

Научная статья

УДК 006.9; 543.6; 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-119-133

СЛИЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ВЖ172 И ВЖЛ21 МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Р.М. Дворецков¹, Ф.Н. Карачевцев¹, П.С. Петров¹

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

Аннотация. Данная работа посвящена вопросам сличения отечественных и зарубежных стандартных образцов никелевых сплавов различных марок. С использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии по комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, содержащих такие элементы, как Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn, построены градуировочные зависимости массовой доли элементов от интенсивности сигнала – характеристического рентгеновского излучения. С помощью статистических приемов проведена оценка возможности совместного использования комплектов при построении общих градуировочных характеристик для одновременного определения Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn в никелевых сплавах схожего состава.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, сличение стандартных образцов, градуировка, химический анализ

Для цитирования: Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Петров П.С. Сличение стандартных образцов никелевых сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 методом рентгенофлуоресцентного анализа // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-119-133.

Scientific article

COMPARISONS OF THE NICKEL ALLOYS VZh172 AND VZhL21 REFERENCE MATERIALS USING THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS METHOD

R.M. Dvoretzskov¹, F.N. Karachevtsev¹, P.S. Petrov¹

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

Abstract. This work is devoted to the issues of comparison of domestic and foreign standard samples (certified reference materials) of nickel alloys of various grades. Using the method of x-ray fluorescence spectrometry on sets of State standard samples of alloys VZh172 and VZhL21 containing elements such as Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn, calibration dependences of the mass fraction of elements on the intensity of the signal – the characteristic x-ray radiation. Using statistical techniques, an assessment was made of the possibility of joint use of sets in the construction of general calibration characteristics for the simultaneous determination of Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn in nickel alloys of similar composition.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, x-ray fluorescence spectrometry, x-ray fluorescence analysis, comparison certified reference materials, calibration, chemical analysis

For citation: Dvoretsov R.M., Karachevtsev F.N., Petrov P.S. Comparisons of the nickel alloys VZh172 and VZhL21 reference materials using the x-ray fluorescence analysis method. *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-119-133.

Введение

В целях контроля качества металлургической продукции в заводских испытательных лабораториях необходима эффективная система аналитического контроля, обеспечивающая высокую точность, повторяемость и воспроизводимость результатов анализа химического состава исходных шихтовых компонентов, промежуточной и готовой продукции [1, 2]. Стандартные образцы (СО) состава имеют важное значение для аналитического контроля и получения достоверной информации о химическом составе выпускаемой в металлургии продукции [3, 4].

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 используются для построения градуировочной характеристики рентгенофлуоресцентных и искровых оптико-эмиссионных спектрометров при определении химического состава соответствующей марки сплава. В этом случае химическая композиция комбинации СО в комплекте должна быть максимально приближена к составу анализируемого материала. Стандартные образцы, выпускаемые в виде единичных экземпляров, часто применяются для оценивания систематической погрешности методик измерений и контроля правильности результатов анализа [5–7].

В авиационном двигателестроении широко используются жаропрочные никелевые сплавы, которые применяются в том числе для изготовления ответственных элементов авиационных газотурбинных двигателей [8]. При этом разработка СО жаропрочных никелевых сплавов является достаточно сложной в технологическом плане задачей. При производстве данного класса материалов необходимо контролировать содержание до 10–15 легирующих и микролегирующих элементов, таких как Al, Cr, Co, W, Mo, Nb, Ta, Zr, V и т. д., а также примесей: Zn, Sn, Sb, Pb, Bi, P, S, O, N и др. [9].

Начиная с 2010 г. специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – 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, ВЖЛ718, ВЖЛ738 и др. [10–12]. Среди этих СО имеются следующие категории: отраслевые стандартные образцы (ОСО), стандартные образцы предприятия (СОП) и комплекты государственных стандартных образцов (ГСО) утвержденных типов (подробные сведения об этих комплектах можно найти в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений) [13].

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 геометрическая форма образца подходит для современных рентгенофлуоресцентных и искровых оптико-эмиссионных спектрометров [14].

Известно, что структура образца может оказывать влияние на аналитический сигнал рентгенофлуоресцентных и оптико-эмиссионных спектрометров [15]. Для того чтобы обеспечить структуру СО, близкую к анализируемым пробам (рис. 1–3), выплавку таких комплектов проводили по технологиям, которые сходны с теми, что используются при производстве промышленных сплавов.

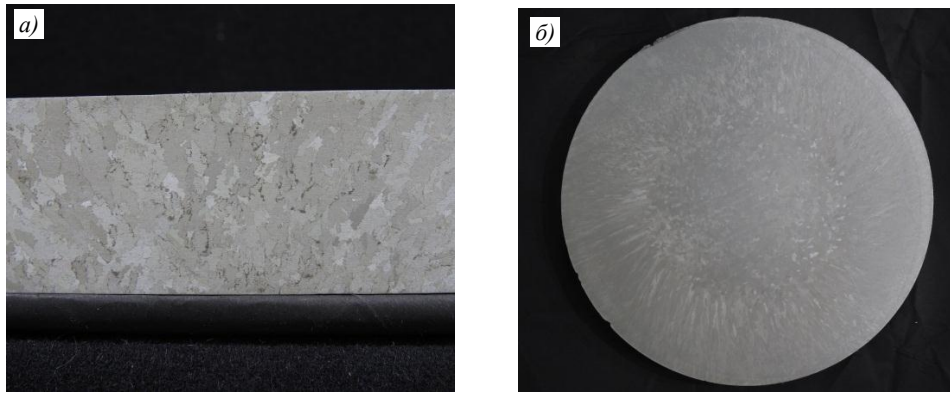


Рис. 1. Макроструктура продольного (а) и поперечного сечения (б) слитка сплава ВЖ172

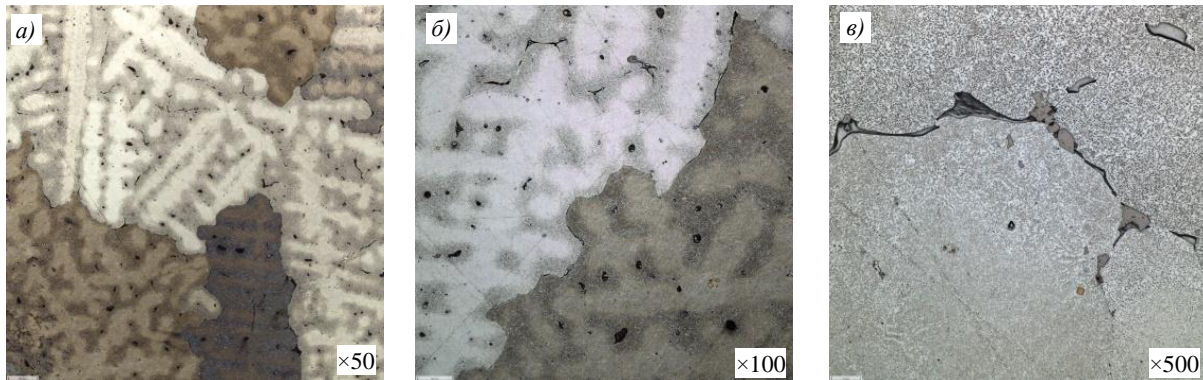


Рис. 2. Микроструктура слитка сплава ВЖ172, полученная на оптическом микроскопе при разных увеличениях

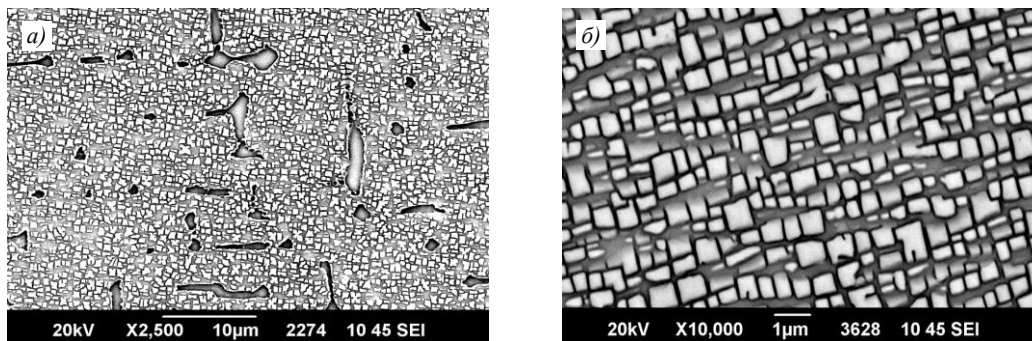


Рис. 3. Микроструктура слитка сплава ВЖЛ21, полученная на растровом электронном микроскопе при разных увеличениях

При этом решены технологические задачи, связанные с меньшим объемом используемого металла при выплавке СО и изготовлении литейных форм, а также расширенными диапазонами содержания легирующих элементов и примесей, ликвацией и однородным распределением вводимых элементов в объеме слитков. Для обеспечения градуировки во всем диапазоне содержания элементов по ТУ, состав каждого комплекта планировался таким образом, чтобы диапазон содержаний элементов был шире, чем пределы, указанные в ТУ на сплав: для легирующих элементов – отклонение до 10–15 % от верхней и нижней границ; для примесей – от тысячных долей процента до значений на 50–100 % больше границ допустимого содержания.

В аналитических лабораториях и испытательных центрах часто имеются свои базы данных или банки СО, включающие большое количество различных типов и марок СО, консолидированных по специфике работы лабораторий [16]. Для достижения высокой достоверности результатов необходимо применение в аналитической практике СО, имеющих согласованные метрологические характеристики [17]. Одним из способов оценки согласованности метрологических характеристик разных СО в этом случае является их сличение. Потребители проводят сличение СО при замене одного типа СО аналогичным или при совместном использовании разных типов СО. Разработчики также проводят сравнение СО при выпуске очередной партии СО утвержденного типа [18].

Банк стандартных образцов ВИАМ включает СО никелевых сплавов категории ГСО отечественных производителей и категории *Certified Reference Materials* (CRM) зарубежных. Представляет интерес сопоставление метрологических характеристик СО никелевых сплавов, разработанных в ВИАМ, с близкими по составу СО отечественного и зарубежного производства с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [19].

Метод РФА позволяет проводить одновременное определение нескольких элементов – в том числе элементов основы сплава, легирующих элементов и некоторых примесей. Данный метод является неразрушающим методом анализа и не требует сложной пробоподготовки, диапазоны определяемых содержаний – от 10^{-2} до 100 % [20]. Благодаря своей экспрессности, РФА удовлетворяет требованиям контроля технологических процессов при производстве жаропрочных никелевых сплавов, где требуется корректировка состава путем подшихтовки. Однако следует отметить, что в работах, посвященных использованию методов РФА и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) для анализа различных металлургических объектов, отмечаются важность применения необходимых СО [21], а также недостатки и ограничения приемов и способов, позволяющих обойтись без использования СО [22].

Процедура сличения комплектов СО описана в РМГ 56–2002 ГСИ, рекомендации по сличению СО, выпускаемых в виде единичных экземпляров – в МИ 3257–2009 ГСИ [23, 24].

В работе [25] рассмотрена процедура сличения комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, разработанных в ВИАМ, между собой и с другими отечественными и зарубежными СО схожего состава с помощью метода АЭС ИСП. Данная работа посвящена сличению комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 между собой и с единичными экземплярами зарубежных СО категории CRM марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A с помощью метода РФА.

Цель взаимного сличения двух комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 – оценка возможности их совместного использования при построении градуировочных характеристик для РФА спектрометра S8 Tiger для одновременного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn в никелевых сплавах.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [26–28].

Материалы и методы

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

Таблица 1

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

Индекс ГСО	Массовая доля элементов, %										
	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	0,47	5,30	4,70	–	1,621	1,23	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	0,11	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	0,262	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	Абсолютная погрешность массовой доли элементов, %										
	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	0,01	0,05	0,07	–	0,015	0,021	0,03
ВЖ172-5	0,09	0,22	0,16	0,007	0,03	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

Количество СО в каждом комплекте – по 5 образцов, погрешности аттестованных значений в комплектах ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 одного порядка.

Микроструктуру слитков исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010.

Определение содержания элементов в СО проводили на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger. Для регистрации квантов характеристического рентгеновского излучения в спектрометре применяются сцинтилляционный или пропорциональный проточный счетчики. В проточном счетчике используется газовая смесь следующего состава: аргон + 10 % (объемн.) метана. Методика анализа описана в работе [29].

Результаты и обсуждение

В данной статье рассматривается 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 рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger.

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 [30].

Согласно методике расчета 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 T_i .

Таблица 3

Исходные данные для построения градуировочных характеристик для титана

Индекс стандартного образца	Аттестованное значение x массовой доли T_i , %	Интенсивность сигнала y , имп./с
ВЖ172-2	0,481	30
ВЖ172-4	1,054	62
ВЖ172-3*	1,302*	77*
ВЖ172-1	1,401	83
ВЖ172-5	1,621	92
ВЖЛ21-5	2,12	122
ВЖЛ21-1	2,99	173
ВЖЛ21-3*	3,37*	199*
ВЖЛ21-4	3,96	232
ВЖЛ21-2	4,62	262

* Исключенные медианные значения.

По рассчитанным средним значениям x и y строили линейные градуировочные характеристики, из уравнений прямых определяли значения коэффициентов a и b (рис. 4).

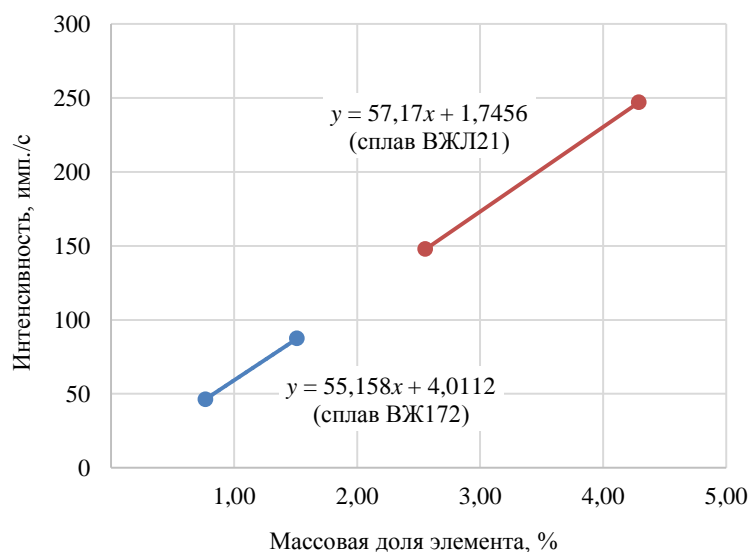


Рис. 4. Градуировочные характеристики, построенные для титана по усредненным исходным данным, для комплектов государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

Сличение комплектов СО осуществляется 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:

$$H_a: a_{ВЖ172} = a_{ВЖЛ21},$$

$$H_b: b_{ВЖ172} = b_{ВЖЛ21}.$$

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

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

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

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

Таблица 4

Рассчитанные коэффициенты и среднее квадратическое отклонение для титана

Условный номер группы	Индексы стандартных образцов	\bar{x}	\bar{y}	$S_{\bar{x}}$	$S_{\bar{y}}$	b	a	S_b	S_a
1	ВЖ172 (2, 4)	0,77	46	0,2026	11	55	4,0	23	24
2	ВЖ172 (1, 5)	1,51	87	0,0778	3				
1	ВЖЛ21 (5, 1)	2,56	148	0,3076	18	57	1,7	18	51
2	ВЖЛ21 (4, 2)	4,29	247	0,2333	11				

Для проверки гипотез H необходимо показать незначимость разности коэффициентов $|a_{ВЖ172} - a_{ВЖЛ21}|$ и $|b_{ВЖ172} - b_{ВЖЛ21}|$. Для этого используется критерий Стьюдента с критическим значением \hat{t} , рассчитанным по формуле [31]

$$\hat{t} = \frac{|b_{ВЖ172} - b_{ВЖЛ21}|}{\sqrt{S_{b_{ВЖ172}}^2 + S_{b_{ВЖЛ21}}^2}},$$

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 Ti представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты проверки гипотез равенства коэффициентов для градуировочных характеристик Ti

Гипотеза	v_{eff}	$t_{0,95}(v_{eff})$	Сравнение с \hat{t}
H_b	1,9	4,303	>0,07
H_a	1,4	4,303	>0,04

По результатам проверки принимаются обе гипотезы о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик для Ti, полученных с использованием комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21. Следовательно, можно сделать вывод о возможности совместного использования комплектов для градуировки РФА спектрометра S8 Tiger при определении Ti. Общая для двух комплектов градуировочная характеристика показана на рис. 5.

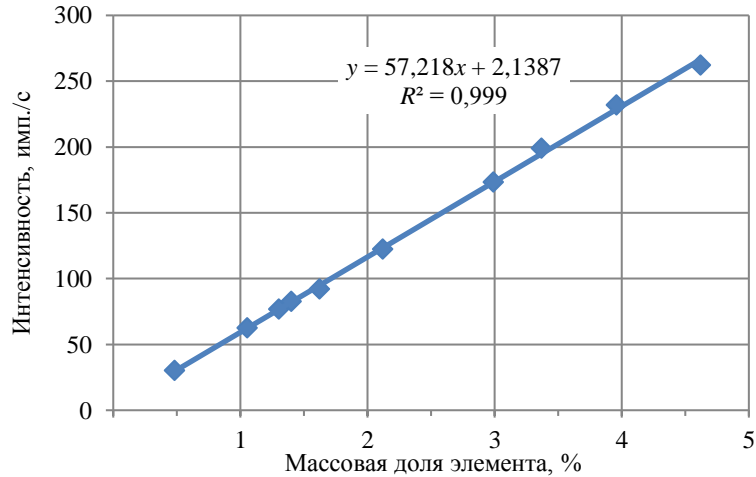


Рис. 5. Общая градуировочная характеристика, построенная для титана на РФА спектрометре S8 Tiger по двум комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

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

Таблица 6

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

Индекс ГСО в комплекте	Интенсивности сигналов элементов, имп./с							
	Al	Co	Cr	Mo	W	Zr	Fe	Mn
ВЖ172-1	84	217	87	867	42	151	42	3
ВЖ172-2	125	191	106	656	35	34	15	2
ВЖ172-3	92	214	94	813	33	96	6	2
ВЖ172-4	102	209	97	774	37	68	6	6
ВЖ172-5	80	232	78	986	29	101	8	13
ВЖЛ21-1	341	124	61	405	51	9	12	3
ВЖЛ21-2	241	115	57	755	79	7	7	1
ВЖЛ21-3	310	131	52	624	67	11	2	0
ВЖЛ21-4	277	141	49	889	36	20	23	8
ВЖЛ21-5	367	147	42	509	104	6	4	1

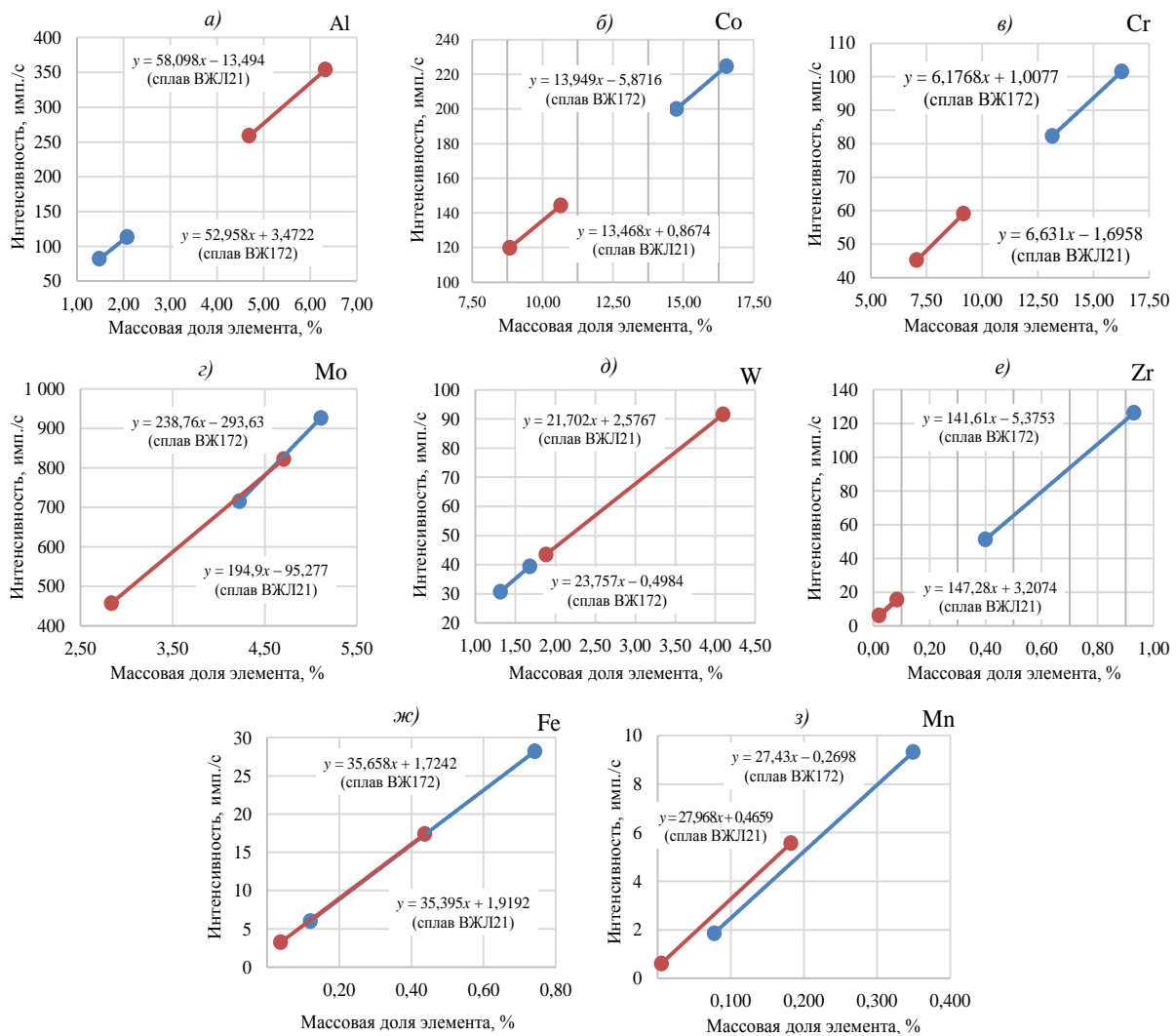


Рис. 6. Градуировочные характеристики, построенные для элементов Al, Co, Cr, Mo, W, Zr, Fe, Mn по усредненным исходным данным для комплектов государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

По результатам проверки гипотезы о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик приняты для всех исследуемых элементов. Следовательно, можно сделать вывод о возможности совместного использования комплектов для построения градуировок на спектрометре S8 Tiger для РФА. Построены общие градуировки по двум комплектам ГСО для исследуемых элементов (рис. 7).

Сличение комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 с зарубежными CRM сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A проводили упрощенным способом. По построенным общим градуировочным характеристикам по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 определены массовые доли элементов в СО сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A. В случае тантала градуировочную характеристику строили только по комплекту ГСО сплава ВЖЛ21, в случае ниобия – только по комплекту ГСО сплава ВЖ172. Проводили четыре измерения – два измерения с одной стороны образца и два измерения с обратной стороны.

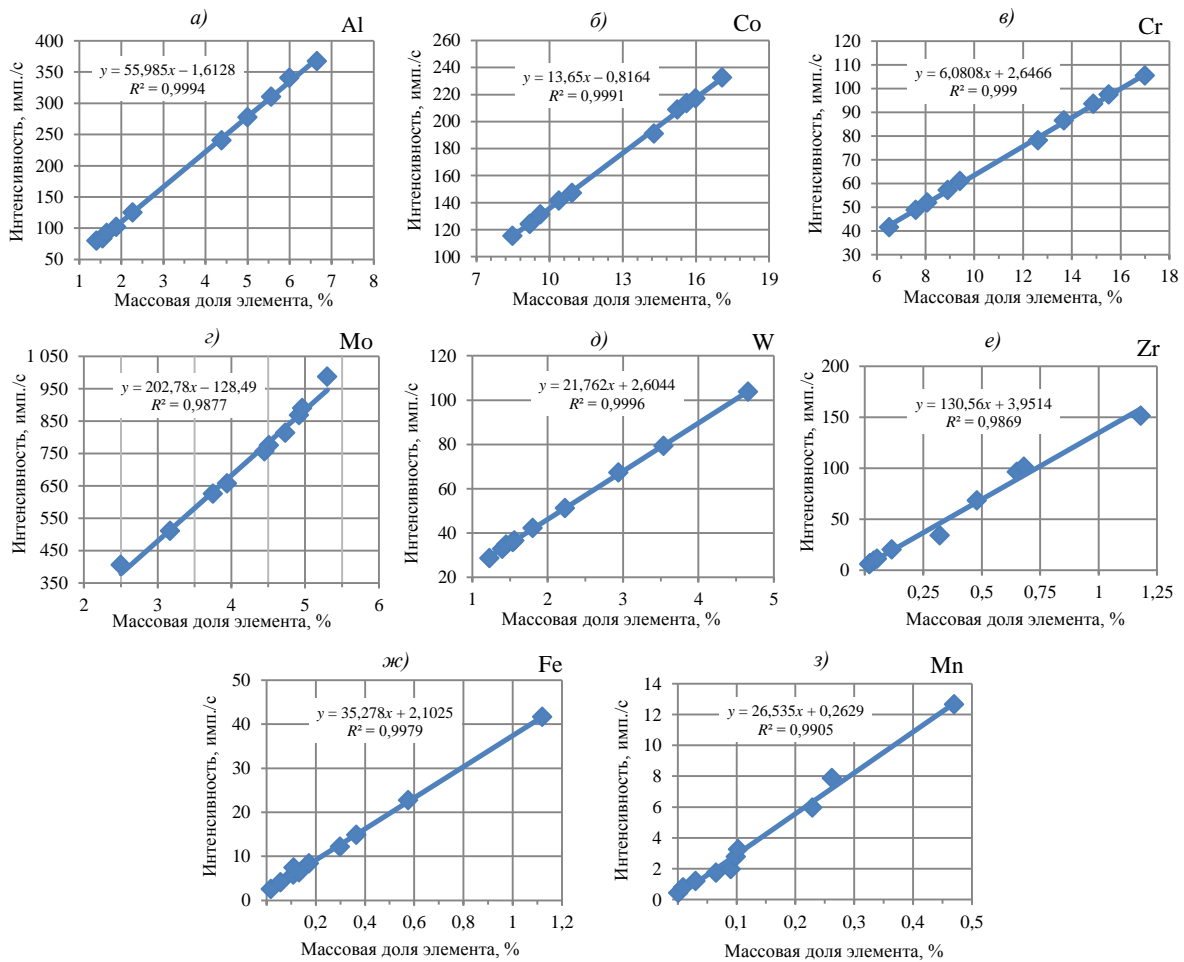


Рис. 7. Общие градуировочные характеристики, построенные для элементов Al, Co, Cr, Mo, W, Zr, Fe, Mn по двум комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

По полученным методом РФА значениям массовых долей элементов рассчитывали t -критерий по формуле

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

и сравнивали с табличным значением коэффициента Стьюдента $t_{\text{табл}} = 3,18$ (для четырех параллельных измерений $f = n - 1 = 3$ с вероятностью $P = 0,95$) [32], где \bar{x} – среднее значение четырех измерений, полученных на спектрометре S8 Tiger для РФА; A – аттестованные значения из паспортов и сертификатов на стандартные образцы; $S_{\bar{x}}$ – СКО для четырех измерений массовой доли элементов. Результаты сличения в этом случае признавались удовлетворительными при выполнении условия $t < t_{\text{табл}}$. Результаты представлены в табл. 7.

Видно, что полученные с помощью метода РФА 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 можно объяснить тем, что аттестованные значения массовой доли некоторых элементов (Co, Mo, W, Fe, Zr, Mn, Nb, Ta) в образцах из сплавов IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D,

Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A либо лежат за пределами интервалов значений, по которым построены соответствующие градуировочные прямые, либо это значения примесных элементов, находящиеся в области, близкой к нижним границам интервалов определяемых содержаний по используемой методике анализа.

Таблица 7

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

Марка СО и характеристики		Массовая доля элементов, %										
		Al	Cr	Co	Mo	W	Ti	Fe	Zr	Mn	Ta	Nb
IMZ-187	\bar{x}	4,95	7,72	9,77	1,90	7,00	2,34	0,071	0,051	0,0014	3,73	0,002
	$S_{\bar{x}}$	0,081	0,041	0,052	0,052	0,044	0,017	0,006	0,006	0,001	0,038	0,001
	A	4,90	7,78	9,70	1,82*	6,93*	2,31	0,053	0,029	0,0005*	3,79	0,004*
	t	1,17	2,94	2,68	2,96	3,05	2,89	5,70	7,11	3,23	3,14	4,90
24X WASP 3E	\bar{x}	1,50	20,0	13,6	3,93	0,16	3,95	1,19	0,16	0,63	–	0,21
	$S_{\bar{x}}$	0,046	0,322	0,295	0,049	0,015	0,035	0,038	0,010	0,021	–	0,013
	A	1,54	19,76*	13,8	3,98	0,111*	3,90	1,20	0,15	0,65	–	0,149*
	t	1,61	1,54	1,03	2,04	7,20	2,81	0,51	3,00	1,59	–	9,70
28X 6253P	\bar{x}	0,22	21,5	0,48	5,90	–	0,36	5,16	–	0,65	0,17	4,16
	$S_{\bar{x}}$	0,005	0,113	0,013	0,022	–	0,010	0,146	–	0,018	0,002	0,035
	A	0,21*	21,66*	0,417*	7,69*	–	0,36*	5,23*	–	0,68	0,057*	4,20
	t	2,30	2,79	8,99	161,68	–	0,59	0,98	–	3,15	97,04	2,68
219X 1867D	\bar{x}	6,02	7,99	9,89	6,08	0,19	1,36	0,25	0,30	0,14	4,04	0,22
	$S_{\bar{x}}$	0,024	0,142	0,065	0,059	0,011	0,006	0,008	0,027	0,005	0,029	0,014
	A	6,05	7,78	9,80	6,00	0,066*	1,36	0,24	0,27	0,13	4,05	0,052*
	t	2,51	2,92	2,72	2,79	23,24	3,15	1,40	2,18	2,63	0,68	23,72
221X HF4B	\bar{x}	–	17,4	0,13	0,12	0,77	–	5,95	–	0,19	–	–
	$S_{\bar{x}}$	–	0,198	0,014	0,031	0,028	–	0,033	–	0,010	–	–
	A	–	17,3	0,094*	0,05*	0,76	–	5,82*	–	0,15	–	–
	t	–	1,01	5,30	4,23	0,91	–	8,02	–	7,56	–	–
Inconel 718	\bar{x}	0,68	19,2	0,45	2,96	–	0,95	18,5	0,008	0,004	0,14	4,75
	$S_{\bar{x}}$	0,022	0,327	0,010	0,083	–	0,020	0,320	0,001	0,002	0,021	0,090
	A	0,67	18,7*	0,4*	3,09	–	0,95	17,47*	0,018	0,030	0,02*	4,88
	t	0,87	2,85	11,09	3,05	–	0,18	6,70	16,27	33,50	11,63	2,99
SS-CRM 351/1 IN 718	\bar{x}	0,57	19,6	0,21	2,91	0,075	0,96	18,6	–	0,02	0,11	5,39
	$S_{\bar{x}}$	0,023	0,269	0,015	0,082	0,011	0,013	0,291	–	0,003	0,007	0,055
	A	0,55	19,14*	0,145*	3,04	0,0209*	0,94	17,2*	–	0,056	0,0033*	5,31
	t	1,79	3,12	9,37	3,09	9,64	2,68	9,36	–	23,85	30,41	3,07
BS 625A	\bar{x}	0,23	21,3	0,11	6,64	0,14	0,30	2,90	–	0,04	0,11	3,42
	$S_{\bar{x}}$	0,017	0,255	0,004	0,021	0,019	0,009	0,106	–	0,011	0,013	0,128
	A	0,21*	21,66*	0,417*	7,69*	–	0,36*	5,23*	–	0,68	0,057*	4,20
	t	1,95	3,02	18,80	251,02	7,18	2,15	3,06	–	4,55	17,25	2,90

* Отмечены аттестованные значения массовой доли элементов, лежащие за пределами интервала значений, по которым построены соответствующие градуировочные прямые.

Заключения

Проведено сличение между собой с помощью метода РФА двух комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, разработанных в ВИАМ. С помощью статистических критериев проведена оценка возможности их совместного использования при построении градуировочных характеристик на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger 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 элементов 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 зарубежных стандартных образцов категории CRM марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A для элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn.

Показано, что комбинирование комплектов СО никелевых сплавов, имеющих схожий состав и согласованные метрологические характеристики, расширяет возможности одновременного определения элементов в никелевых сплавах методом РФА, так как позволяет проводить градуировку РФА спектрометра в широком интервале концентраций и для большего числа элементов, чем в случае с комплектом одной марки СО. Проверена правильность предложенного подхода с использованием СО (типа CRM) никелевых сплавов.

Список источников

1. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
2. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 5–12.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
5. 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.
6. 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 спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2017. № 3–4. С. 29–40. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Муравская Н.П., Иванов А.В., Ермакова Я.И., Зябликова И.Н. Методика испытаний стандартных образцов с применением государственного первичного эталона ГЭТ 196–2011 // II Междунар. науч. конф. «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: сборник трудов. Екатеринбург: Урал. науч.-иссл. ин-т метрологии, 2015. С. 46.
11. Луценко А.Н., Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Проблемные вопросы разработки стандартных образцов состава и свойств материалов авиационного назначения // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 31–41.
12. Ерощкин С.Г., Орлов Г.В. Исследование однородности материала стандартных образцов деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ. 2015. № 8. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-11-11.
13. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <http://fundmetrology.ru> (дата обращения: 22.06.2022).
14. Орлов Г.В., Титов В.И. Рентгенофлуоресцентный и оптико-эмиссионный методы анализа авиационных сплавов // Металлургия машиностроения. 2018. № 3. С. 31–33.

15. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с.
16. Степановских В.В. Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 70–77.
17. 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.
18. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Способы сличения стандартных образцов состава веществ и материалов // Стандартные образцы. 2006. № 1 (3). С. 36–44.
19. 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.
20. Марьина Г.Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии: дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. С. 33–40.
21. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Руднев А.В., Сергеев Ю.И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 19–26.
22. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентное определение легирующих и примесных элементов в гомогенных материалах при отсутствии адекватных градуировочных образцов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 236–242.
23. РМГ 56–2002 ГСИ. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
24. МИ 3257–2009 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Методика взаимного сличения. Екатеринбург: УНИИМ, 2009. 36 с.
25. Дворецков Р.М., Славин А.В., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Сличение комплектов стандартных образцов никелевых сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 с помощью метода АЭС ИСП // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-120-132.
26. 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.
27. 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.
28. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
29. 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.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.
30. 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.
31. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
32. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 47 с.

References

1. Otto M. *Modern methods of analytical chemistry*: in 2 vols. M.: Technosphere, 2003, vol. I, 416 p.
2. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control – an integral part of the diagnosis of materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1, pp. 5–12.

3. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of standardization of chemical analysis methods in metallurgy. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2019, vol. 85, no. 1-2, pp. 5–14.
4. Kablov E.N. Quality control of materials – a guarantee of the safety of the operation of aviation equipment. *Aviacionnyye materialy i tehnologii*, 2001, no. 1, pp. 3–8.
5. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. The role and possibilities of analytical control in metallurgy. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 63–67. DOI: 10.17580/TSM 2016.08.09.
6. Chernikova I.I., Kostrikina T.V., Tyumneva K.V., Ermolaeva T.N. The use of standard samples of domain, steelmaker, converter slag and welding flows in the development of a methodology for analyzing slag-forming mixtures using the atomic-emission spectrometry with inductively connected plasma. *Standartnyye obraztsy*, 2017, no. 3–4, pp. 29–40. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40.
7. Kablov E.N., Cabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Assessment of compliance of new materials using high -level CO and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2 (143), pp. 40–46.
8. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Letnikov M.N., Mazalov I.S. The application of new wrought nickel alloys for advanced gas turbine engines. *Aviacionnyye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
9. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Min P.G. The metallurgical fundamentals for high quality maintenance of single crystal heat-resistant nickel alloys. *Aviacionnyye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
10. Muravskaya N.P., Ivanov A.V., Ermakova Y.I., Zyablikova I.N. The testing methodology for standard samples using the state primary standard GET 196–2011. *II Int. Sc. Conf. "Standard samples in measurements and technologies"*: a collection of works. Ekaterinburg: Ural Scientific-Iser. Institute of Metrology, 2015, pp. 46.
11. Lutsenko A.N., Letov A.F., Karachevtsev F.N. Problematic issues of the development of standard samples of composition and the properties of aviation materials. *Standartnyye obraztsy*, 2016, no. 4, pp. 31–41.
12. Eroshkin S.G., Orlov G.V. Research of material inhomogeneity of reference samples made of wrought Ni-based superalloy VZH175-ID. *Trudy VIAM*, 2015, no. 8, paper no. 11. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-11-11.
13. *The Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements*. Available at: <http://fundmetrology.ru> (accessed: June 22, 2022).
14. Orlov G.V., Titov V.I. X-ray-fluorescent and optical-emission methods of analysis of aviation alloys. *Metallurgiya mashinostroeniya*, 2018, no. 3, pp. 31–33.
15. Afonin V.P., Komyak N.I., Nikolaev V.P., Plotnikov R.I. *X-ray-fluorescence analysis*. Novosibirsk: Nauka, 1991, 173 p.
16. Stepanovsky V.V. Standard cast iron samples and steel for spectral analysis developed by the Institute of Standard Samples CJSC. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1, part II, pp. 70–77.
17. Saprygin A.V., Golik V.M., Makarov A.A., Dzhavaev B.G., Kudryavtsev V.N. Closure of standard samples of the isotopic composition of uranium production NBL (USA) and UECC. *Standartnyye obraztsy*, 2007, no. 2, pp. 39–48.
18. Nalobin D.P., Osintseva E.V. Methods of comparing standard samples of the composition of substances and materials. *Standartnyye obraztsy*, 2006, no. 1 (3), pp. 36–44.
19. Stepanovsky V.V., Guzeev L.I. Mixing of domestic and foreign standard samples on the SA-2000. *Analitika i kontrol*, 2000, vol. 4, no. 3, pp. 293–297.
20. Maryina G.E. *Analytical control of ferroalloys by radiofluorescent spectrometry*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2012, pp. 33–40.
21. Dudik S.L., Kalinin B.D., Rudnev A.V., Sergeev Yu.I. Analysis of steels and alloys on x-ray spectrometers of the Spectroscan Max series. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2014, vol. 80, no. 1, pp. 19–26.
22. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. X-ray-fluorescent determination of alloying and impurity elements in homogeneous materials in the absence of adequate calibration samples. *Analitika i kontrol*, 2010, vol. 14, no. 4, pp. 236–242.

23. RMG 56–2002 GSI. *Sets of standard samples of the composition of substances and materials. Methods of mutual comparison*. Moscow: Publishing House of Standards, 2004, 10 p.
24. MI 3257–2009 GSI. *Standard materials (substances). Methods of mutual comparison*. Ekaterinburg: UNIM, 2009, 36 p.
25. Dvoretsov R.M., Slavin A.V., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Comparisons of the nickel alloys VZh172 and VZhL21 reference materials kits using the AES ICP method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-120-132.
26. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
27. Kablov E.N. Aviation materials science in the 21st century. Prospects and tasks. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: MISIS–VIAM, 2002, pp. 23–47.
28. Kablov E.N. *Trends and guidelines of innovative development of Russia: collections scientific-inform. materials*. 3rd ed. Moscow: VIAM, 2015, 720 p.
29. Letov A.F., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Development the set of methods measurements of the chemical composition of nickel-based alloys. *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.
30. Osintseva E.V. Separation of standard samples: experiment planning and processing measurement results. *Standartnye obraztsy*, 2016, no. 4, pp. 3–14. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14.
31. Derffel K. *Statistics in analytical chemistry*. Moscow: Mir, 1994, 268 p.
32. Garmash A.V., Sorokina N.M. *Metrological foundations of analytical chemistry*. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2012, 47 p.

Информация об авторах

Дворецков Роман Михайлович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петров Павел Сергеевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Pavel S. Petrov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.07.2022.
The article was submitted 11.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 13.07.2022.