

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ НОВЫХ МАРОК ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© Роман Михайлович Дворецков, Павел Сергеевич Петров,  
Геннадий Васильевич Орлов, Федор Николаевич Карачевцев,  
Александр Федорович Летов

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ), Москва, Россия; e-mail: admin@viam.ru

*Статья поступила 22 мая 2018 г.*

Актуальным направлением аналитического контроля жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) является разработка спектральных экспресс-методов анализа для сопровождения всех этапов производства ЖНС. Для обеспечения высокой точности результатов, получаемых такими методами, как атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), необходимо использовать стандартные образцы (СО), адекватные по составу анализируемым пробам. Для многих марок современных ЖНС стандартные образцы отсутствуют, необходимы их разработка и аттестация. Представлен методический подход к разработке и изготовлению стандартных образцов новых марок жаропрочных никелевых сплавов. Показано, что при изготовлении СО ЖНС для спектрального анализа недопустимо не только наличие в материале СО дефектов (раковин, трещин, неметаллических включений, обособленных зон, отличающихся содержанием легирующих элементов и примесей), но и участков с повышенной микропористостью. В таком случае образцы отбраковывают и переплавляют, при необходимости корректируя режимы выплавки заготовок СО. Проведены исследования структуры, однородности и установлены аттестованные значения изготовленных СО жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др. Рассмотрены возможности применения полученных стандартных образцов ЖНС для атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением и РФА. Показано, что в случае АЭС для построения градуировочной характеристики лучше использовать комплекты СО максимально близкого к анализируемым пробам состава, в то время как для РФА возможно использование объединенных комплектов СО близких по составу марок ЖНС. Представлены метрологические характеристики стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» за последние семь лет.

**Ключевые слова:** жаропрочные никелевые сплавы; стандартные образцы; атомно-эмиссионный анализ; искровой пробоотбор; рентгенофлуоресцентный анализ; однородность материалов.

## REFERENCE MATERIALS OF THE NEW GRADES OF NICKEL SUPERALLOYS AND THEIR USE IN SPECTRAL ANALYSIS

© Roman M. Dvoretzky, Pavel S. Petrov, Gennady V. Orlov,  
Fedor N. Karachevtsev, Aleksandr F. Letov

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russia; e-mail: admin@viam.ru

*Submitted May 22, 2018.*

Development of rapid method of spectral analysis capable of accompanying all the stages of nickel superalloy production is a hot topic of the analytical control of nickel superalloys. To ensure high accuracy of the results obtained by the methods of optical emission spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry, reference materials (RM) adequate in composition to the analyzed samples are to be used. The lack of RM for novel grades of modern nickel alloys, entails the necessity of their development and certification. A methodical approach to the development and production of RM of new grades of nickel superalloys is presented. It is shown that production of the corresponding RM for spectral analysis apart from obvious requirement regarding the absence of defects (shells, cracks, nonmetallic inclusions, isolated zones differing in the content of alloying elements and impurities) requires also elimination of the areas of increased microporosity. In this case, the samples are rejected and melted

down, the smelting modes of the CO blanks being adjusted if necessary. We have studied the structure and homogeneity of the manufactured RM and determined the certified values of the reference materials for nickel superalloys of the type VZhM, VKNA, etc. The potentiality of using the developed RM for optical emission spectroscopy with spark excitation and X-ray fluorescence analysis are considered. It is shown that optical emission spectroscopic analysis with spark excitation requires RM sets most close in composition to the analyzed samples when plotting a calibration characteristic, whereas when using X-ray fluorescence analysis, combined sets of RM are appropriate for analysis of the alloy grades similar in composition. The metrological characteristics of the reference materials of approved types (certified reference materials) for the spectral analysis developed at FSUE VIAM for the last seven years are presented.

**Keywords:** nickel superalloys; certified reference materials; optical emission analysis; spark sampling; x-ray fluorescence analysis; homogeneity of materials.

Современные жаропрочные никелевые сплавы представляют собой сложные сбалансированные системы, в которых одновременно содержится большое число легирующих элементов, модифицирующих микродобавок и примесей [1]. Одним из обязательных условий получения требуемых стабильных свойств ЖНС является контроль химического состава в узких диапазонах концентраций основных легирующих элементов [2, 3].

Аналитический контроль является неотъемлемой и важнейшей составляющей обеспечения качества металлургической продукции [4 – 6]. Среди действующих нормативных документов по анализу ЖНС преобладают стандарты и аттестованные методики с использованием классических методов химического анализа (гравиметрии, титриметрии), фотометрии, электрохимических методов, атомно-абсорбционной спектрометрии. Перечисленные методы обладают высокой точностью, селективностью и продолжают использоваться в аналитическом контроле никелевых сплавов для определения Re, Si, В и др. [7 – 9]. Однако в силу их одноэлементности данные методы нецелесообразно применять для комплексного исследования металлургических объектов со сложной матрицей, таких как ЖНС [10, 11]. При производстве современных ЖНС необходимо контролировать содержание макрокомпонентов (Al, Ti, Co, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Re, Ru, Zr, V, Hf), микролегирующих добавок (B, Mg, La, Ce, Y) и примесей (Fe, Cu, Si, Mn, Ag, Zn, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, P, S) [12 – 14]. Для этой цели более пригодны методы рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Актуальным направлением аналитического контроля ЖНС является разработка спектральных экспресс-методов анализа, позволяющих быстро, без сложной подготовки пробы (например, растворения) и с достаточной точностью сопровождать все этапы производства ЖНС. Среди спектральных методов, используемых в металлургии, хорошо зарекомендовали себя методы АЭС с искровым возбуждением и РФА. Оба метода позволяют работать с твердыми образцами и благодаря экспрессности удовлетворяют требованиям

контроля технологических процессов при производстве ЖНС. Стоит отметить, что для обеспечения высокой точности результатов АЭС и РФА необходимо использовать стандартные образцы, адекватные по составу анализируемым пробам [15 – 17].

Организации, занимающиеся разработкой и выпуском СО, при выборе состава, как правило, ориентируются на наиболее часто применяемые в промышленности марки ЖНС. Например, в каталоге ЗАО «ИСО» [18] в части никелевых сплавов представлены 15 СО для химического анализа, из них только 10 разработаны для спектрального анализа. При этом ГОСТ 5632–2014 «Легирующие нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки» содержит 54 наименования сплавов на никелевой основе. С использованием постоянно совершенствующихся химических композиций и технологий выплавляют много марок ЖНС, и требования к их химическому составу регламентированы только в технических условиях (ТУ). Таким образом, для обеспечения аналитического контроля ЖНС методами РФА и АЭС необходимо расширение номенклатуры стандартных образцов, в том числе, применительно к новым маркам ЖНС.

Данная статья посвящена исследованию, разработке и аттестации СО ЖНС нового поколения для спектрального анализа.

### Разработка и способы получения СО ЖНС

Состав ЖНС весьма разнообразен, поэтому разработка СО для определения всех элементов, подлежащих аналитическому контролю, представляет собой сложную технологическую и аналитическую задачу, требующую индивидуального подхода.

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



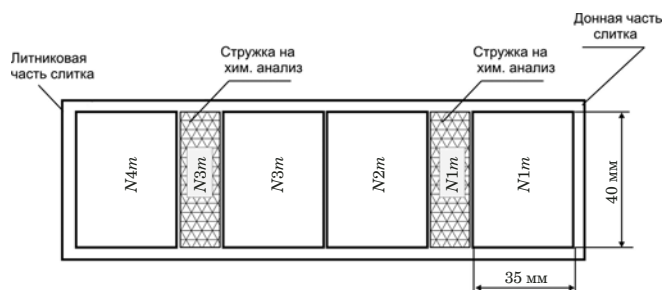
**Рис. 1.** Литниковая форма для выплавки заготовок СО ЖНС методом направленной кристаллизации

флуоресцентных и атомно-эмиссионных спектрометров. При планировании шихтового состава будущих СО стараются минимизировать взаимные спектральные интерференции определяемых элементов. Недопустимо монотонно увеличивать или уменьшать в комплекте содержание элементов, аналитические линии которых расположены близко друг к другу. При этом содержание элемента матрицы оставляют приблизительно на одном уровне во всех экземплярах СО комплекта [19]. Для построения градуировочной характеристики во всем диапазоне содержаний элементов по ТУ на ЖНС состав комплектов планируют таким образом, чтобы интервал содержаний элементов в СО был шире, чем ограниченный указанными в ТУ пределами: для легирующих — отклонение 10 – 15 % от верхней и нижней границ; для примесей от тысячных долей процента — на 20 – 50 % выше границы допустимого содержания.

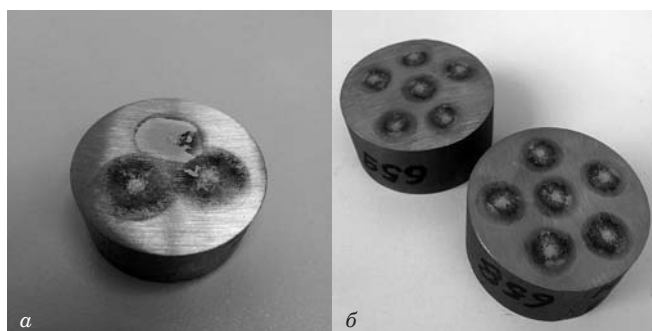
Для изготовления СО конкретных марок ЖНС приходится корректировать режимы выплавки промышленных сплавов или даже применять другие способы изготовления, например, порошковую металлургию [20]. В ряде случаев заготовки СО ЖНС, выплавляемых методами равноосной или направленной кристаллизации, получают такими же способами, что и промышленные сплавы, но небольшими партиями в виде слитков длиной 200 – 250 мм, диаметром до 45 мм и общей массой 7 – 15 кг (рис. 1). Затем проводят механическую обработку слитков и разделяют их на части — экземпляры СО (рис. 2).

Далее полученные образцы подвергают следующим операциям:

подготовка верхней и нижней аналитических поверхностей (шлифовка и полировка);



**Рис. 2.** Пример схемы разрезки заготовки СО ЖНС:  $N$  — номер СО в комплекте;  $m$  — номер слитка



**Рис. 3.** Отбракованный (а) и годные (б) образцы ЖНС

исследование на пористость и наличие дефектов (раковин, трещин, неметаллических включений, обособленных зон, отличающихся содержанием легирующих элементов и примесей), как визуальное, так и с использованием оптической и электронной микроскопии;

исследование однородности.

При разработке способов получения СО ЖНС обнаружено, что на некоторых участках образцов с видимым отсутствием каких-либо пор или дефектов при анализе методом АЭС с искровым пробоотбором происходит неполный «прожиг» металла, т.е. после воздействия высоковольтной искры на поверхности металла остаются кратеры, отличающиеся как размером, так и окантовкой поверхности — она становится матовой, а не черной. На этих участках результаты определения некоторых элементов существенно занижены или завышены относительно участков с полным прожигом (рис. 3), что недопустимо при изготовлении СО ЖНС для спектрального анализа. В таком случае образцы отбраковывают и переплавляют, при необходимости корректируя режимы выплавки.

При исследовании поверхности образцов ЖНС методом растровой электронной микроскопии было обнаружено, что на тех участках, где наблюдался неполный прожиг, в объеме отливки в большом количестве имеются микропоры, расположенные на стыке осей дендритов и на границах эвтектических выделений и твердого раство-



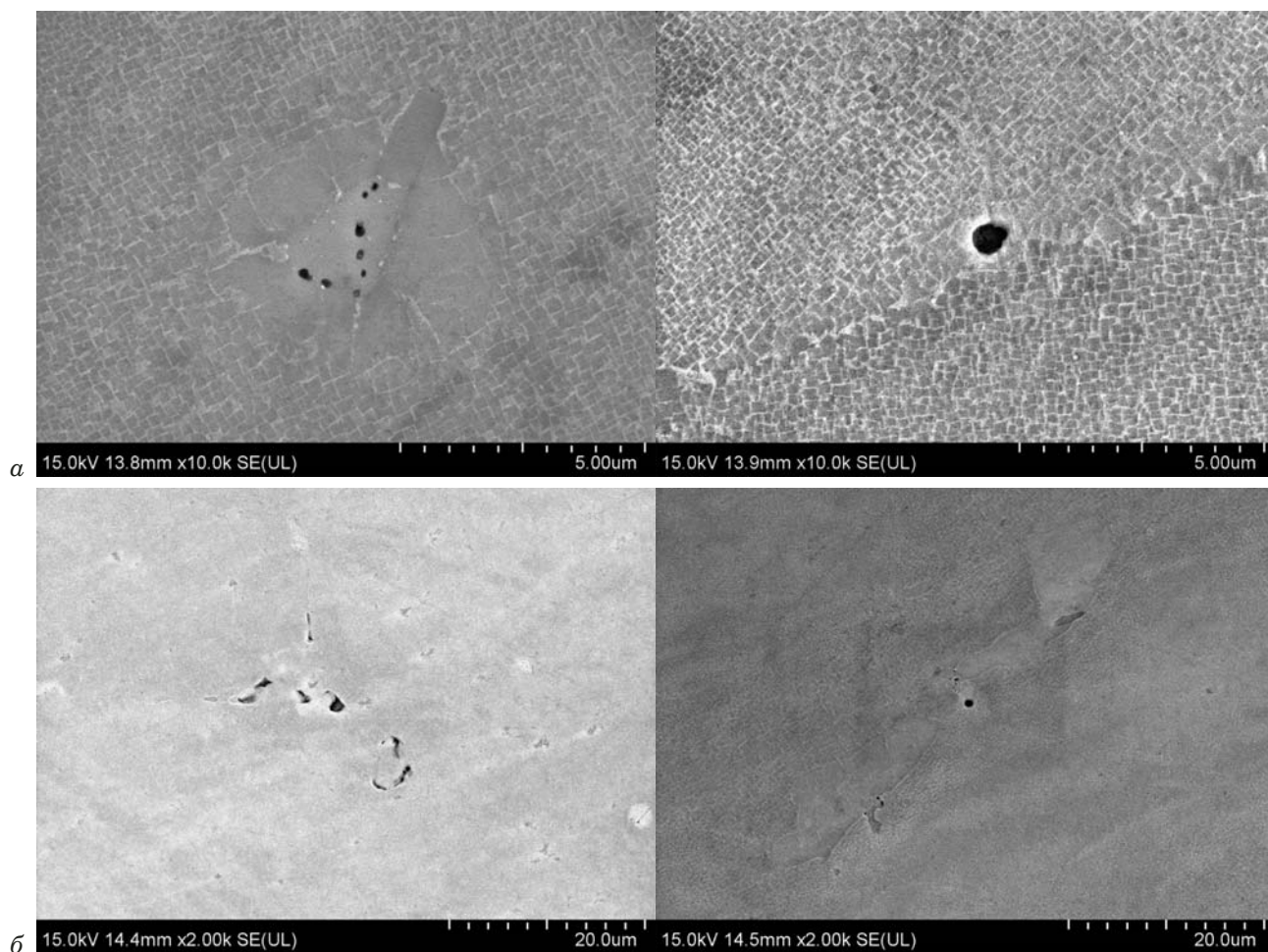


Рис. 4. Микропоры в литейном ЖНС:  $\times 10\,000$  (а);  $\times 2\,000$  (б)

ра (рис. 4). Предположительно неполный прожиг металла происходит за счет вскрытия микропор и контакта искры с высвободившимися газовыми включениями.

Такой тщательный подход к изготовлению материала СО ЖНС и оценке его макро- и микро-структуры обусловлен прежде всего экономическими факторами (в частности при создании СО, легированных дорогостоящими редкоземельными элементами, Re, Ru и др.).

#### Исследование однородности и установление аттестованных значений СО ЖНС

Одной из составляющих суммарной неопределенности аттестованного значения СО является стандартная неопределенность от неоднородности материала СО ( $S_n$ ).

Характеристику однородности  $S_n$  для всех элементов материала СО ЖНС оценивали по ГОСТ 8.531–2002 [21]. Рассмотрим процедуру оценки однородности на примере одного из литейных ЖНС — сплава ВЖМ5У.

Для расчета  $S_n$  использовали полную выборку всех изготовленных экземпляров СО одного

состава: в случае ВЖМ5У — 16 экземпляров СО диаметром 40 мм и высотой 30 мм. На двух подготовленных аналитических поверхностях каждого экземпляра проводили по два измерения методом РФА без изменения положения места возбуждения, а затем — по два измерения методом АЭС со случайным выбором места возбуждения. По результатам анализа, полученных двумя методами, для каждого метода рассчитывали стандартную неопределенность от неоднородности поэлементно. При расчете суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО выбрали максимальную величину  $S_n$ : в случае ВЖМ5У —  $S_n$  для атомно-эмиссионного анализа (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что наибольшие значения  $S_n$  характерны для элементов с относительно низкой температурой плавления (Al и Co), а для тугоплавких элементов (W, Mo, Re) значения  $S_n$  существенно меньше, что связано с междендритной ликвацией легкоплавких элементов при кристаллизации расплава.

СО сплава ВЖМ5У анализировали в соответствии с аттестованными методиками определения элементов в ЖНС методом атомно-эмисси-

**Таблица 1.** Результаты расчета стандартной неопределенности от неоднородности (% масс.) для легирующих элементов сплава ВЖМ5У

| Индекс СО в комплекте | Co    | Cr    | W     | Mo    | Al    | Ti    | Ta    | Re    |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ВЖМ5У-1               | 0,029 | 0,026 | 0,012 | 0,005 | 0,082 | 0,004 | 0,024 | 0,015 |
| ВЖМ5У-2               | 0,045 | 0,028 | 0,012 | 0,004 | 0,073 | 0,005 | 0,017 | 0,014 |
| ВЖМ5У-3               | 0,038 | 0,022 | 0,014 | 0,003 | 0,071 | 0,007 | 0,018 | 0,021 |
| ВЖМ5У-4               | 0,048 | 0,018 | 0,013 | 0,002 | 0,117 | 0,012 | 0,020 | 0,009 |
| ВЖМ5У-5               | 0,026 | 0,016 | 0,005 | 0,001 | 0,062 | 0,006 | 0,012 | 0,008 |

**Таблица 2.** Результаты аттестационных испытаний (массовая доля элементов  $\pm$  границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО, %) комплекта стандартных образцов никелевого сплава ВЖМ5У ( $P = 0,95$ )

| Обозначение СО в комплекте | Co               | Cr              | W               | Mo              | Al              | Ti              | Ta              | Re              |
|----------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ВЖМ5У-1                    | 7,52 $\pm$ 0,10  | 5,36 $\pm$ 0,09 | 7,11 $\pm$ 0,09 | 2,57 $\pm$ 0,03 | 5,15 $\pm$ 0,17 | 0,41 $\pm$ 0,01 | 7,07 $\pm$ 0,10 | 3,34 $\pm$ 0,05 |
| ВЖМ5У-2                    | 7,93 $\pm$ 0,11  | 4,90 $\pm$ 0,11 | 5,87 $\pm$ 0,07 | 2,14 $\pm$ 0,03 | 5,43 $\pm$ 0,16 | 0,67 $\pm$ 0,01 | 5,95 $\pm$ 0,08 | 3,55 $\pm$ 0,05 |
| ВЖМ5У-3                    | 9,06 $\pm$ 0,12  | 4,42 $\pm$ 0,09 | 5,62 $\pm$ 0,07 | 2,13 $\pm$ 0,03 | 5,79 $\pm$ 0,16 | 0,97 $\pm$ 0,02 | 6,07 $\pm$ 0,08 | 4,08 $\pm$ 0,06 |
| ВЖМ5У-4                    | 9,60 $\pm$ 0,12  | 4,01 $\pm$ 0,11 | 4,81 $\pm$ 0,06 | 1,69 $\pm$ 0,02 | 6,39 $\pm$ 0,25 | 1,15 $\pm$ 0,03 | 5,24 $\pm$ 0,07 | 4,41 $\pm$ 0,06 |
| ВЖМ5У-5                    | 10,92 $\pm$ 0,13 | 3,58 $\pm$ 0,07 | 4,57 $\pm$ 0,06 | 1,50 $\pm$ 0,02 | 7,15 $\pm$ 0,15 | 1,18 $\pm$ 0,02 | 5,08 $\pm$ 0,07 | 4,99 $\pm$ 0,06 |

онной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием установки, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196–2011 (ФГУП «ВНИИОФИ»). На основании результатов определения элементов в материалах СО рассчитывали суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО в соответствии с ГОСТ 8.532–2002 и Р 50.2.058–2007 (табл. 2).

Всего за период с 2004 по 2015 г. во ФГУП «ВИАМ» разработано и выпущено 25 комплектов монолитных СО различных типов для спектрального анализа жаропрочных никелевых сплавов, среди которых пять комплектов СО категории ОСО, шесть — категории СОП и 14 — утвержденных типов категории ГСО. В табл. 3 представлен перечень стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» в 2011–2015 гг., с интервалами содержаний некоторых аттестованных элементов (более подробные сведения можно найти в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений).

Испытания СО ЖНС в целях утверждения типа (СОП, ОСО или ГСО) проводили двумя способами:

1) межлабораторной аттестации с привлечением аккредитованных испытательных лабораторий ИМЕТ УрО РАН, ФГУП «ЦНИИЧер-

мет» им. И. П. Бардина, ФГУП «УНИИМ», ООО «НПК ЦНИИТМАШ» и др.

2) с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196–2015 (ФГУП «ВНИИОФИ»).

Приемлемо использовать оба варианта, однако второй способ позволил сократить время проведения испытаний, снизить значения неопределенностей аттестованных значений массовой доли элементов в СО и обеспечил метрологическую прослеживаемость СО ЖНС к Государственному первичному эталону [22].

### Применение СО ЖНС для спектрального анализа

Проведен анализ стандартного образца № 18 сплава ЖС6У (Al — 4,59  $\pm$  0,20; Cr — 9,07  $\pm$  0,20; Mo — 1,55  $\pm$  0,07; Nb — 1,16  $\pm$  0,12; Ti — 2,21  $\pm$  0,09; W — 11,00  $\pm$  0,20; Co — 7,90  $\pm$  0,15 %) с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с искровым возбуждением ARL 4460 (частота генератора — 1000 Гц, время предварительного обжига — 8 с, время экспозиции — 5 с).

Градуировочные зависимости были построены с использованием комплектов стандартных образцов ЖНС, близких по составу к сплаву ЖС6У (табл. 4), по пяти точкам.

Результаты определения элементов в СО № 18 сплава ЖС6У по разным градуировочным зависимостям наряду с относительными погреш-

**Таблица 3.** Перечень стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» в 2010 – 2015 гг., и диапозоны содержания (%) легирующих и некоторых примесных элементов в комплектах

| Элемент | Марка сплава (№ ГСО)   |                         |                        |                        |                              |                            |                         |                         |                          |                          |                          |
|---------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|         | ВИНЗ<br>10627–<br>2015 | ВЖЛ21<br>10626–<br>2015 | ВЖМ8<br>10625–<br>2015 | ВЖМ7<br>10624–<br>2015 | ЖС6У, ЖС6К<br>10474–<br>2014 | ВЖ175-ИД<br>10126–<br>2012 | ВЖ172<br>10125–<br>2012 | ВЖМ5У<br>10124–<br>2012 | ВКНА-1В<br>9930–<br>2011 | ВЖМ4-ВИ<br>9928–<br>2011 | ВКНА-25<br>9573–<br>2010 |
| Al      | 7,0 – 9,5              | 4,0 – 7,0               | 4,5 – 7,0              | 4,5 – 7,5              | 4,3 – 6,2                    | 3,0 – 4,7                  | 1,0 – 2,8               | 4,5 – 7,8               | 7 – 9,8                  | 4,9 – 5,7                | 7,5 – 9,0                |
| Ti      | —                      | 1,8 – 5,0               | —                      | 0,4 – 2,1              | 1,4 – 3,6                    | 1,6 – 3,6                  | 0,3 – 1,9               | 0,2 – 1,5               | 0,5 – 2,1                | —                        | 0,2 – 0,8                |
| Cr      | 1,7 – 5,3              | 6,0 – 10,0              | 1,3 – 4,8              | 3,6 – 7,1              | 7,1 – 11,1                   | 8,0 – 13,5                 | 12,0 – 17,8             | 3,0 – 5,9               | 3,9 – 6,9                | 1,3 – 4,3                | 4,0 – 6,0                |
| Co      | 3,2 – 6,5              | 7,7 – 11,5              | 3,6 – 7,5              | 4,5 – 8,5              | 3,5 – 11,3                   | 14,0 – 16,9                | 13,5 – 17,8             | 7,0 – 11,5              | 0,13 – 0,63              | 4,2 – 7,2                | 2,9 – 6,1                |
| W       | 1,2 – 3,6              | 1,3 – 5,0               | 2,8 – 6,0              | 0,8 – 3,3              | 4,4 – 10,0                   | 2,2 – 3,9                  | 1,0 – 2,2               | 4,0 – 7,8               | 2 – 4,9                  | 3,1 – 4,6                | 2,1 – 3,9                |
| Mo      | 1,7 – 5,3              | 2,2 – 5,5               | 2,1 – 5,0              | 2,4 – 5,5              | 1,0 – 4,9                    | 3,2 – 6,3                  | 3,4 – 5,9               | 1,2 – 2,9               | 2,1 – 4,9                | 2,5 – 5,1                | 2,9 – 7,1                |
| Nb      | —                      | —                       | —                      | —                      | 0,13 – 1,30                  | 4,0 – 5,3                  | 3,4 – 5,2               | 0,01 – 0,5              | —                        | —                        | —                        |
| Ta      | 4,3 – 7,6              | 1,1 – 4,0               | 4,0 – 7,5              | 2,1 – 5,2              | —                            | —                          | —                       | 4,5 – 7,7               | —                        | 2,9 – 6,6                | —                        |
| Re      | 0,1 – 1,0              | —                       | 5,5 – 8,0              | 1,1 – 4,2              | —                            | —                          | —                       | 3,0 – 5,4               | —                        | 4,7 – 7,7                | 0,7 – 2,1                |
| Ru      | —                      | —                       | 3,3 – 7,5              | —                      | —                            | —                          | —                       | —                       | —                        | 2,8 – 6,0                | —                        |
| La      | 0,0001 – 0,2           | 0,0015 – 0,1            | —                      | 0,001 – 0,15           | —                            | 0,00001 – 0,3              | 0,0002 – 0,05           | 0,0001 – 1,0            | 0,001 – 0,12             | —                        | —                        |
| Ce      | 0,0002 – 0,1           | —                       | —                      | 0,001 – 0,15           | 0,001 – 0,002                | 0,0001 – 0,1               | —                       | 0,0003 – 0,1            | —                        | —                        | —                        |
| Fe      | 0,01 – 0,6             | 0,01 – 0,6              | 0,01 – 0,7             | 0,01 – 0,7             | 0,14 – 1,76                  | 0,05 – 0,9                 | 0,01 – 1,3              | 0,05 – 1,0              | 0,004 – 0,4              | 0,01 – 0,6               | 0,1 – 0,6                |
| Si      | 0,02 – 0,25            | 0,01 – 0,3              | 0,01 – 0,25            | 0,01 – 0,3             | 0,04 – 0,045                 | 0,01 – 0,5                 | 0,02 – 1,0              | 0,05 – 0,5              | 0,006 – 0,6              | 0,01 – 0,3               | 0,1 – 0,6                |
| V       | —                      | —                       | —                      | —                      | 0,01 – 0,27                  | 0,10 – 1,2                 | —                       | —                       | —                        | —                        | —                        |
| Zr      | —                      | 0,01 – 0,15             | —                      | —                      | 0,028 – 0,086                | —                          | 0,1 – 1,5               | —                       | 0,0002 – 0,2             | —                        | —                        |
| Hf      | —                      | —                       | —                      | —                      | 0,01 – 0,30                  | —                          | —                       | —                       | 0,005 – 0,06             | —                        | —                        |

**Таблица 4.** Содержание элементов в комплектах СО, использованных для построения градуировочных зависимостей (% масс.)

| Комплект СО | Al        | Cr         | Mo        | Nb        | Ti        | W          | Co         | Re        | Ta        | Ni*     |
|-------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|---------|
| ЖС6У        | 4,1 – 7,1 | 5,9 – 10,6 | 1,0 – 2,9 | 0,6 – 1,3 | 1,2 – 3,5 | 7,0 – 13,0 | 6,9 – 11,8 | —         | —         | 55 – 65 |
| ЖС26        | 3,9 – 7,5 | 4,1 – 10,3 | 0,4 – 2,7 | 0,2 – 2,2 | 0,6 – 2,7 | 6,2 – 12,9 | 5,5 – 13,0 | 3,1 – 4,7 | 3,4 – 5,2 | 60 – 65 |
| ЖС32        | 5,0 – 6,9 | 3,8 – 6,5  | 0,7 – 1,6 | 0,5 – 1,9 | 3,1 – 5,9 | 6,4 – 9,9  | 7,5 – 11,0 | 3,0 – 5,0 | 3,0 – 5,0 | 60 – 65 |
| ЖС36        | 4,5 – 7,5 | 2,5 – 5,1  | 0,5 – 2,6 | 0,5 – 1,5 | 0,3 – 1,7 | 9,0 – 13,0 | 4,7 – 12,0 | 1,2 – 2,1 | —         | 60 – 70 |
| ЖС6К        | 3,8 – 7,3 | 8,1 – 12,9 | 3,0 – 7,3 | —         | 2,0 – 4,1 | 2,8 – 6,1  | 3,6 – 10,1 | —         | —         | 60 – 70 |

\* Указано примерное содержание.



**Таблица 5.** Результаты определения элементов в СО № 18 сплава ЖС6У (% масс.), полученные с использованием разных градуировочных характеристик ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ ) (числитель), и значения относительной погрешности результатов анализа (%) (знаменатель)

| Комплект для построения градуировочной характеристики | Al             | Cr              | Mo             | Nb             | Ti             | W              | Co            |
|-------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| СОП ЖС6У                                              | 4,46 ± 0,14/3  | 9,00 ± 0,21/1   | 1,51 ± 0,05/2  | 1,14 ± 0,04/2  | 2,27 ± 0,05/3  | 10,88 ± 0,23/1 | 7,85 ± 0,18/1 |
| ОСО ЖС26                                              | 5,34 ± 0,16/16 | 9,57 ± 0,22/5   | 1,42 ± 0,05/9  | 1,42 ± 0,05/22 | 2,26 ± 0,05/2  | 10,88 ± 0,24/1 | 8,38 ± 0,19/6 |
| СОП ЖС32                                              | 3,78 ± 0,14/18 | 8,42 ± 0,19/7   | 1,29 ± 0,05/16 | 1,23 ± 0,04/6  | —              | 10,46 ± 0,21/5 | 7,60 ± 0,19/4 |
| СОП ЖС36                                              | 4,43 ± 0,15/4  | 10,76 ± 0,19/19 | 1,23 ± 0,04/21 | 1,20 ± 0,05/3  | 2,14 ± 0,06/3  | 9,76 ± 0,20/11 | 7,54 ± 0,15/5 |
| ОСО ЖС6К                                              | 4,62 ± 0,14/1  | 9,18 ± 0,21/1   | 1,73 ± 0,08/12 | —              | 2,49 ± 0,05/13 | 9,13 ± 0,21/17 | 8,34 ± 0,19/6 |

ностями полученных значений представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что несмотря на почти идентичный элементный состав и близкие интервалы содержаний элементов использование для градуировки комплектов СО, неадекватных по составу исследуемым пробам, приводит к увеличению погрешностей определения отдельных элементов при анализе образца ЖНС методом АЭС с искровым возбуждением.

Анализ стандартного образца сплава ЖС6У № 18 с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger не показал существенного увеличения погрешности определения элементов при использовании для построения градуировочных зависимостей указанных выше комплектов СО ЖНС (во всех случаях погрешность не превышает 3 % отн.). Это объясняется тем, что в рентгенофлуоресцентном методе влияние на интенсивность аналитического сигнала сопутствующих элементов не такое сильное, как в методе искровой АЭС, и градуировочные характеристики для определения элементов методом РФА имеют существенно более широкий линейный динамический диапазон. Благодаря этому для анализа близких по составу марок ЖНС методом РФА возможно использование объединенных комплектов стандартных образцов (например, ГСО №10474 – 2014 для марок ЖС6У и ЖС6К).

Таким образом, методический подход к производству и аттестации стандартных образцов ЖНС, описанный в данной статье, позволил разработать СО, необходимые для спектрального анализа ЖНС последних поколений.

Применение выпущенных стандартных образцов ЖНС позволяет разработать высокоточные экспресс-методы анализа таких сплавов, позволяющие управлять процессом выплавки и корректировать состав выплаваемого материала.

С помощью новых СО ЖНС разработаны:

МИ 1.2.061–2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа» [23];

МИ 1.2.071–2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа».

За счет применения новых аттестованных СО для градуировки атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров метрологические характеристики результатов анализа материалов и полуфабрикатов из ЖНС улучшаются в несколько раз.

*Исследования и разработка СО ЖНС проведены в рамках реализации комплексного направления 2.1 «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [24].*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Морозова Г. И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 12(690). С. 52 – 56.
2. 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.
3. 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.
4. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль — неотъемлемая часть диагностики материалов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1. С. 5 – 12.
5. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии / *Цветные металлы*. 2016. № 8(884). С. 63 – 67.
6. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль как прикладной сегмент аналитической химии / *Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. 2016. С. 185.
7. Зайцева П. В., Пупышев А. А., Евдокимова О. В., Шуняев К. Ю. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии / *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 1. С. 30 – 38.
8. Титов В. И., Гундобин Н. В., Пилипенко Л. В. Определение кремния в жаропрочных никелевых сплавах / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. № 12. С. 9 – 10.
9. Титов В. И. Определение бора в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27 / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. № 9(57). С. 109 – 114.

10. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов / Изв. Академии наук. Серия химическая. 2015. № 8. С. 1989.
11. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Человеческий фактор и человеческие ошибки в химическом анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 3. С. 5 – 12.
12. Базылева О. А., Оспенникова О. Г., Аргинбаева Э. Г. и др. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля / Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 104 – 115.
13. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий / Авиационные материалы и технологии. 2013. № 52. С. 3 – 10.
14. Шейн Е. А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 3(39). С. 2 – 3.
15. Ломакина Г. Е., Карпов Ю. А., Вернидуб О. Д. Рентгенофлуоресцентный анализ монокристаллических проб ферротитана и ферромolibдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 18 – 21.
16. Марьина Г. Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2012. — 36 с.
17. Карпов Ю. А., Болдырев И. В., Барановская В. Б. Аккредитация аналитических лабораторий (прошлое, настоящее, будущее) — ожидания и проблемы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 7 – 11.
18. Каталог Государственных стандартных образцов ЗАО ИСО, Ноябрь 2017. <http://icrm-ekb.ru/catalog> (дата обращения 20.03.2018).
19. Летов А. Ф., Карачевцев Ф. Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов / Мир измерений. 2012. № 8. С. 31 – 35.
20. Карачевцев Ф. Н. Разработка стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов для определения вредных примесей и редкоземельных элементов спектральными методами / Стандартные образцы. 2015. № 4. С. 46 – 55.
21. Ерошкин С. Г., Орлов Г. В. Исследование однородности материала стандартных образцов деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 8. С. 11 – 12.
22. Муравская Н. П., Иванов А. В., Ермакова Я. И., Зябликова И. Н. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений состава алюминиевых сплавов / Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 6. С. 5.
23. Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Орлов Г. В. Разработка и исследование метрологических характеристик экспресс-методики анализа жаропрочных никелевых сплавов / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 11. С. 9 – 10.
24. 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.
4. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Analytical control is an integral part of the diagnostics of materials / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. P. 5 – 12 [in Russian].
5. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Role and Possibilities of Analytical Control in Metallurgy / *Tsvet. Met.* 2016. N 8(884). P. 63 – 67 [in Russian].
6. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Analytical control as an applied segment of analytical chemistry / *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts.* 2016. P. 185 [in Russian].
7. Zaitseva P. V., Pupyshev A. A., Evdokimova O. V., Shunyaev K. Yu. To the question of the determination of rhenium by the methods of flame atomic absorption and atomic emission spectrometry / *Analit. Kontrol'.* 2012. Vol. 16. N 1. P. 30 – 38 [in Russian].
8. Titov V. I., Gundobin N. V., Pilipenko L. V. Determination of silicon in high-temperature nickel alloys / *Tr. VIAM.* 2014. N 12. P. 9 – 10 [in Russian].
9. Titov V. I. Determination of boron in solders based on nickel VPr24 and VPr27 / *Tr. VIAM.* 2017. N 9(57). P. 109 – 114 [in Russian].
10. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Possibilities and issues of current analytical chemistry of inorganic materials / *Rus. Chem. Bull.* 2015. Vol. 65. N 8. P. 1989 – 1995.
11. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. The human factors and human error in chemical analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 3. P. 5 – 12 [in Russian].
12. Bazyleva O. A., Ospennikova O. G., Arginbaeva E. G., et al. Trends in the development of intermetallic alloys based on nickel / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N. P. 104 – 115 [in Russian].
13. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Vershkov A. V. Rare metals and rare earth elements — materials of modern and future high technologies / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2013. N S2. P. 3 – 10 [in Russian].
14. Shein E. A. Trends in the field of alloying and microalloying of high-temperature single-crystal nickel-base alloys (review) / *Tr. VIAM.* 2016. N 3(39). P. 2 – 3 [in Russian].
15. Lomakina G. E., Karpov Yu. A., Vernidub O. D. X-ray fluorescence analysis of monolithic samples of ferrotitanium and ferromolybdenum / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 9. P. 18 – 21 [in Russian].
16. Maryina G. E. Analytical control of ferroalloys by X-ray fluorescence spectrometry. Author's abstract of candidate's thesis. — Moscow, 2012. — 36 p. [in Russian].
17. Karpov Yu. A., Boldyrev I. V., Baranovskaya V. B. Accreditation of analytical laboratories (past, present, future) — expectations and problems / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 7 – 11 [in Russian].
18. Catalog of certified reference materials ICRM. November 2017. <http://icrm-ekb.ru/catalog> (accessed March 20, 2018).
19. Letov A. F., Karachevtsev F. N. Experience in the development of reference materials of aviation alloys / *Mir Izmer.* 2012. N 8. P. 31 – 35 [in Russian].
20. Karachevtsev F. N. Development of reference materials of high-temperature nickel alloys for the determination of harmful impurities and rare-earth elements by spectral methods / *Standart. Obratzys.* 2015. N 4. P. 46 – 55 [in Russian].
21. Eroshkin S. G., Orlov G. V. Investigation of the homogeneity of the reference material of the deformable metal alloy VZH175-ID / *Tr. VIAM.* 2015. N 8. P. 11 – 12 [in Russian].
22. Muravskaya N. P., Ivanov A. V., Ermakova Ya. I., Zyablikova I. N. Ensuring the traceability of the results of measurements of the composition of aluminum alloys / *Nov. Materialoved. Nauka. Tekn.* 2014. N 6. P. 5 [in Russian].
23. Karachevtsev F. N., Zagvozdkina T. N., Orlov G. V. Development and investigation of metrological characteristics of the express technique for analysis of heat-resistant nickel alloys / *Tr. VIAM.* 2015. N 11. P. 9 – 10 [in Russian].
24. Kablov E. N. Innovative developments of FSUE “VIAM” of the SSC RF for the implementation of “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian].

## REFERENCES