

УДК 543.51; 669.1

*А.В. Алексеев<sup>1</sup>, Г.В. Орлов<sup>1</sup>, П.С. Петров<sup>1</sup>***АНАЛИЗ КАТОДОВ НА КОБАЛЬТОВОЙ И НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВАХ  
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-103-111

*Проведено определение Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катодах марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Выполнена коррекция градуировочных зависимостей с учетом наложений сигналов от мешающих элементов на аналитический сигнал и изменений интенсивности, вызываемых межэлементными влияниями в матрице. Проведен безэталоный анализ способом фундаментальных параметров. Правильность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.*

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, никелевые сплавы, катоды, анализ никеля, анализ кобальта.

*A. V. Alekseev<sup>1</sup>, G. V. Orlov<sup>1</sup>, P. S. Petrov<sup>1</sup>***ANALYSIS OF COBALT AND NICKEL BASES CATHODES  
BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY**

*In this work, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si and Y were determined in SDP-6 cathodes based on cobalt and SDP-1 and AZh8 nickel-based cathodes by x-ray fluorescence spectroscopy. The calibration dependences are corrected taking into account the superposition of signals from interfering elements on the analytical signal and changes in intensity caused by inter-element influences in the matrix. A standard-free analysis was carried out using the method of fundamental parameters. The correctness of the results obtained was confirmed by a comparative analysis by atomic emission spectroscopy and high-resolution mass spectrometry with a glow discharge.*

**Keywords:** x-ray fluorescence spectroscopy, x-ray fluorescence analysis, nickel alloys, cathodes, nickel analysis, cobalt analysis.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

При производстве современных газотурбинных двигателей и установок активно применяются никелевые сплавы, обладающие повышенными характеристиками жаропрочности и термостойкости [1, 2]. Однако во время эксплуатации изделия из данных сплавов подвергаются газовой коррозии и газообразивному износу, что может привести к их разрушению. Для предотвращения коррозионных процессов, а также для придания дополнительной жаростойкости и теплозащиты на поверхность изделий из никелевых сплавов наносят покрытия из сплавов систем Me–Cr–Al–Y ( где Me: Ni или Ni–Co), при этом используют ионно-плазменную технологию, в которой защитный материал покрытия используется как катод. В процессе нанесения покрытия материал катода испаряется, для чего применяется сильноточный дуговой разряд, в результате действия которого генерируется плазма и осаждается на поверхности защищаемого образца [3–6].

Для получения качественного материала катодов необходимо проводить контроль их химического состава как в ходе плавки материала, так и в готовой продукции, желательно использовать при этом один метод [6]. В данной работе необходимо было провести определение Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в образцах катодов марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе.

Методом спектрофотометрии возможно определить медь в кобальте и никеле в широком диапазоне концентраций – от 0,0002 до 2,0 % (по массе). Навеску пробы растворяют в азотной кислоте, упаривают, добавляют диэтилдитиокарбамат свинца, который образует с медью комплексное соединение, имеющее светопоглощение при длине волны 436 нм [7]. Кремний в кобальте и никеле также можно определять методом спектрофотометрии при содержании от 0,0003 до 0,05 % (по массе). После растворения пробы в азотной кислоте проводят экстракцию бутиловым спиртом, затем добавляют аммоний молибденовокислый и двуххлористое олово, в результате чего образуется кремнемолибденовое комплексное соединение. Светопоглощение измеряют при длине волны 610 или 810 нм [8]. Данные методики характеризуются чрезвычайно большой трудоемкостью и длительностью, а также возможностью определять одновременно только один элемент.

Определение железа в кобальте и никеле при содержании от 0,001 до 1,0 % (по массе) возможно выполнять методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Анализируемый образец растворяют в азотной кислоте, раствор разбавляют и распыляют в пламени ацетилен-воздух, измеряя абсорбцию при длине волны 248,3 или 248,8 нм [9]. Методом ААС также определяют никель в кобальте при концентрации от 0,001 до 0,6 % (по массе), растворяя пробу в азотной кислоте и проводя абсорбцию в пламени ацетилен-воздух при длине волны 232,0 или 231,1 нм [10]. Метод ААС позволяет выполнять анализ, минуя стадии длительной пробоподготовки, однако данным методом можно определять одновременно только один элемент.

Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) возможно одновременно определять несколько элементов. В методике [11] выполнено определение содержания десяти элементов (Al, Fe, Cd, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, P, Zn) в кобальте. Метод основан на возбуждении спектра индуктивно связанной плазмой с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотоэлектрическим способом. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий элементов от их массовых долей в пробе. Пробу предварительно растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Основными недостатками данного метода является необходимость проведения длительной и трудоемкой пробоподготовки, а также наличие большого количества спектральных интерференций (наложений). В данном стандарте [11] также описано определение 18 элементов (Al, Bi, Fe, Cd, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, As, Ni, Sn, Pb, Se, Sb, P, Cr, Zn) методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. Метод измерения основан на возбуждении спектра в дуге постоянного тока с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотографическим или фотоэлектрическим способом. Главным недостатком данного метода является необходимость перевода пробы в оксидную форму.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет одновременно определять большое число элементов в широких диапазонах концентраций. Данный метод основан на измерении спектров испускаемого анализируемым веществом характеристического рентгеновского излучения, возникающего вследствие электронных переходов между внутренними электронными уровнями атома, из-за чего количество линий в спектре, и, как следствие, возможных спектральных наложений значительно меньше,

чем в методе ИСП-АЭС [12]. Однако основным недостатком метода РФА остается матричный эффект – влияние на интенсивность характеристического рентгеновского излучения одного элемента присутствия других элементов [13]. Поэтому чаще всего методом РФА проводят анализ с использованием стандартных образцов (СО) состава анализируемого материала с последующей коррекцией полученных градуировочных зависимостей, а при отсутствии СО применяют способ фундаментальных параметров [14], методика которого включена в программное обеспечение всех современных рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование возможности определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в образцах катодов марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии путем получения градуировочных зависимостей с их последующей коррекцией, а также с использованием способа фундаментальных параметров.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая эвтектические и естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Материалы и методы

В данной работе использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр марки S8 TIGER (фирма BRUKER AXS, Германия). Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1).

Таблица 1

Параметры настройки прибора

Параметр прибора	Значение параметра
Напряжение высоковольтного генератора, кВ	Легкие элементы (<26 (Fe)): 30 Тяжелые элементы (>26 (Fe)): 60
Ток высоковольтного генератора, мА	Легкие элементы (<26 (Fe)): 80 Тяжелые элементы (>26 (Fe)): 40
Мощность высоковольтного генератора, кВт	4,0
Материал анода рентгеновской трубки	Rh
Кристаллы-анализаторы	LiF 200, LiF 220, XS-Ge-C, PET, XS-CEM, XS-55, XS-B
Коллиматоры, градус	0,23; 0,46; 2,0; 0,12
Коллиматорные маски, мм	34, 28, 18, 5
Детекторы	Проточный пропорциональный счетчик Сцинтилляционный счетчик
Число реплик для образца	10
Экспозиция, с	200

Для работы проточного пропорционального счетчика использовали газовую смесь аргона с 10 % (объемн.) метана. При диспергировании эмиссионного рентгеновского излучения применяли схему Йоганссона.

Для обработки образцов перед анализом использовали отрезной станок Labotom-5 с отрезными кругами диаметром 250 мм и толщиной 1,5 мм типа 60A25. При подготовке поверхности проб применяли плоскошлифовальный станок Herzog HT-350 с абразивными дисками на бумажной основе зернистостью 40 и 80 ед.

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации использовали метод внешних стандартов, которые были аттестованы двумя другими методами.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра SpectraPLUS.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки).

Для сравнительных испытаний и аттестации стандартных образцов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Varian 730ES (анализ выполняли из раствора) и масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде Element GD (анализ выполняли с помощью твердого образца).

Исследовали образцы катодов на кобальтовой основе марки СДП-6 (СДП-6-1, СДП-6-2, СДП-6-3, СДП-6-4, СДП-6-5, СДП-6-6) и припои марок СДП-1 (СДП-1-1, СДП-1-2, СДП-1-3, СДП-1-4, СДП-1-5, СДП-1-6) и АЖ8 (АЖ8-1, АЖ8-2, АЖ8-3, АЖ8-4, АЖ8-5, АЖ8-6) на основе никеля.

### **Результаты и обсуждение**

На начальном этапе работы для выбора аналитических линий и проведения качественного анализа получали обзорные рентгенофлуоресцентные спектры образцов катодов марок СДП-6, СДП-1 и АЖ8. В табл. 2 приведены оптимальные аналитические условия для анализа катодов на кобальтовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Для всех элементов выбрали аналитические линии, не имеющие наложений с линиями других элементов.

*Таблица 2*

**Аналитические условия анализа катодов на кобальтовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Элемент	Аналитическая линия	Положение максимума пика 2 $\theta$ , градус	Режимы работы рентгеновской трубки		Угол раскрытия коллиматора, градус	Тип кристалла-анализатора	Тип счетчика
			напряжение, кВ	ток, мА			
Al	$K_{\alpha}$	58,537	30	135	0,46	PET	Пропорциональный
Cr	$K_{\alpha}$	24,628	60	29	0,23	LiF200	Сцинтилляционный
Cu	$K_{\alpha}$	80,927	60	67	0,23	LiF200	Сцинтилляционный
Fe	$K_{\alpha}$	35,250	60	67	0,46	LiF200	Сцинтилляционный
Ni	$K_{\beta}$	76,809	60	67	0,23	LiF200	Сцинтилляционный
Si	$K_{\alpha}$	12,495	30	135	0,46	PET	Пропорциональный
Y	$K_{\alpha}$	101,395	60	56	0,23	LiF220	Сцинтилляционный

В табл. 3 приведены оптимальные аналитические условия для анализа катодов на никелевой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с учетом возможных спектральных интерференций (наложений) аналитических линий друг на друга.

Таким образом, подобраны условия и параметры настроек прибора для анализа катодов марок СДП-6, СДП-1 и АЖ8 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Таблица 3

**Аналитические условия анализа катодов на никелевой основе  
методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Элемент	Аналитическая линия	Положение максимума пика $2\theta$ , градус	Режимы работы рентгеновской трубки		Угол раскрытия коллиматора, градус	Тип кристалла-анализатора	Тип счетчика
			напряжение, кВ	ток, мА			
Al	$K_{\alpha}$	58,537	55	110	0,58	PET	Пропорциональный
Cr	$K_{\beta}$	49,294	65	85	0,28	LiF200	Сцинтилляционный
Cu	$K_{\alpha}$	80,927	70	95	0,54	LiF200	Сцинтилляционный
Fe	$K_{\alpha}$	35,250	25	40	0,32	LiF200	Сцинтилляционный
W	$K_{\beta}$	76,809	30	55	0,18	LiF200	Сцинтилляционный
Si	$K_{\alpha}$	12,495	30	50	0,45	PET	Пропорциональный
Y	$K_{\alpha}$	101,395	85	69	0,23	LiF220	Сцинтилляционный
Ta	$K_{\alpha}$	68,294	70	25	0,27	LiF220	Сцинтилляционный
Hf	$K_{\alpha}$	52,328	80	44	0,31	PET	Пропорциональный

*Построение градуировочных зависимостей*

На следующем этапе работы после анализа пяти образцов катодов марки СДП-6 (СДП-6-1, СДП-6-2, СДП-6-3, СДП-6-4, СДП-6-5) методом РФА построили градуировочные зависимости для всех искомым элементов. Содержание элементов в данных образцах предварительно устанавливали методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрией высокого разрешения с тлеющим разрядом. В табл. 4 представлены параметры найденных зависимостей в виде линейных функций, имеющих общее уравнение:  $C = a + b \cdot I$ , где  $C$  – концентрация элемента в образце;  $I$  – интенсивность рентгеновской флуоресценции (аналитической линии);  $a$  и  $b$  – коэффициенты линейной регрессии. Рассчитывали также коэффициенты корреляции  $r$ , характеризующие близость полученных экспериментальных точек к рассчитанной прямой (для идеального варианта  $r = 1$ ) и дисперсию регрессионной функции  $s^2$  [15].

Таблица 4

**Параметры градуировочных зависимостей концентрации элементов  
от интенсивности рентгеновской флуоресценции для катодов марки СДП-6**

Элемент	$a$	$b$	$r$	$s^2$
Al	2,57	0,0023	0,62	5,9
Cr	8,35	0,0074	0,58	3,4
Cu	10,08	0,0088	0,52	11,1
Fe	21,08	0,00098	0,85	8,3
Ni	15,32	0,0056	0,66	9,2
Si	30,51	0,0081	0,50	12,5
Y	25,93	0,0032	0,70	14,9

Полученные значения коэффициентов корреляции и дисперсии свидетельствуют о нелинейном характере рассчитанных градуировочных зависимостей из-за сильного межэлементного (матричного) влияния и невозможности их использования при количественном элементном анализе. Таким образом, при расчете концентрации каждого

элемента необходимо учитывать не только интенсивность аналитической линии данного элемента, но и интенсивности линий других (мешающих) элементов. В большинстве случаев для решения данной проблемы используют уравнения множественной регрессии имеющие общий вид

$$C_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j + \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^n a_{ji} I_i I_j + \sum_{j=1}^n a_{ji} I_j^2,$$

где  $C_A$  – концентрация определяемого элемента;  $a_{0A}$ ,  $a_j$ ,  $a_{ji}$  – корректирующие коэффициенты;  $I_i$ ,  $I_j$  – интенсивность рентгеновской флуоресценции определяемого элемента, а также всех мешающих элементов соответственно.

Корректирующие коэффициенты подобрали с использованием программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра с учетом интенсивностей линий всех элементов [15]. Получены следующие уравнения множественной регрессии:

$$\begin{aligned} C_{Al} &= -2,68 + 4,28 \cdot I_{Al} + 6,8 \cdot 10^{-4} I_{Al}^2 + 8,3 \cdot 10^{-1} I_{Co} + 1,8 \cdot 10^{-4} I_{Al} I_{Co} + 2,1 \cdot 10^{-4} I_{Co}^2; \\ C_{Cr} &= 5,83 + 10,43 \cdot I_{Cr} - 7,9 \cdot 10^{-3} I_{Cr}^2 + 5,0 \cdot 10^{-2} I_{Co} - 2,2 \cdot 10^{-4} I_{Cr} I_{Co} + 3,4 \cdot 10^{-3} I_{Co}^2; \\ C_{Cu} &= -2,05 + 38,12 \cdot I_{Cu} + 2,7 \cdot 10^{-4} I_{Cu}^2 + 7,6 \cdot 10^{-2} I_{Co} + 8,3 \cdot 10^{-2} I_{Cu} I_{Co} - 1,3 \cdot 10^{-4} I_{Co}^2 + 6,0 \cdot I_{Fe}^2; \\ C_{Fe} &= 9,21 + 13,30 \cdot I_{Fe} + 3,3 \cdot 10^{-2} I_{Fe}^2 - 3,8 \cdot 10^{-2} I_{Co} + 6,7 \cdot 10^{-3} I_{Fe} I_{Co} - 9,3 \cdot 10^{-5} I_{Co}^2; \\ C_{Ni} &= 4,09 + 31,88 \cdot I_{Ni} - 7,0 \cdot 10^{-5} I_{Ni}^2 + 8,0 \cdot 10^{-2} I_{Co} + 9,3 \cdot 10^{-5} I_{Ni} I_{Co} + 1,2 \cdot 10^{-3} I_{Co}^2; \\ C_{Si} &= 8,71 + 2,46 \cdot I_{Si} + 3,8 \cdot 10^{-3} I_{Si}^2 + 3,7 \cdot 10^{-4} I_{Co} - 8,0 \cdot 10^{-4} I_{Si} I_{Co} + 7,7 \cdot 10^{-3} I_{Co}^2; \\ C_Y &= 0,69 + 8,31 \cdot I_Y - 6,2 \cdot 10^{-4} I_Y^2 - 8,0 \cdot 10^{-3} I_{Co} + 6,2 \cdot 10^{-4} I_Y I_{Co} + 5,1 \cdot 10^{-4} I_{Co}^2. \end{aligned}$$

Как видно из приведенных уравнений, концентрация определяемого элемента зависит не только от интенсивности рентгеновской флуоресценции данного элемента в линейной и квадратичной зависимости, но и от интенсивности основы (матрицы) – кобальта, а для меди – от интенсивности железа.

Аналогичные зависимости получены для катодов марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе.

*Анализ катода марки СДП-6 методом РФА*

Далее проводили определение Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в образце производственной плавки катода марки СДП-6 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (табл. 5).

Таблица 5

**Результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катоде марки СДП-6 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (n = 4, P = 0,95)**

Элемент	Содержание элемента, % (по массе), определенное			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	по аттестованному значению
Al	8,2±0,1	<b>11,3±0,4*</b>	10,3±0,2	11,2±0,3
Cr	6,68±0,09	<b>22,7±0,6</b>	<b>22,8±0,3</b>	22,9±0,4
Cu	0,85±0,04	<b>0,025±0,002</b>	0,057±0,008	0,023±0,002
Fe	0,021±0,002	<b>0,17±0,02</b>	<b>0,18±0,02</b>	0,17±0,02
Ni	1,17±0,05	<b>7,3±0,1</b>	5,34±0,08	7,2±0,1
Si	1,56±0,09	<b>0,059±0,008</b>	0,56±0,06	0,061±0,006
Y	0,042±0,006	<b>0,39±0,05</b>	1,8±0,1	0,35±0,04

\* Выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

Как видно из данных табл. 5, использование скорректированных градуировочных зависимостей (уравнения множественной регрессии) позволяет получить точное значение содержания для всех элементов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения).

В безэталонном способе фундаментальных параметров используется теоретически рассчитываемая прямая зависимость интенсивности линии рентгеновской флуоресценции конкретного элемента от его концентрации с учетом всех возможных параметров (уравнение Блохина–Шермана [15]). В данной работе этот способ расчета концентраций реализован с помощью программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра с учетом интенсивностей линий всех элементов. Точные результаты получены только для хрома и железа (табл. 5), что, по-видимому, связано с наличием в анализируемом образце неопределяемых элементов.

Таким образом, для определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катоде марки СДП-6 методом РФА необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением СО состава кобальтовых катодов.

#### *Анализ катодов марок СДП-1 и АЖ8 методом РФА*

Далее проводили определение Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в образцах производственных плавок катодов марок СДП-1 и АЖ8 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (табл. 6 и 7).

Точные результаты, когда аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения, получены для всех элементов только при использовании скорректированных градуировочных зависимостей – уравнений множественной регрессии. Для безэталонного метода точные результаты достигнуты для вольфрама.

Таким образом, для определения Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 методом РФА необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением стандартных образцов состава никелевых катодов.

Таблица 6

#### **Результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катоде марки СДП-1 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров ( $n = 4, P = 0,95$ )**

Элемент	Содержание элемента, % (по массе), определенное			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	по аттестованному значению
Al	0,98±0,05	<b>10,8±0,3*</b>	5,2±0,7	10,6±0,3
Cr	6,32±0,08	<b>18,2±0,7</b>	13,3±0,7	18,0±0,5
Cu	1,03±0,05	<b>0,85±0,08</b>	0,74±0,06	0,81±0,07
Fe	0,85±0,04	<b>0,10±0,01</b>	0,20±0,02	0,10±0,01
W	5,23±0,08	<b>3,25±0,09</b>	<b>3,23±0,05</b>	3,20±0,07
Si	1,32±0,07	<b>0,28±0,02</b>	0,58±0,08	0,26±0,02
Ta	1,08±0,07	<b>1,87±0,07</b>	3,23±0,05	1,81±0,04
Hf	2,98±0,07	<b>4,58±0,09</b>	0,32±0,08	4,61±0,08

\* Выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

**Результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катоде марки АЖ8 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров ( $n = 4, P = 0,95$ )**

Элемент	Содержание элемента, % (по массе), определенное			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	по аттестованному значению
Al	1,65±0,09	<b>0,75±0,06*</b>	0,36±0,08	0,72±0,04
Cr	1,05±0,08	<b>12,1±0,5</b>	10,3±0,4	11,9±0,4
Cu	0,36±0,08	<b>0,21±0,02</b>	0,85±0,06	0,23±0,02
Fe	5,28±0,09	<b>0,75±0,06</b>	0,87±0,03	0,70±0,06
W	15,2±0,1	<b>8,21±0,07</b>	<b>8,29±0,09</b>	8,25±0,06
Si	2,36±0,09	<b>0,54±0,04</b>	0,36±0,07	0,59±0,05
Ta	2,87±0,04	<b>0,44±0,08</b>	8,03±0,04	0,41±0,08
Hf	1,05±0,09	<b>2,74±0,09</b>	1,82±0,07	2,79±0,09

\* Выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

### Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– для контроля качества защитных, антикоррозийных покрытий, в частности определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катодах марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе, наиболее подходящим является метод РФА;

– метод РФА позволяет одинаково эффективно проводить химический анализ как готовой продукции, так осуществлять контроль в ходе плавки материала;

– для проведения точного анализа необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением СО состава припоя;

– безэталоный способ фундаментальных параметров подходит для определения только части элементов: хрома и железа – в катоде марки СДП-6 и вольфрама – в катодах марок СДП-1 и АЖ8;

– правильность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрией высокого разрешения с тлеющим разрядом.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
2. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
3. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
4. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Ионно-плазменные покрытия для защиты лопаток промышленных турбин от сульфидно-оксидной коррозии // *Наука и техника в газовой промышленности*. 2010. № 3. С. 61–68.
5. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.

6. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. № 2. С. 40–46.
7. ГОСТ 13047.10–2014. Никель. Кобальт. Методы определения меди. М.: Стандартиформ, 2015. С. 2–4.
8. ГОСТ 13047.8–2014. Никель. Кобальт. Методы определения кремния. М.: Стандартиформ, 2015. С. 1–4.
9. ГОСТ 13047.17–2014. Никель. Кобальт. Методы определения железа. М.: Стандартиформ, 2015. С. 4–6.
10. ГОСТ 13047.5–2014. Никель. Кобальт. Методы определения никеля в кобальте. М.: Стандартиформ, 2015. С. 4–6.
11. ГОСТ 8776–2010. Кобальт. Методы химико-атомно-эмисионного спектрального анализа. М.: Стандартиформ, 2011. С. 12–18.
12. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959. 388 с.
13. Handbook of x-ray spectrometry / ed. by R.E. Van Grieken, A.A. Marcowicz. 2nd ed., revised and expanded. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001. P. 14–56.
14. Criss J.W., Birks L.S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters // Analytical Chemistry. 1968. Vol. 40. P. 1080–1086.
15. Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni–Fe–Mn–Cr // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 160–164.