглинання $\Delta\lambda$ від 0,005 до 0,015.

Пробу для досліджень готували таким чином. Відбирали стандартизованим методом стружку, з лінійним розміром не більше 3 мм, від злиwkів сплавів масою згідно таблиці 3, додавали суміш концентрованих хлоридної та нітратної кислот (9:1), або (3:1), в об'ємі 30 см³, нагрівали до повного розчинення наважки сплаву, охолоджували

Таблиця 1

Хімічний склад зразків для розроблених методик

Тип сплаву	Вміст елементів, % мас.							
	Cr	Al	Y	Ti	Fe	Ni	Mn	Cu
Сплав на основі нікелю	19,56	12,30	0,25	-	0,09	основа	-	-
	19,80	12,30	0,50	-	0,15	основа	-	-
	20,00	12,50	0,90	-	0,12	основа	-	-
	19,70	12,50	1,10	-	0,15	основа	-	-

Таблиця 2

Режими проведення атомно-абсорбційного аналізу

Елемент	Термін інтегрування, С	Кількість пікселів	Кількість спектрів	Спектральне спостереження за довжиною		Фонові корекція
				нм	піксель	
Cr 359	3	7	30	0,46	200	Автоматично з еталонним спектром
Ni 232	3	7	30	0,27	200	
Ni 341	3	7	30	0,41	200	
Ni 346	3	7	30	0,41	200	
Y 410	3	7	30	0,37	200	
Al 309	3	7	30	0,37	200	
Fe 373	3	7	30	0,37	200	

Таблиця 3

Умови проведення аналізу сплаву на основі нікелю

Елемент	Довжина хвилі, нм	Наважка, розведення, г/см ³	Пальник шириною, мм	Тип суміші газів	Співвідношення палива до окисника л/год	Зона просвічування, нм
Cr	359,4	0,5/100 – 1/100	100	C ₂ H ₂ -повітря	120-736	6
Cr	359,4	0,5/100 – 1/100	50	C ₂ H ₂ -NO ₂	245-470	4
Al	309,3	0,5/100 – 1/100	50	C ₂ H ₂ -NO ₂	245-472	5
Y	410,23	0,5/100 – 1/100	50	C ₂ H ₂ -NO ₂	315-589	6
Ni	232,00	0,5/100 – 1/100	100	C ₂ H ₂ -повітря	68-635	5
Ni	341,47	0,5/100 – 1/100	100	C ₂ H ₂ -повітря	68-635	5
Ni	346,16	0,5/100 – 1/100	100	C ₂ H ₂ -повітря	68-635	5
Fe	373,7	0,5/100 – 1/100	100	C ₂ H ₂ -повітря	68-635	6

до температури навколишнього середовища, переводили в мірні колби, додавали 5 см³ 10% розчину хлориду амонію та 1 см³ розчину 2% хлориду калію, доливали водою до риски і перемішували, отримували вихідний розчин, який шляхом послідовного розведення розподіляли на аликвотні частки проби для визначення окремих елементів. Одержані розчини розпилювали в полум'я, температуру якого вибирали залежно від типу режиму горіння суміші

газів елемента; а довжину хвилі, – характерну для аналізованого елемента. Калібрування виконували при кожному вмиканні атомно-абсорбційного спектрофотометра за спектром неонові лампи; кількість кожного елемента визначали за градувальними графіками, побудованими за допомогою стандартних зразків [8].

Типові градувальні графіки наведено на рисунках 1-4.

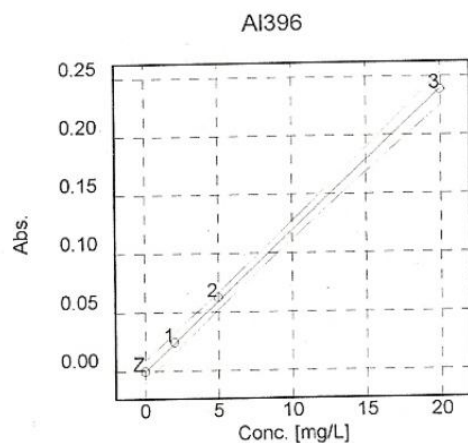


Рис. 1. Градувальний графік для визначення алюмінію Rl(adj.): 0,999230224
 $y=a+bx$ $a=-0,0002547$ $b=0,0119740$

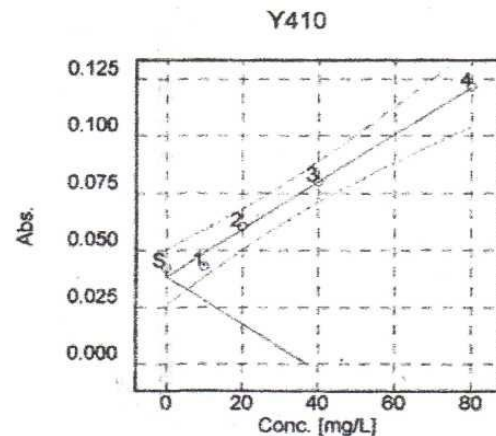


Рис. 2. Градувальний графік для визначення ітрію,
 $y=a+bx$ ($a=0,0327020$; $b=0,001081$)

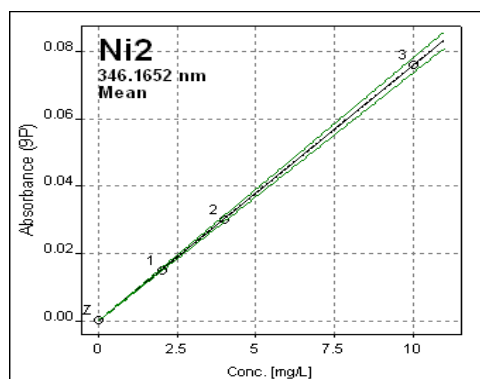


Рис. 3. Калібрувальний графік для визначення Ni,
 $R^2=0,9997$, спектральне спостереження – 0,41 нм,
ширина смуги поглинання – 0,017 нм

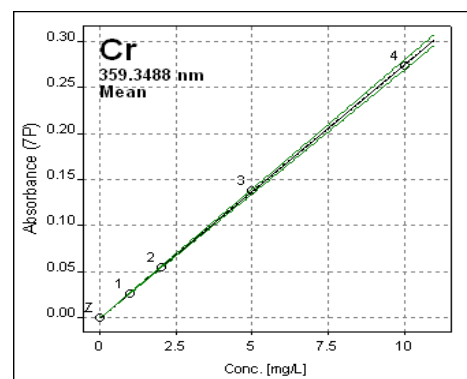


Рис. 4. Калібрувальний графік для визначення Ст,
 $R^2=0,9998$, спектральне спостереження – 0,46 нм,
ширина смуги поглинання – $\Delta=0,011$ нм

У тому ж режимі полум'я і спектральних характеристик проведено виміри на спектрофотометрах Analys 200 та «Hitachi 180-80».

В якості селективних джерел випромінювання на цих спектрофотометрах використано лампи з порожнистим катодом.

Депресуючий вплив основи та супутніх елементів усували також введенням того ж спектрохімічного буферу.

На приладі «Hitachi 180-80» депресуючий вплив фону усували, використовуючи ефект Зеємана. Порівняльні результати вимірювань на різноманітних спектрофотометрах наведено в таблиці 4.

Проведено порівняння одержаних результатів згідно вимог рекомендацій до перевірки вірності [9]. Результати представлено в таблиці 5.

Як видно з таблиці 5, вірність результатів визначення складових елементів сплавів підтверджено атомно-абсорбційним методом з використанням дрібних наважок, штучних домішок, що імітували хімічний склад сплавів, та порівнянням їх із класичними стандартними методами. Дані також відтворені на приладах відомих фірм.

Висновки

Отже, в роботі показано, що запропонований спосіб аналізу відповідає метрологічним параметрам арбітражних методів, дозволяє обирати оптимальну аналітичну лінію, ширину реєстрованої частини спектру поглинання та частини спектру для фонові корекції. Це дало змогу оперативно здійснювати

достовірний експрес-аналіз сплавів, послідовно, згідно з програмою приладу визначати всі основні складові компоненти сплаву з однієї наважки, оперативно контролювати якості в процесі плавки, скоротити час виконання аналізу науково-дослідних проб та проб невідомого складу. У процесі досліджень вибрано оптимальні хімічні та спектральні умови проведення оперативного контролю.

Методика рекомендована для експрес-контролю якості сплавів, що містять Ітрій по ходу плавки.

Література

1. Жерздев, С. В. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины авиационных ГТД. Обзор иностранной литературы за 1980-1985 гг. [Текст] / С. В. Жерздев, Ю. А. Тамарин ; НПО ВИАМ, 1990. – М., 1990. – 128 с.
2. Качанов, Е. Б. Пути повышения сопротивления усталости лопаток турбины из жаропрочных сплавов [Текст] / Е. Б. Качанов, Ю. А. Тамарин // Технология легких сплавов. – 2009. – № 2. – С. 25-31.
3. Каблов, Е. Н. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД [Текст] / Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян // Авиационные материалы и технологии : Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). – М. : Наука, 2012. – С. 60–70.

Таблиця 4

Порівняльні результати визначень легуючих елементів на спектрофотометрах ContraAA 300, Analys 200 і «Hitachi 180-80». (n=10, P=0,95)

Проба	Елемент	Визначено на спектрофотометрі, % мас		
		Contra AA 300	Analys 200	Hitachi 180-80
Сплав на основі нікелю	Cr	19,53±0,20	19,48±0,23	19,50±0,15
	Fe	0,15±0,01	0,16±0,02	0,15±0,02
	Al	12,30±0,20	12,34±0,22	12,35±0,03
	Y	0,36±0,03	0,35±0,02	0,37±0,02
	Ni	70,63±0,52	70,54±0,46	70,64±0,54

Таблиця 5

Порівняльні результати вимірювання вмісту елементів у сплаві на основі нікелю та сплавів (n=10, P=0,95)

Проба	Елемент	Способи вимірювання, % мас						
		Запропонований	Дрібні наважки, г		Штучні суміші	Персульфатно-срібний	Комплексонометричний	Фотоколориметричний
			0,25	0,50				
Сплав на основі нікелю	Cr	19,53±0,20	19,50±0,20	19,55±0,22	19,56±0,27	19,50±0,15	-	-
	Fe	0,15±0,01	0,15±0,01	0,16±0,02	0,15±0,01	-	-	0,16±0,01
	Al	12,30±0,20	12,30±0,20	12,27±0,15	12,34±0,22	-	12,30±0,21	-
	Y	0,36±0,01	0,36±0,02	0,35±0,01	0,34±0,02	-	-	0,35±0,01
	Ni	70,6±0,5	70,7±0,5	70,6±0,4	70,5±0,5	-	70,7±0,5	70,5±0,6

4. Цунцаева, Н. П. Спектрофотометрическое определение иттрия в сплавах, содержащих никель, алюминий, хром [Текст] / М. Н. Цунцаева, Т. И. Игнатова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71, № 4. – С. 12-14.

5. Волинський, А. Б. Сучасна атомно-абсорбційна спектроскопія; досягнення та перспективи розвитку [Текст] / А. Б. Волинський // Український хімічний журнал. – 2005. – № 9, 10. – С. 25-31.

6. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра [Текст] / А. А. Пупышев // Аналитика и контроль : научно-прикладной журнал по аналитической химии и аналитическому контролю. – УГТУ, 2008. – № 3-4, Т. 12, – С. 64-92.

7. Feasibility of peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry [Text] / U. Heitman, B. Welz, D. L. G. Borges, F. G. Lepri // Spectrochim. Acta. Part B. – 2007. – V. 62. – P. 1222-1230.

8. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов и неметаллов для метрологического обеспечения спектроскопических и электрохимических методов анализа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://chemtest.com.ua/gosudarstvennye_standartnye_obrazcy. – 14.03.2015.

9. Дворкин, В. И. Метрология и контроль качества количественного химического анализа [Текст] / В. И. Дворкин. – М. : Химия, 2001. – 263 с.

Поступила в редакцию 14.05.2015, рассмотрена на редколлегии 19.06.2015

Рецензент – д-р техн. наук, проф. каф. двигунобудування О. Я. Качан, Запорізький національний технічний університет, Запоріжжя.

DETERMINATION OF ALLOYING ELEMENTS IN THE SUPERALLOYS ON THE BASIS OF NICKEL BY ATOMIC-ABSORPTION METHOD

N. P. Sinyaeva

The technique of nuclear and absorbing definition of the alloying elements in the alloys on the basis of nickel is offered. Optimum conditions for carrying out the analysis, the modes of nuclear and absorbing measurement, optimum conditions of the transfer of test to solution for ensuring dispersion of an aerosol are chosen. It is established that the best solvent is mix of the concentrated HCl and HNO₃ acids in the ratio 9:1 with use of the spectrochemical buffer of the following structure of 10% of NH₄Cl and 2% of KCl (5:1). Application as a source of radiation of a xenon lamp, the double monochromator with Litrou's prism and Eshelye's lattice allow to increase sensitivity of measurements and to receive reliable results in the wide range of maintenance of the making alloys.

Key words: aircraft engines, superalloys, engine turbine blades, atomic absorption method, a xenon lamp, the double monochromator.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н. П. Синяева

Предложена методика атомно-абсорбционного определения легирующих элементов в сталях и сплавах на основе никеля. Выбраны оптимальные условия для проведения анализа, режимы атомно-абсорбционного измерения, оптимальные условия перевода пробы в раствор для обеспечения дисперсности аэрозоля. Установлено, что лучшим растворителем является смесь концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении (9:1) с применением спектрохимического буфера следующего состава 10% NH₄Cl и 2% KCl (5:1). Применение в качестве источника излучения ксеноновой лампы, двойного монохроматора с призмой Литроу и решеткой Эшелье позволяют повысить чувствительность измерений и получить надёжные результаты в широком диапазоне содержаний составляющих сплавов.

Ключевые слова: авиационные двигатели, лопатки турбин, жаропрочный сплав, атомный абсорбционный анализ, источник излучения сплошного спектра, двойной монохроматор.

Синяєва Ніна Петрівна – канд. хім. наук, доцент кафедри хімії Запорізького національного університету, Запоріжжя, Україна, e-mail: sinyaeva.1941@mail.ru.