

УДК 669.245

*Р.М. Дворецков<sup>1</sup>, А.В. Славин<sup>1</sup>, Ф.Н. Карачевцев<sup>1</sup>, Т.Н. Загвоздкина<sup>1</sup>*

## **СЛИЧЕНИЕ КОМПЛЕКТОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ВЖ172 И ВЖЛ21 С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА АЭС ИСП**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-120-132

*Рассмотрена процедура сличения комплектов государственных стандартных образцов (ГСО) никелевых сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для элементов Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn по комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 построены градуировочные характеристики. С помощью статистических критериев дана оценка возможности совместного использования комплектов при построении общих градуировочных характеристик для одновременного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr и примесей Fe, Mn в никелевых сплавах.*

**Ключевые слова:** жаропрочные никелевые сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма, стандартные образцы, сличение стандартных образцов, градуировка, химический анализ.

*R.M. Dvoretzskov<sup>1</sup>, A.V. Slavin<sup>1</sup>, F.N. Karachevtsev<sup>1</sup>, T.N. Zagvozdina<sup>1</sup>*

## **COMPARISONS OF THE NICKEL ALLOYS VZH172 AND VZHL21 REFERENCE MATERIALS KITS USING THE AES ICP METHOD**

*The procedure for comparing the kits of reference materials of nickel alloys VZh172 and VZhL21 is considered. Using the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for analytical lines of elements Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn, calibration characteristics were constructed using by two kits of reference materials VZh172 and VZhL21. According to statistical criteria an assessment is made of the possibility of joint use of the kits when constructing general calibration characteristics using the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for the simultaneous determination of elements Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn in nickel alloys.*

**Keywords:** heat-resistant nickel alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, reference materials, comparison of reference materials, calibration, chemical analysis.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

### **Введение**

Для обеспечения конкурентоспособности металлургической продукции производителям необходим высокоэффективный аналитический контроль химического состава сырья и готовой продукции, который проводят в аналитических лабораториях и испытательных центрах предприятий [1, 2]. Стандартные образцы (СО) состава имеют ключевое значение для получения достоверной информации о химическом составе выпускаемой продукции и полуфабрикатов в металлургии [3].

Наиболее сложной в технологическом плане является разработка СО жаропрочных никелевых сплавов, которые применяются в том числе для изготовления ответственных элементов конструкции авиационных газотурбинных двигателей [4–6]. При производстве данного класса материалов необходимо контролировать содержание до 15 легирующих и микролегирующих элементов (Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn и др.), а также примесей [7].

Для контроля химического состава сталей и сплавов выпускаются СО состава в виде комплектов, которые соответствуют конкретной марке сплава, или в виде единичных экземпляров, которые имеют усредненный элементный состав, близкий к определенному типу/группе сплавов. Комплекты, состоящие из монолитных экземпляров СО, используются для построения градуировочных характеристик рентгенофлуоресцентных (РФА) и искровых оптико-эмиссионных спектрометров (И ОЭС) при определении химического состава соответствующей марки сплава. В этом случае химический состав комплектов СО должен быть максимально приближен к составу анализируемого материала. Стандартные образцы, выпускаемые в виде единичных экземпляров, часто используются для оценивания систематической погрешности методик измерений и контроля правильности результатов анализа [8, 9].

В аналитических лабораториях и центрах часто имеются свои базы или банки СО, включающие большое количество различных типов и марок СО, консолидированных по специфике работы лабораторий. Для достижения высокой достоверности результатов необходимо применение в аналитической практике СО, имеющих согласованные метрологические характеристики [10]. Одним из способов оценки согласованности метрологических характеристик разных СО в этом случае является сличение СО. Потребители проводят сличение СО при замене одного типа другим (аналогичным) или при совместном использовании разных типов СО, а разработчики СО – при выпуске очередной партии СО утвержденного типа [11, 12].

За период с 2004 по 2020 г. во ФГУП «ВИАМ» разработаны более 25 типов комплектов монолитных СО для спектрального анализа жаропрочных никелевых сплавов марок ЖС32, ВЖ172, ВЖ175, ВЖЛ21, ВЖМ4, ВЖМ5, ВЖМ7, ВЖМ8, ВКНА-1В, ВКНА25, и др. [13, 14]. Среди этих образцов есть СО утвержденных типов следующих категорий: отраслевые стандартные образцы (ОСО), стандартные образцы предприятия (СОП) и комплекты государственных стандартных образцов (ГСО) (подробные сведения об этих комплектах можно найти в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений) [15].

Комплекты СО состава сплавов для спектрального анализа состоят, как правило, из 3–5 экземпляров монолитных однородных образцов разного химического состава. Каждый экземпляр представляет собой цилиндр диаметром 20–40 мм и высотой 20–40 мм, такая форма приемлема для современных рентгенофлуоресцентных и оптико-эмиссионных спектрометров.

Для обеспечения градуировки во всем диапазоне содержания элементов по техническим условиям (ТУ) на материал, состав комплектов спланирован таким образом, чтобы диапазон содержания элементов СО был шире, чем пределы, указанные в ТУ на сплав: для легирующих элементов отклонение 10–15 % от верхней и нижней границ; для примесей – от тысячных долей процента до значений на 50–100 % выше границы допустимого содержания.

Разработанные во ФГУП «ВИАМ» комплекты СО также можно использовать при анализе никелевых сплавов плазменными методами анализа – атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП) или масс-спектрометрией с ИСП. Для этого от монолитных образцов необходимо отобрать часть

металла в виде стружки, затем растворить металл, разбавить до нужной концентрации и использовать либо при построении градуировочной характеристики, либо для контроля правильности результатов анализа.

Метод АЭС ИСП позволяет проводить одновременное определение нескольких элементов основы сплава, легирующих элементов, примесей и микродобавок, а также обладает такими преимуществами, как широкий диапазон определяемых концентраций и низкие пределы обнаружения. При этом градуировочные графики, связывающие содержание определяемого элемента с аналитическим сигналом, обычно линейны в интервале до пяти порядков величины концентрации [16]. При использовании аналитических линий, свободных от спектральных наложений и матричного эффекта, влияние элементов друг на друга минимально [17], что позволяет использовать при анализе методом АЭС ИСП стандартные образцы, близкие по составу, но не идентичные анализируемым материалам, в отличие от методов РФА и ИОЭС.

В настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ банк СО включает СО никелевых сплавов отечественных (категория ГСО) и зарубежных производителей (категория *certified reference materials* – CRM). Для сопоставления метрологических характеристик СО никелевых сплавов, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, с близкими по составу СО отечественного и зарубежного производства проведено сличение аттестуемых значений СО с помощью метода АЭС ИСП.

Процедура сличения комплектов СО описана в РМГ 56–2002, а рекомендации по сличению СО, выпускаемых в виде единичных экземпляров, даны в МИ 3257–2009 [18, 19].

Данная работа посвящена сличению комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, между собой и с единичными экземплярами ГСО сплавов марок Н6г, Н8в, Н14в, Н15в (ЗАО «ИСО») и зарубежными CRM сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3, 28X 6253 (batch P), 219X 86182 (batch A) разных производителей.

Целью взаимного сличения двух комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 является оценка возможности их совместного использования при построении градуировочных характеристик для АЭС ИСП спектрометра Agilent 5100 при одновременном определении легирующих элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr и примесей Fe, Mn в никелевых сплавах.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20–22].

### Материалы и методы

Аттестованные значения и погрешности из паспортов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, использованных в работе, приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Количество СО – в каждом комплекте по 5 образцов, погрешности аттестованных значений в комплектах ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 одного порядка. Диапазоны большинства элементов в этих комплектах не перекрываются, как рекомендуется в РМГ 56–2002 при сличении СО, однако было необходимо провести сличение для всех элементов, поскольку в случае положительной оценки сличения данных комплектов, совместное их использование в методе АЭС ИСП позволит расширить диапазон градуировочных характеристик, что повысит точность определения элементов в никелевых сплавах похожего элементного состава.

Таблица 1

**Аттестованные значения массовой доли элементов из паспортов  
государственных стандартных образцов (ГСО) сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21**

Индекс ГСО	Содержание элементов, % (по массе)										
	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ta	Ti	W	Zr
ВЖ172-1	1,55	15,99	13,69	1,12	0,099	4,92	3,79	–	1,401	1,800	1,18
ВЖ172-2	2,27	14,28	17,01	0,365	0,090	3,94	4,69	–	0,481	1,451	0,32
ВЖ172-3	1,65	15,62	14,90	0,132	0,065	4,73	4,63	–	1,302	1,399	0,65
ВЖ172-4	1,88	15,24	15,53	0,109	0,229	4,51	4,22	–	1,054	1,561	0,48
ВЖ172-5	1,41	17,08	12,63	0,173	0,470	5,30	4,70	–	1,621	1,230	0,68
ВЖЛ21-1	6,00	9,19	9,42	0,299	0,1025	2,50	–	3,68	2,99	2,23	0,039
ВЖЛ21-2	4,38	8,48	8,92	0,110	0,0303	4,45	–	1,27	4,62	3,54	0,0215
ВЖЛ21-3	5,56	9,63	8,09	0,018	0,0012	3,75	–	2,56	3,37	2,94	0,052
ВЖЛ21-4	5,00	10,38	7,61	0,575	0,2620	4,96	–	3,00	3,96	1,54	0,115
ВЖЛ21-5	6,65	10,92	6,53	0,057	0,0090	3,17	–	2,00	2,12	4,66	0,0188

Таблица 2

**Абсолютные погрешности аттестованных значений массовой доли элементов  
из паспортов государственных стандартных образцов (ГСО) сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21**

Индекс ГСО	Содержание элементов, % (по массе)										
	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ta	Ti	W	Zr
ВЖ172-1	0,04	0,20	0,17	0,03	0,005	0,06	0,08	–	0,017	0,024	0,05
ВЖ172-2	0,06	0,18	0,23	0,009	0,006	0,05	0,09	–	0,008	0,023	0,02
ВЖ172-3	0,07	0,21	0,18	0,006	0,005	0,06	0,07	–	0,017	0,022	0,04
ВЖ172-4	0,07	0,18	0,19	0,008	0,010	0,05	0,07	–	0,015	0,021	0,03
ВЖ172-5	0,09	0,22	0,16	0,007	0,030	0,07	0,09	–	0,029	0,019	0,04
ВЖЛ21-1	0,17	0,20	0,20	0,012	0,0014	0,09	–	0,17	0,10	0,09	0,004
ВЖЛ21-2	0,14	0,16	0,23	0,009	0,0022	0,10	–	0,05	0,12	0,10	0,002
ВЖЛ21-3	0,21	0,23	0,18	0,003	0,0002	0,06	–	0,12	0,10	0,08	0,004
ВЖЛ21-4	0,13	0,14	0,13	0,021	0,0090	0,13	–	0,19	0,14	0,05	0,005
ВЖЛ21-5	0,18	0,26	0,14	0,003	0,0008	0,09	–	0,06	0,10	0,13	0,002

Для растворения проб никелевых сплавов использовали систему микроволновой пробоподготовки. Навески по 0,2 г растворяли в смеси 10 мл H<sub>2</sub>O + 3 мл HCl + 1 мл HNO<sub>3</sub> + 1 мл HF. Для хранения растворов применяли колбы из полипропилена объемом 100 мл. Общая концентрация анализируемых растворов составляла 2 г/л.

Измерения проводили на спектрометре Agilent 5100 с использованием следующих рабочих параметров прибора: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель, 0,7 л/мин. Применяли газ аргон марки ВЧ чистотой 99,998 % (объемн.). Продолжительность измерения аналитического сигнала составляла 15 с (5 реплик по 3 с). При выполнении работы использована методика анализа, представленная в работах [23–25].

### Результаты и обсуждение

В данной статье рассмотрен линейный вид градуировочных характеристик  $y = k \cdot x + b$ . В качестве значений независимой переменной  $x$  используются аттестованные значения ГСО, в качестве значений зависимой переменной  $y$  – значения интенсивности аналитических линий элементов, измеренные на АЭС ИСП спектрометре Agilent 5100.

Поскольку значения переменных  $x$  и  $y$  имеют погрешности, то для построения градуировочных характеристик использовали метод усреднения исходных данных и соответствующий алгоритм сличения комплектов СО, как показано в работе [26].

Использовали четное количество аттестованных значений СО, т. е. из расчетов исключали медианные аттестованные значения элементов в каждом комплекте. Оставшиеся значения пар переменных  $x$  и  $y$  упорядочивали по возрастанию, разбивали на две группы и усредняли. В табл. 3 приведены исходные данные для Zr.

Таблица 3

Исходные данные для построения градуировочных характеристик на аналитической линии Zr (длина волны 343,823 нм)

Индекс стандартного образца	Аттестованное значение ( $x$ ) концентрации Zr, % (по массе)	Интенсивность сигнала ( $y$ ), имп/с
ВЖ172-2	0,32	39 401
ВЖ172-4	0,48	60 771
ВЖ172-5	0,68	94 954
ВЖ172-1	1,18	134 367
ВЖЛ21-5	0,0188	2 474
ВЖЛ21-2	0,0215	2 603
ВЖЛ21-3	0,052	7 738
ВЖЛ21-4	0,115	14 632

По рассчитанным средним значениям  $x$  и  $y$  строили линейные градуировочные характеристики, из уравнений прямых определяли значения коэффициентов  $a$  и  $b$  (рис. 1).

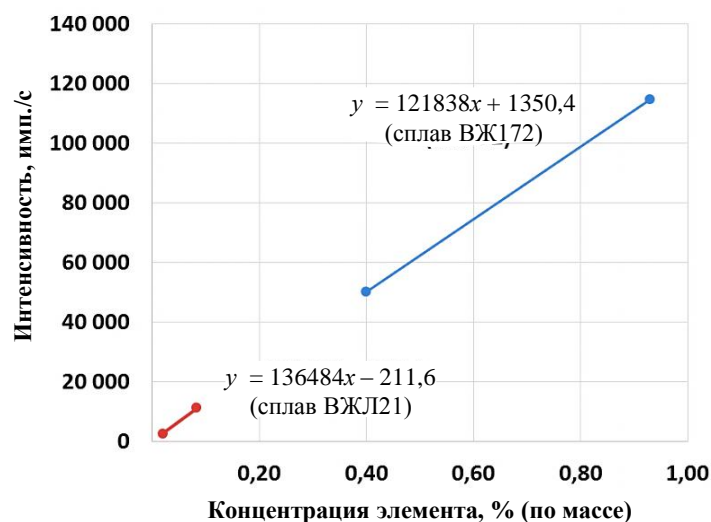


Рис. 1. Градуировочные характеристики, построенные для аналитической линии Zr (длина волны 343,823 нм) по усредненным исходным данным, для комплектов государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

Сличение комплектов СО осуществляли при сравнении коэффициентов градуировочных характеристик  $a$  и  $b$  по статистическим критериям – проверяли две гипотезы ( $H$ ) о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик, полученных с использованием разных комплектов:

$$H_a: a_{ВЖ172} = a_{ВЖ121},$$

$$H_b: b_{ВЖ172} = b_{ВЖ121}.$$

Стандартное квадратическое отклонение (СКО –  $S$ ) средних значений по группам оценивали по СКО исходных данных – например, СКО для  $\bar{y}$  оценивали по формуле

$$\bar{S}_y = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n S_{y_i}^2}.$$

где  $n$  – количество измерений.

Средние квадратические отклонения для коэффициентов  $a$  и  $b$  оценивали соответственно по формулам

$$S_b = \frac{1}{\bar{x}_2 - \bar{x}_1} \cdot \sqrt{\bar{S}_{y_1}^2 + \bar{S}_{y_2}^2 + S_b^2 b^2 \cdot (\bar{S}_{x_1}^2 + \bar{S}_{x_2}^2)},$$

$$S_a = \sqrt{S_{y_1}^2 + \bar{x}_1^2 \cdot S_b^2 + b^2 \cdot S_{x_1}^2}.$$

В табл. 4 на примере Zr представлен порядок расчета коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $S_a$ ,  $S_b$ .

Таблица 4

**Рассчитанные коэффициенты и среднее квадратическое отклонение для аналитической линии Zr (длина волны 343,823 нм)**

Условный номер группы	Индекс стандартного образца	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$S_{\bar{x}}$	$S_{\bar{y}}$	$b$	$a$	$S_b$	$S_a$
1	ВЖ172 (2, 4)	0,400	50086	0,0566	7555	121838	1350,4	52106	23216
2	ВЖ172 (5, 1)	0,930	114660	0,1768	13935				
1	ВЖ121 (5, 2)	0,020	2539	0,0010	46	136484	-211,6	61546	1248
2	ВЖ121 (3, 4)	0,084	11185	0,0223	2437				

Для проверки гипотез  $H$  необходимо показать незначимость разности коэффициентов  $|a_{ВЖ172} - a_{ВЖ121}|$  и  $|b_{ВЖ172} - b_{ВЖ121}|$ . Для этого используется критерий Стьюдента с критическим значением  $\hat{t}$ , рассчитанным по формуле [27]

$$\hat{t} = \frac{|b_{ВЖ172} - b_{ВЖ121}|}{\sqrt{S_{b_{ВЖ172}}^2 + S_{b_{ВЖ121}}^2}},$$

который сравнивают с квантилем распределения Стьюдента  $t_{0,95}(v_{eff})$  с количеством эффективных степеней свободы  $v_{eff}$ , рассчитанным как

$$v_{eff} = \frac{(S_{b_{ВЖ172}}^2 - S_{b_{ВЖЛ21}}^2)^2}{\frac{S_{b_{ВЖ172}}^4}{n-1} + \frac{S_{b_{ВЖЛ21}}^4}{l-1}},$$

где  $n = l = 4$ .

Гипотезу  $H$  принимали, если выполнялось неравенство

$$\hat{t} \leq t_{0,95}(v_{eff}).$$

Результаты проверки гипотез относительно коэффициентов градуировочных характеристик для Zr представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты проверки гипотез равенства коэффициентов для градуировочных характеристик Zr

Гипотеза	$v_{eff}$	$t_{0,95}(v_{eff})$	Сравнение с $\hat{t}$
$H_b$	2	4,303	>0,088
$H_a$	1	12,706	>0,180

По результатам проверки принимаются обе гипотезы о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик для Zr, полученных с использованием комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21. Следовательно, можно сделать вывод о возможности совместного использования комплектов для градуировки АЭС ИСП спектрометра Agilent 5100 на аналитической линии Zr с длиной волны 343,823 нм (рис. 2).

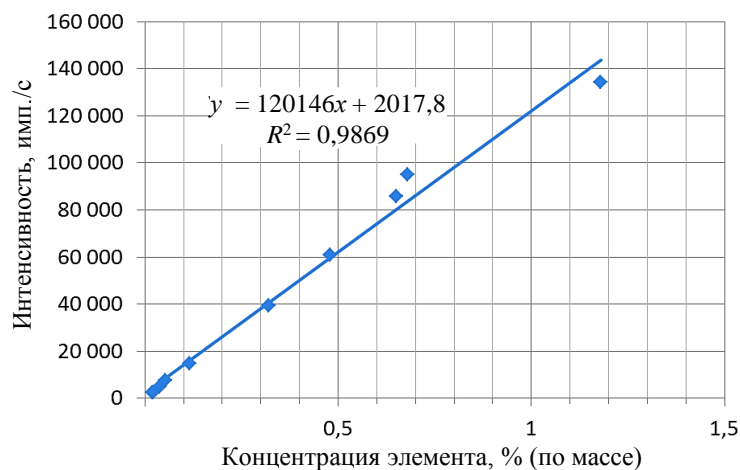


Рис. 2. Общая градуировочная характеристика, построенная для аналитической линии Zr (длина волны 343,823 нм) по двум комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

Используя аттестованные значения и измеренные интенсивности аналитических линий элементов (табл. 6), методом усреднения исходных данных построены градуировочные характеристики для всех элементов и проведены проверки гипотез о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик, построенных по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 (рис. 3).

Таблица 6

## Измеренные по комплектам государственных стандартных образцов (ГСО) сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 интенсивности аналитических линий элементов

Индекс ГСО	Интенсивности сигналов, имп./с, для аналитических линий элементов (длина волны в нм)							
	Al (257,509)	Co (235,341)	Cr (298,919)	Fe (273,955)	Mn (293,305)	Mo (284,215)	Ti (522,654)	W (207,912)
ВЖ172-1	6654	58936	80304	32155	3043	15920	31278	5271
ВЖ172-2	9841	50931	97963	10801	2422	12521	10355	4346
ВЖ172-3	7334	57132	87196	3905	1825	15143	29295	4038
ВЖ172-4	8022	56186	91985	3572	7060	14574	23777	4519
ВЖ172-5	6022	61095	72859	5327	14248	17383	34784	3392
ВЖЛ21-1	26379	33133	56497	8612	3019	7996	65344	6364
ВЖЛ21-2	19028	30445	52618	3442	825	14209	101314	9776
ВЖЛ21-3	26567	38397	52326	878	12	13147	84629	9039
ВЖЛ21-4	23673	40840	48227	17899	8479	17192	96433	4714
ВЖЛ21-5	31312	42830	41494	2062	261	10840	51341	14026

По результатам проверки гипотезы о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик приняты для всех элементов. Следовательно, можно сделать вывод о возможности совместного использования комплектов для градуировки АЭС ИСП спектрометра Agilent 5100 на исследованных аналитических линиях. Построены общие градуировочные характеристики по двум комплектам ГСО для всех элементов (рис. 4).

Сличение комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 со стандартными ГСО никелевых сплавов марок Н6г, Н8в, Н14в и Н15в (ЗАО «ИСО») и с зарубежными CRM сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3, 28X 6253 (batch P) и 219X 86182 (batch A) проводили упрощенным способом. По построенным общим градуировочным характеристикам по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 определены массовые доли элементов в СО сплавов марок Н6г, Н8в, Н14в, Н15в и CRM сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3, 28X 6253 (batch P) и 219X 86182 (batch A). По полученным с помощью метода АЭС ИСП значениям массовых долей элементов рассчитывали  $t$ -критерий по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - A|}{S_x} \cdot \sqrt{n},$$

где  $A$  – аттестованное значение СО,

и сравнивали с табличным значением коэффициента Стьюдента  $t_{\text{табл}} = 3,18$  (для четырех параллельных измерений  $f = n - 1 = 3$  с вероятностью  $P = 0,95$ ) [28]. Результаты сличения в этом случае признавались удовлетворительными при выполнении условия  $t < t_{\text{табл}}$  (табл. 7).

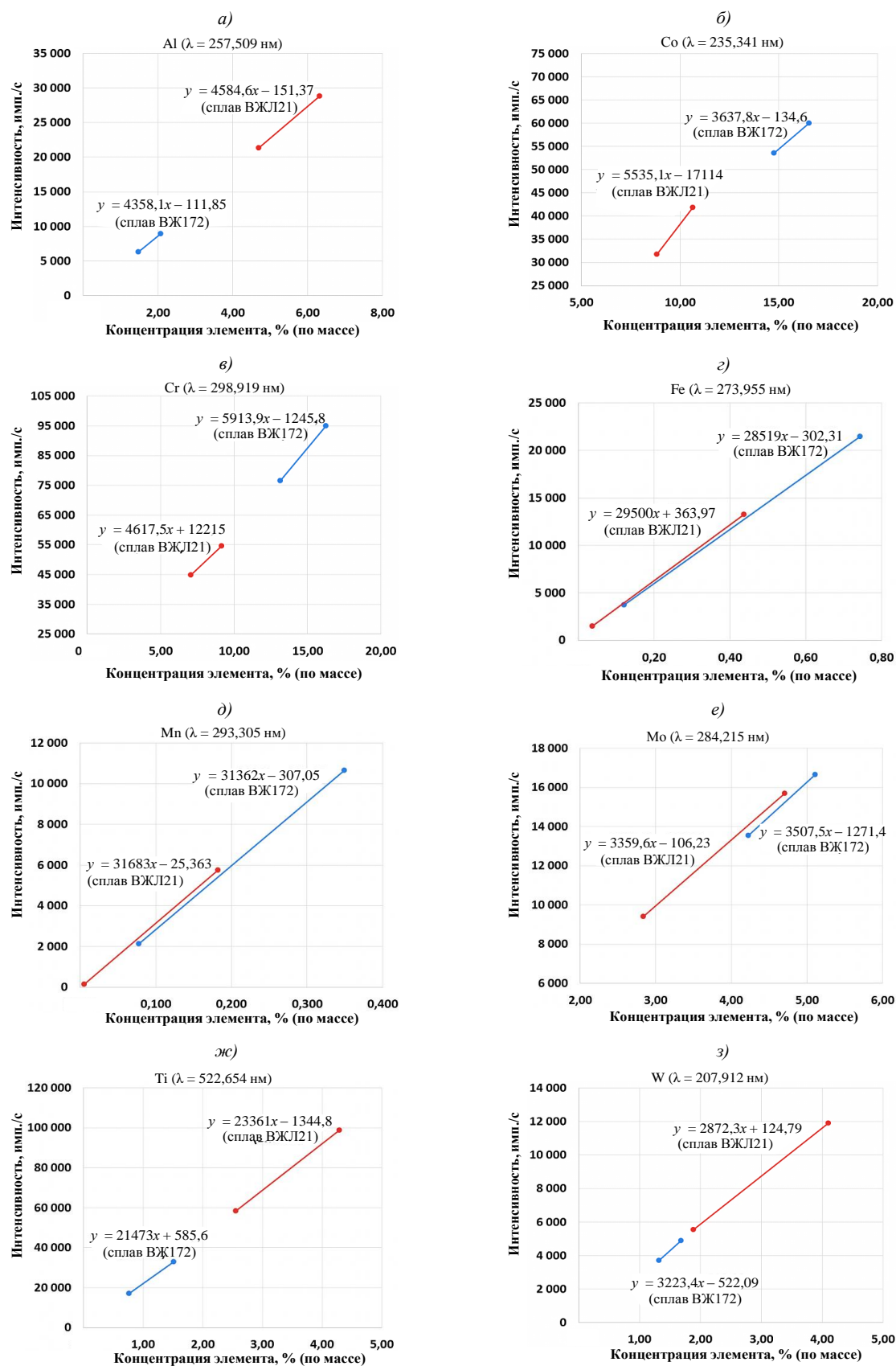


Рис. 3. Градуировочные характеристики, построенные для аналитических линий Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti, W ( $\lambda$  – длина волны) по усредненным исходным данным, для комплектов государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

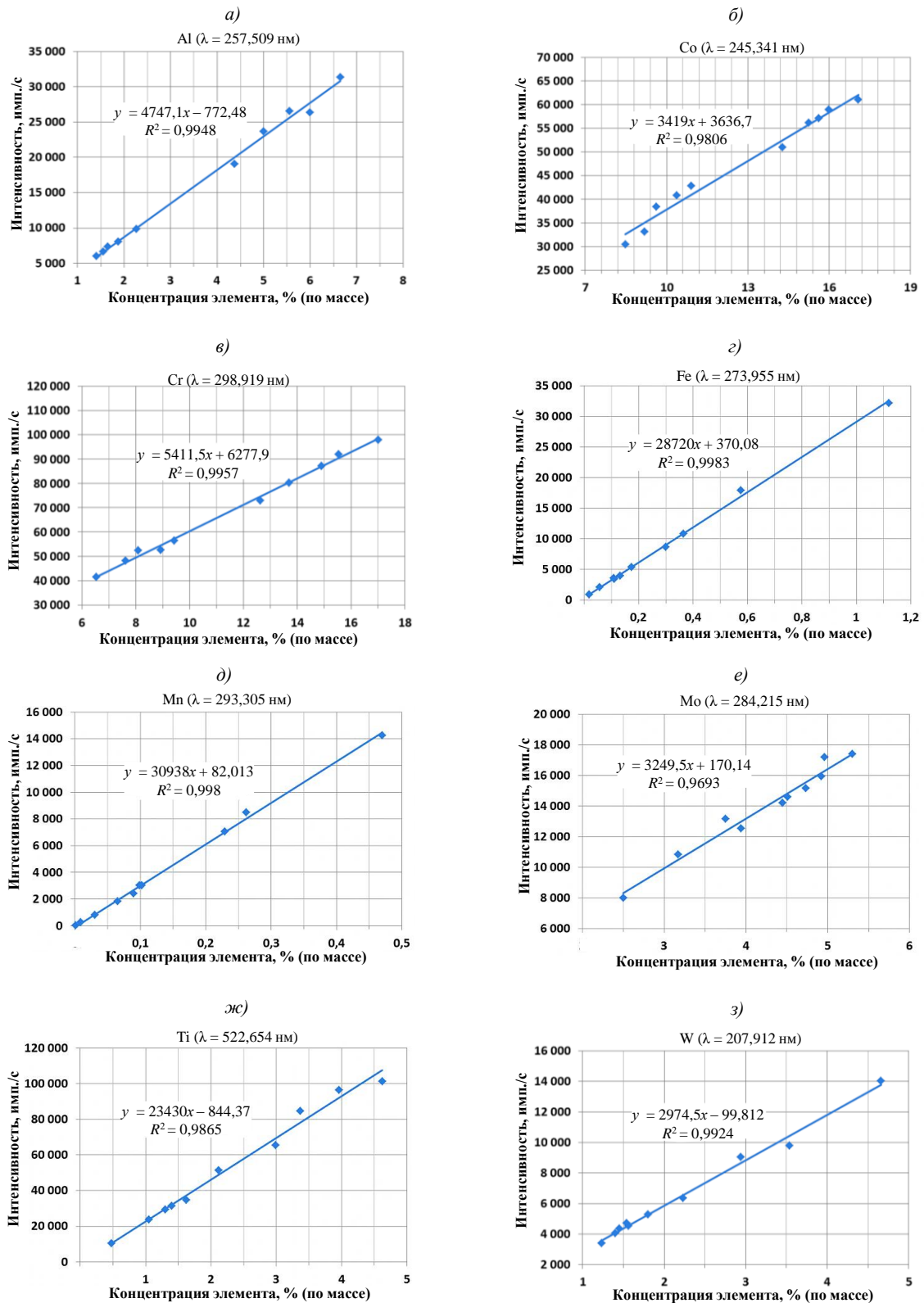


Рис. 4. Общие градуировочные характеристики, построенные для аналитических линий Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti, W ( $\lambda$  – длина волны) по двум комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

Средние результаты определения массовых долей элементов ( $\bar{x}$ ), полученные с помощью метода АЭС ИСП, стандартное квадратическое отклонение ( $S_{\bar{x}}$ ), аттестованные значения ( $A$ ) стандартных образцов (СО), рассчитанный критерий  $t$  (зеленым цветом выделены значения меньше  $t_{\text{табл}}$ , желтым – больше)

Марка СО и характеристики	Массовая доля элементов, %											
	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ta	Ti	W	Zr	
Н6Г	$\bar{x}$	0,82	–	20,06	0,17	–	–	–	–	2,67	–	–
	$S_{\bar{x}}$	0,01	–	0,19	0,01	–	–	–	–	0,05	–	–
	$A$	0,82	–	20,02	0,18	–	–	–	–	2,66	–	–
	$t$	0,62	–	0,37	2,98	–	–	–	–	0,24	–	–
Н8В	$\bar{x}$	–	–	14,24	0,60	0,0088	4,23	–	–	2,17	5,91	–
	$S_{\bar{x}}$	–	–	0,24	0,01	0,0007	0,09	–	–	0,05	0,09	–
	$A$	–	–	14,06	0,61	0,0100	4,30	–	–	2,18	6,05	–
	$t$	–	–	1,55	2,54	3,17	1,66	–	–	0,38	3,10	–
Н14В	$\bar{x}$	0,167	–	23,62	2,02	0,360	1,24	–	–	0,39	13,02	–
	$S_{\bar{x}}$	0,018	–	0,52	0,06	0,017	0,07	–	–	0,03	0,30	–
	$A$	0,164	–	24,35	2,16	0,385	1,32	–	–	0,40	13,47	–
	$t$	0,28	–	2,84	5,28	2,94	2,16	–	–	0,68	2,99	–
Н15В	$\bar{x}$	4,01	15,38	10,29	0,52	0,048	5,57	–	–	2,58	5,55	–
	$S_{\bar{x}}$	0,020	0,289	0,190	0,005	0,001	0,076	–	–	0,046	0,06	–
	$A$	4,02	15,04	10	0,52	0,047	5,53	–	–	2,56	5,5	–
	$t$	0,57	2,32	3,04	1,97	2,08	1,17	–	–	1,07	1,62	–
IMZ-187	$\bar{x}$	4,85	9,68	8,75	0,055	0,0022	1,78	0,0020	3,76	2,38	6,94	0,028
	$S_{\bar{x}}$	0,035	0,217	0,123	0,005	0,0009	0,073	0,001	0,032	0,042	0,025	0,0015
	$A$	4,9	9,7	8,78	0,053	0,0005	1,82	0,004	3,79	2,31	6,93	0,029
	$t$	2,76	0,17	0,42	0,63	3,94	1,03	4,76	1,79	3,09	1,05	1,97
24X WASP3	$\bar{x}$	1,51	13,77	19,40	1,178	0,63	3,77	0,15	–	3,80	0,12	0,14
	$S_{\bar{x}}$	0,024	0,430	0,231	0,025	0,014	0,276	0,007	–	0,064	0,009	0,004
	$A$	1,54	13,77	19,76	1,197	0,65	3,98	0,149	–	3,904	0,111	0,146
	$t$	2,83	0,01	3,15	1,50	3,06	1,54	1,15	–	3,17	2,66	2,85
28X 6253	$\bar{x}$	0,24	0,39	22,29	5,35	0,68	8,05	4,31	0,229	0,38	–	–
	$S_{\bar{x}}$	0,053	0,071	0,354	0,138	0,011	0,231	0,056	0,017	0,066	–	–
	$A$	0,21	0,417	21,66	5,23	0,677	7,69	4,202	0,057	0,36	–	–
	$t$	1,13	0,70	3,09	1,76	1,30	3,09	3,77	19,93	0,59	–	–
219X	$\bar{x}$	–	0,043	16,00	7,64	7,94	0,07	2,24	0,242	0,41	–	–
	$S_{\bar{x}}$	–	0,003	0,456	0,237	0,257	0,006	0,057	0,010	0,018	–	–
	$A$	–	0,047	15,88	7,88	7,68	0,078	2,17	0,031	0,412	–	–
	$t$	–	3,16	0,65	2,52	2,48	1,86	2,86	51,31	0,06	–	–

Из данных табл. 7 следует, что полученные с помощью метода АЭС ИСП средние значения массовых долей элементов в СО и аттестованные значения элементов в СО в большинстве случаев не имеют значимых расхождений, следовательно, результаты сличения можно признать удовлетворительными. Отдельные случаи расхождения объясняются тем, что значения массовой доли примесей Mn и Nb в сплаве IMZ-187 и Ta в сплавах 28X6253 и 219X выходят далеко за пределы построенной градуировочной зависимости, разница в уровнях содержания элементов составляет более одного порядка. При этом благодаря широкому линейному диапазону метода АЭС ИСП удовлетворительные результаты получены для остальных значений массовых долей легирующих элементов, выходящих за пределы построенных градуировочных зависимостей, но того же порядка, что и содержания элементов в комплектах ГСО.

### Заключения

Проведено сличение между собой двух комплектов разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21. С помощью статистических критериев проведена оценка возможности их совместного использования при построении градуировочных характеристик для АЭС ИСП спектрометра Agilent 5100 для одновременного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr и примесей Fe, Mn в никелевых сплавах.

Построены общие градуировочные характеристики для аналитических линий Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti, W по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21.

Проведено сличение комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 с единичными экземплярами ГСО сплавов марок Н6г, Н8в, Н14в, Н15в и зарубежными стандартными образцами категории CRM сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3, 28X 6253 (batch P), 219X 86182 (batch A) для элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn.

Показано, что комбинирование комплектов СО никелевых сплавов, имеющих согласованные метрологические характеристики, расширяет возможности одновременного определения элементов в никелевых сплавах методом АЭС ИСП, так как позволяет проводить градуировку АЭС ИСП спектрометра в широком интервале концентраций и для большего числа элементов, чем в случае с комплектом одной марки СО.

### Библиографический список

1. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 5–12.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
4. 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 (143). С. 40–46.
5. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
6. Косьмин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Жаро- и коррозионностойкое покрытие для рабочих лопаток турбины из перспективного жаропрочного сплава ВЖЛ21 // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1 (46). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.
7. Гундобин В.И., Титов В.И., Орлов Г.В., Пчелкин А.И. Разработка монолитных стандартных образцов состава литейных жаропрочных никелевых сплавов системы Ni–Cr–Al–Co–Mo–Nb–W–Ti–V для спектрального анализа // Литейщик России. 2014. № 7. С. 21–24.
8. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.
9. Черникова И.И., Кострикина Т.В., Тюмнева К.В., Ермолаева Т.Н. Применение стандартных образцов доменных, сталеплавильных, конверторных шлаков и сварочных плавящихся флюсов при разработке методики анализа шлакообразующих смесей методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2017. № 3–4. С. 29–40. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40.
10. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Способы сличения стандартных образцов состава веществ и материалов // Стандартные образцы. 2006. № 1 (3). С. 36–44.
11. Степановских В.В., Гузев Л.И. Сличение отечественных и зарубежных стандартных образцов на приборе SA-2000 // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 3. С. 293–297.

12. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Макаров А.А., Джаваев Б.Г., Кудрявцев В.Н. Сличение стандартных образцов изотопного состава урана производства NBL (США) И УЭХК // Стандартные образцы. 2007. № 2. С. 39–48.
13. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пчелкин А.И. Стандартные образцы состава жаропрочных никелевых сплавов системы Ni–Al–Co–Mo–Nb–Ta–Cr–W–Re для спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 2. С. 71–74.
14. Орлов Г.В., Титов В.И. Рентгенофлуоресцентный и оптико-эмиссионный методы анализа авиационных сплавов // Metallurgy машиностроения. 2018. № 3. С. 31–33.
15. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка и применение стандартных образцов перспективных сплавов авиационного назначения // Труды ВИАМ. 2016. № 10 (46). Ст. 08. URL: <http://www.viamworks.ru> (дата обращения: 14.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-8-8.
16. Карпов Ю.А., Гимельфарб Ф.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. 400 с.
17. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
18. РМГ 56–2002. ГСИ. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
19. МИ 3257–2009. ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Методика взаимного сличения. Екатеринбург: УНИИМ, 2009. 36 с.
20. 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.
21. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
22. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-инф. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
23. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Разработка комплекса методик измерений химического состава сплавов на никелевой основе // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 09. URL: <http://www.viamworks.ru> (дата обращения: 15.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.
24. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Дворецков Р.М., Зябликова И.Н. Применение модельных растворов при разработке и реализации методик АЭС-ИСП // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 2. С. 10–15.
25. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497.
26. Осинцева Е.В. Сличения стандартных образцов: планирование эксперимента и обработка результатов измерений // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 3–14. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14.
27. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
28. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 47 с.