

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР**

На правах рукописи

Дворецков Роман Михайлович

**МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
АВИАЦИОННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

02.00.02- Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Барановская В.Б.

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	16
1.1 Жаропрочные сплавы. История создания и области применения	16
1.2 Характеристика и классификация жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС)	19
1.3 Требования к химическому составу ЖНС	21
1.3.1 Роль отдельных элементов при легировании ЖНС	21
1.3.2 Тенденции в области легирования и технологии изготовления ЖНС	25
1.3.3 Отечественные и зарубежные нормативные требования к химическому составу ЖНС	28
1.4 Аналитический контроль ЖНС	32
1.4.1 Современные методы анализа ЖНС и материалов на основе никеля..	32
1.4.1.1 Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой	35
1.4.2 Стандартизованные методики анализа ЖНС.....	45
1.4.3 Стандартные образцы состава ЖНС и требования к их изготовлению.....	55
1.5 Заключение к Главе 1	57
1.6 Постановка задачи исследования	58
ГЛАВА 2 ОБЩИЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МНОГОЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	60
2.1 Выбор и предварительная характеристика объектов исследования для разработки метода АЭС ИСП применительно к ЖНС	61
2.2 Пробоподготовка ЖНС для последующего анализа методом атомно эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой	63

2.3	Методический подход к многоэлементному АЭС ИСП анализу ЖНС	64
2.4	Разработка стандартных образцов состава (СО) ЖНС	65
2.5	Применение стандартных образцов состава ЖНС для разработки методик искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа.....	66
	ГЛАВА 3 ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ..	68
3.1	Оборудование и вспомогательные устройства	68
3.2	Реактивы и материалы	71
3.3	Стандартные образцы	71
	ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ АЭС ИСП	73
4.1	Выбор навески и кислотных смесей для разложения проб ЖНС	73
4.2	Исследование условий разложения проб ЖНС в системе микроволновой пробоподготовки в растворах кислот	73
	ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	81
5.1	Исследование матричных и межэлементных влияний на определение целевых компонентов ЖНС	81
5.2	Исследование и выбор условий многоэлементного атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) анализа ЖНС	88
5.3	Выбор способа построения градуировочной зависимости для АЭС ИСП анализа ЖНС	93
5.4	Выбор внутреннего стандарта для АЭС ИСП анализа ЖНС	93
5.5	Оценка метрологических характеристик методики АЭС ИСП анализа ЖНС	102

5.6	Заключение к Главам 4 и 5	109
ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ		112
6.1	Исследование возможности применения стандартных образцов близких по составу исследуемым пробам при искровом атомно- эмиссионном (ИАЭС) и рентенофлуоресцентном (РФА) анализе ЖНС.....	112
6.2	Планирование состава СО жаропрочных никелевых сплавов	116
6.3	Выбор технологии выплавки заготовок СО жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ	116
6.4	Исследования пористости, однородности и установление аттестуемых значений СО ЖНС	121
ГЛАВА 7 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС - МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ		127
7.1	Исследование и разработка ИАЭС метода анализа ЖНС	127
7.1.1	Исследование влияния шероховатости поверхности на результаты определения элементов ЖНС методом ИАЭС анализа.....	128
7.1.2	Выбор аналитических линий для определения элементов ЖНС методом ИАЭС.....	130
7.1.3	Исследование метрологических характеристик методики ИАЭС анализа ЖНС.....	130
7.2	Исследование и разработка метода рентгенофлуоресцентного анализа ЖНС	133
7.3	Заключение к Главе 7	137
ГЛАВА 8 ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ		139
8.1	Применение разработанных методик АЭС ИСП для анализа ЖНС разных марок.....	139
8.2	Применение экспресс-методик атомно-эмиссионной с искровым	

способом возбуждения и рентгенофлуоресцентной спектрометрии для анализа ЖНС	141
8.3 Применение АЭС ИСП для анализа электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов.....	145
Выводы	152
Список сокращений и условных обозначений	154
Список литературы	155
Приложение А. Свидетельства об аттестации разработанных методик.....	183
Приложение Б. Паспорта стандартных образцов.....	188
Приложение В. Акт внедрения методик в работу Испытательного центра ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.....	211

ВВЕДЕНИЕ

Развитие авиационного двигателестроения неразрывно связано с разработкой и внедрением в производство новых жаропрочных материалов для деталей горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД), а также с созданием новых технологических процессов их получения [1]. В первую очередь это относится к жаропрочным материалам, предназначенным для изготовления рабочих и сопловых лопаток ГТД, так как их жаропрочные свойства во многом определяют температуру газа на входе в газовую турбину и, соответственно, основные характеристики турбины: мощность, ресурс, расход топлива, экологичность и др.

Жаропрочность — способность конструкционных материалов работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Жаропрочные сплавы на основе никеля (ЖНС) в настоящее время имеют самый высокий уровень жаропрочности и занимают особое место в авиационной и аэрокосмической областях промышленности.

Рабочая температура современных жаропрочных никелевых сплавов достигла $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ и составляет 80–85% от температуры плавления никелевой матрицы (твердый раствор на основе никеля) $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ [2]. Это было достигнуто благодаря новым технологиям выплавки и усложнению систем легирования разных марок жаропрочных никелевых сплавов — использованию большого количества элементов, тщательно сбалансированных для получения необходимых свойств: Al, Ti, Cr, Fe, Co, тугоплавких металлов Nb, Mo, Ta, W, Re, дорогостоящего металла платиновой группы Ru, модифицирующих микродобавок B, C, V, Zr, Hf и редкоземельных металлов (РЗМ) Y, La, Ce и т.д., а также пониженному содержанию примесей P, Mn, Zn, Se, Te, Pb, Bi и др. и газообразующих примесей N, O, S, C, H. Конкретная марка ЖНС может содержать одновременно до 10-15 химических элементов.

Производители авиационных ГТД следующих поколений стремятся повысить температуру газа перед турбиной до 2100–2400 К, уменьшить их массу более чем в 1,5 раза, сократить расход топлива на 15–30%, улучшить и другие характеристики [3]. Поэтому разработчики материалов продолжают уделять много внимания разработке новых жаропрочных сплавов. ЖНС последних поколений выплавляются на основе постоянно совершенствующихся химических композиций и изменяющихся технологий: направленной кристаллизации, монокристаллического литья, порошковой металлургии и др. [4]. Технология изготовления партии определенной марки ЖНС может включать несколько стадий выплавки, например для рафинирования расплава от примесей, дошихтовки каких-либо компонентов, получения заданной структуры металла и т.п [5].

Возрастающая конкуренция среди производителей сплавов авиационного назначения привела к заметному ужесточению требований, предъявляемых потребителями к качеству этих сплавов [6-8]. Для поддержания конкурентоспособности производителям необходим эффективный аналитический контроль качества сырья, полуфабрикатов и готовых материалов из ЖНС [9].

Аналитический контроль жаропрочных никелевых сплавов имеет два основных направления развития:

- первое - исследование и разработка методов анализа, робастных по отношению к изменению матричного состава и обладающих высокой точностью;
- второе - исследование и разработка экспресс-методов, позволяющих быстро, без сложной подготовки пробы, с достаточной точностью сопровождать анализом все этапы производства ЖНС.

По первому направлению существует много стандартизованных методик анализа ЖНС с применением гравиметрии, титриметрии, фотометрии, электрохимических методов, атомно-абсорбционного анализа, однако эти моноэлементные методы менее пригодны для комплексного исследования состава

металлургических объектов со сложной матрицей, каковыми являются ЖНС, чем спектральные методы.

Ведущим спектральным методом анализа металлургических материалов является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) [10]. К преимуществам метода можно отнести: одновременное определение макро- и микрокомпонентов, низкий предел определения элементов порядка 10^{-4} % масс., использование для анализа малых навесок материала, градуировку по стандартным растворам чистых элементов, контроль правильности анализа с использованием модельных растворов при отсутствии адекватных стандартных образцов (СО), высокую стабильность источника возбуждения.

Анализ высоколегированных ЖНС методом АЭС ИСП требует, в первую очередь, исследования и разработки способа перевода проб ЖНС различных марок в раствор, в том числе с использованием микроволновой пробоподготовки, а также исследования взаимного влияния элементов сплавов как при растворении, так и непосредственно при анализе (матричных и межэлементных), выбора оптимальных условий работы спектрометров, и разработки на основе полученной информации АЭС ИСП метода анализа ЖНС.

Второе направление подразумевает использование прямых методов анализа без отбора стружки и растворения, приготовления и разбавления растворов. Наиболее экспрессными спектральными методами, широко используемыми в металлургии, считаются атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым способом возбуждения (ИАЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [11-13]. Для обеспечения высокой точности экспресс-анализа с помощью методов ИАЭС и РФА необходимы стандартные образцы состава ЖНС соответствующих марок. Для многих марок современных ЖНС стандартные образцы отсутствуют, необходима их разработка и аттестация.

Таким образом, выявлена нерешенная проблема многоэлементного анализа жаропрочных никелевых сплавов, с одной стороны, а с другой стороны, выбраны

методы анализа - атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым способом возбуждения, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, обладающие потенциальными возможностями для комплексного решения этой проблемы.

Целью данной работы является исследование и разработка комплекса оптико-спектральных и рентгеноспектральных многоэлементных методов анализа авиационных жаропрочных никелевых сплавов нового поколения.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

1. характеристика объекта исследования - изучение особенностей ЖНС как объекта анализа;
2. исследование и выбор способа подготовки проб ЖНС, позволяющего достичь полного растворения пробы без потерь определяемых элементов для их последующего АЭС ИСП определения в растворах;
3. исследование спектральных влияний компонентов ЖНС на АЭС ИСП определение элементов, исследование возможностей по устранению и/или учету влияния мешающих элементов (выбор аналитических линий, химическое отделение и др.);
4. выбор условий анализа ЖНС методом АЭС ИСП, влияющих на интенсивность аналитического сигнала;
5. исследование неспектральных влияний на АЭС ИСП определение элементов и возможностей компенсации неспектральных влияний - выбор линий внутреннего стандарта;
6. оценка границ определяемых содержаний исследуемых элементов ЖНС;
7. разработка и аттестация методик атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС;
8. разработка стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др., включая выбор технологии выплавки, оценку

пористости, однородности материала по составу и проведение аттестационных испытаний;

9. применение созданных стандартных образцов для разработки методик экспресс-контроля состава ЖНС на основе искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного методов;
10. внедрение разработанных методик в практику работы Испытательного центра ФГУП «ВИАМ».

Научная новизна

1. Охарактеризованы особенности ЖНС как объекта анализа, сформулированы и обоснованы требования к перечню определяемых элементов, диапазону их содержаний и метрологическим характеристикам.
2. Предложен и реализован методический подход к многоэлементному АЭС ИСП анализу ЖНС, включающий:
 - пробоподготовку ЖНС в микроволновой системе, гармонизированную с методом конечного определения;
 - исследование аналитических возможностей метода АЭС ИСП применительно к ЖНС – метрологических характеристик и источников влияния на результаты анализа;
 - для выбранных аналитических линий оптимизацию параметров индуктивно связанной плазмы;
 - установление влияния времени измерения аналитического сигнала на пределы определения аналитов;
 - выбор спектральных линий In и Sc в целях внутренней стандартизации для каждой аналитической линии всех 25 определяемых в данной работе элементов ЖНС.
3. Предложен способ микроволновой пробоподготовки применительно к ЖНС для последующего АЭС ИСП определения 25 элементов из растворов: подобран состав кислотных смесей для растворения – предложено два

варианта растворения в разбавленных кислотах - с HF и без HF, в зависимости от определяемых методом АЭС ИСП элементов ЖНС; исследован способ микроволновой подготовки ЖНС для растворения проб разных марок ЖНС;

4. Предложен и разработан способ изготовления многоэлементных стандартных образцов, соответствующих по составу ЖНС нового поколения, обеспечивающий однородность материала.

Практическая значимость

1. На основании проведенных исследований предложен и разработан комплекс из трёх взаимодополняющих методик атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения Ni, Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, La, В, Si, Се, Y, Fe, Cu, Mn, Р в жаропрочных наноструктурированных никелевых сплавах.
2. Обоснован состав стандартных образцов ЖНС последнего поколения, выбраны и разработаны способы получения СО на примере сплавов типа ВЖМ, проведены исследования их состава, структуры, однородности, проведена аттестация и утверждение типов СО сплавов.
3. Изготовлены и аттестованы стандартные образцы сплавов ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5У, ВЖМ7, ВЖМ8, ВКНА-25, ВКНА-1В и других ЖНС. Аттестованные СО ЖНС последних поколений применены для разработки экспресс-методик анализа атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентной спектрометрии, используемых при производстве ЖНС.
4. Разработана и аттестована экспресс-методика определения легирующих элементов и примесей в ЖНС методом атомно-эмиссионного с искровым способом возбуждения анализа с улучшенными метрологическими характеристиками.

5. Разработана и аттестована экспресс-методика определения легирующих элементов и примесей в ЖНС методом рентгенофлуоресцентного анализа.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования микроволновой пробоподготовки ЖНС и процедура растворения разных марок ЖНС, гармонизированная с последующим АЭС ИСП определением элементов.
2. Результаты исследования спектральных и неспектральных влияний при АЭС ИСП анализе ЖНС.
3. Результаты оптимизации параметров индуктивно связанной плазмы для анализа ЖНС методом АЭС ИСП.
4. Методический подход к изготовлению комплектов монолитных СО ЖНС для спектрального определения легирующих, микроэлементов и примесей в ЖНС.
5. Разработанные и аттестованные атомно-эмиссионные с индуктивно связанной плазмой и искровым источником возбуждения, рентгенофлуоресцентные методики анализа ЖНС, обеспечивающие аналитический контроль исследуемых материалов с требуемой точностью и чувствительностью.
6. Результаты внедрения разработанных методик в практику работы Испытательного центра Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов».

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждена методологией выполняемой работы, в основе которой лежит метрологическое обоснование и подтверждение точности получаемых результатов посредством

использования стандартных образцов категории ГСО, метода варьирования навески и метода «введено-найдено» для контроля правильности.

Основные результаты исследований доложены на 7-ой Международной конференции "Instrumental Methods of Analysis - Modern Trends and Applications" (ИМА 2011) (о. Крит, Греция, 18-22 сентября 2011 г.); 1-й Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 23-29 сентября 2012 г.); Международной молодежной научной конференция «XXXIX Гагаринские чтения» (г. Москва, 9-13 апреля 2013 г.); VII Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» (г. Москва, 3 декабря 2015 г.).

Публикации

По материалам работы опубликованы 15 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Мазалов И.С., Карачевцев Ф.Н. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). с. 107-120.
2. Дворецков Р.М., Петров П.С., Орлов Г.В., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Стандартные образцы новых марок жаропрочных никелевых сплавов и их применение для спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. т. 84. № 11. с. 15-22.
3. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № s. с. 483-497.
4. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Определение бора в сплавах системы Ni-Ti // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). с. 56-61.

5. Дворецков Р.М., Волкова О.С., Радзиковская В.Н., Бурова В.Н. Определение бериллия в современных авиационных материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). с. 5.
6. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Механик Е.А. Применение оптико-физических методов измерений для исследований состава новых авиационных материалов // Метрология. 2015. № 1. с. 60-68.
7. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Дворецков Р.М., Зябликова И.Н. Применение модельных растворов при разработке и реализации методик АЭС-ИСП // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 2. с. 10-15.
8. Дворецков Р.М., Курпякова Н.А., Колмыкова Н.А., Карачевцев Ф.Н. Исследование фазового состава диффузионного слоя теплостойкой стали ВКС10-У-Ш // Труды ВИАМ. 2015. № 10. с. 5.
9. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Дворецков Р.М. Определение кремния в никелевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой подготовкой // Труды ВИАМ. 2015. № 12. с. 7.
10. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. Применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // Труды ВИАМ. 2015. № 3. с. 10.
11. Дворецков Р.М., Мазалов И.С., Морозова Г.И., Филонова Е.В. Особенности легирования, фазового состава и структуры никелевого деформируемого жаропрочного сплава ВЖ172 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 4 (706). с. 12-18.
12. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих элементов методом АЭС-ИСП // Труды ВИАМ. 2014. № 11. с. 11.
13. Титов В.И., Гундобин Н.В., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Определение карбида кремния и нитрида алюминия в уплотнительном материале на основе никеля // Труды ВИАМ. 2014. № 5. с. 3.

14. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Спектрофотометрическое определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих тантал // Труды ВИАМ. 2014. № 8. с. 10.

15. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Механик Е.А. Определение легирующих элементов никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. т. 79. № 9. с. 6-9.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

1.1 Жаропрочные сплавы. История создания и области применения

Жаропрочными сплавами традиционно называют большую группу сложнолегированных сплавов, на основе элементов VIII группы периодической системы (Fe, Co, Ni) с добавками большого числа легирующих элементов. Главной особенностью таких сплавов является сохранение высокого сопротивления пластической деформации и разрушению при воздействии высоких температур и агрессивных окислительных сред.

В конце 30-х годов прошлого века с появлением в авиации концепции самолета с реактивным двигателем и первых газотурбинных двигателей (ГТД), конструкторам стало ясно, что одним из главных факторов, благодаря которому произойдет дальнейший прогресс в авиастроении, является увеличение рабочих температур и нагруженности ответственных деталей (лопаток ротора турбины, дисков, корпусов камер сгорания и др.) горячего тракта ГТД. Переход к использованию более высоких температур в ГТД, а также повышение требований к надежности и ресурсу изделий потребовал создания новых высоконадежных жаропрочных материалов.

Разработки жаропрочных материалов в мире начались, главным образом, в Англии, Германии, США примерно в одно и то же время в начале прошлого века [14]. В ранний период создание таких материалов шло путем упрочнения ферритных сталей. Одновременно разрабатывались и аустенитные сплавы на основе Ni и Co. В 1905 г. А. Маршем из Драйвер-Харрис Компани (Driver-Harris Company, USA) был запатентован сплав Нихром на основе твердого раствора Cr в Ni (80% Ni и 20% Cr) с небольшими добавками Si и Al, обладавший высокой стойкостью к воздействию температур при условии малых нагрузок [15]. В 1907 году Элвудом Хейнсом из Хайенс Стеллит Воркс (Haynes Stellite Works, USA) был изобретен сплав Стеллит - сверхтвердый сплав на основе Co и Cr [16]. Спустя

некоторое время сплавы подобного типа с добавками других элементов начали использовать для изготовления деталей газотурбинных двигателей.

Одной из первых жаропрочных сталей, использовавшихся для изготовления рабочих лопаток турбины с температурой 600 - 700°C была разработанная в Германии фирмой Крупп (Krupp) в 1936 году высоколегированная аустенитная сталь Тинидур, содержащая до 30% Ni и 15% Cr [17].

В 40-х годах в Великобритании фирмой Монд Никел Компани (Mond Nickel Company) был создан жаропрочный сплав Нимоник-80 - первый в серии высокожаропрочных дисперсионно-твердеющих сплавов на никель-хромовой основе с небольшими добавками Al и Ti [18].

Этот сплав использовался при производстве методом штамповки рабочих лопаток турбины одного из первых газотурбинных двигателей фирмы Ролс-Ройс (Rolls-Royce) в 1944 г. Лопатки турбины из сплава Нимоник-80 обладали высокой длительной прочностью при температурах 750-850°C [19].

В СССР разработка жаропрочных сплавов для газотурбинных установок была начата в 1938 г. и завершилась созданием первой отечественной жаропрочной стали, получившей применение в некоторых реактивных двигателях. Сталь марки ЭИ388, содержащая 15% Cr и 7% Ni, в 1946-1947 гг. по своим жаропрочным характеристикам при 750-850°C была близка к лучшим зарубежным сталям.

В Англии и США первоначально для изготовления лопаток газовых турбин широко применялись наряду с никелевыми сплавами, также сплавы на основе кобальта (имеющие более высокую стойкость по сравнению с никелевыми сплавами к солевой коррозии в морских условиях и к коррозии в продуктах сгорания топлива с повышенным содержанием серы и ванадия). Однако в настоящее время кобальтовые сплавы обеспечивают менее высокий температурный уровень работы по сравнению с высокожаропрочными сплавами на никелевой основе [20]. К тому же кобальт менее распространен в природе и является остродефицитным элементом для промышленности.

В СССР при разработке жаропрочных сплавов также приходилось учитывать отечественные сырьевые и шихтовые ресурсы, в частности, ограниченное производство кобальта. Это определило оригинальные пути легирования. Дальнейшие работы проводили со сплавами на никелевой и железной основах с интерметаллидным упрочнением, причем наиболее высокие характеристики жаропрочности были получены у сложнолегированных сплавов на основе никеля. Сплавами аналогичными по свойствам Нимоник-80 в СССР являются никелевые жаропрочные сплавы типа ЭИ437 созданные к 1948 году сотрудниками ВИАМ, ЦНИИЧермет и завода «Электросталь» при участии Ф. Ф. Химушина [21].

Большой импульс к развитию жаропрочные сплавы получили во время Второй мировой войны, их усовершенствование проходило путем создания новых композиций и процессов производства. В течение длительного времени в процессе гонки вооружений создавались тяговые реактивные двигатели главным образом для военных целей. Но в дальнейшем всё больший спрос демонстрировался энергетическими и транспортными предприятиями на газовые турбины для электростанций, газопроводных насосов и других приводных устройств. Для создания подобных изделий требовалась широкая номенклатура жаропрочных сплавов с различными характеристиками [22].

В послевоенный период прошлого века с началом активного освоения космоса разработка жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) приобрела ещё более бурный характер. Тот факт, что для обозначения данного класса материалов американскими учеными Симсом и Хагелем в 1972 г. впервые был использован такой термин как «суперсплавы» (superalloys), говорит одновременно и о высоком уровне свойств таких сплавов, и о сложности технологий их получения, и об их исключительной важности для промышленности [23].

На сегодняшний день в мире выпускается большое количество жаропрочных сталей и сплавов разного назначения, отличающихся по эксплуатационным характеристикам. При их изготовлении используются разные

технологии, а их химический состав весьма разнообразен, поэтому существуют разные подходы к их классификации. В первую очередь в соответствии с элементом основы - различают жаропрочные никелевые, кобальтовые сплавы и высоколегированные жаропрочные стали. Иногда, выделяют подгруппу жаропрочных железоникелевых сплавов, содержащих в значительных количествах оба эти элемента [24].

Жаропрочные сплавы используют при изготовлении многих деталей газовых турбин реактивной авиации, в судовых газотурбинных установках, стационарных газовых турбинах, при перекачке нефти и газопродуктов, в аппаратуре крекинг-установок, при гидрогенизации топлива, в нагревательных металлургических печах и многих других установках [25]. Помимо газовых турбин воздушного, морского, автомобильного транспорта и промышленного назначения жаропрочные никелевые сплавы находят применение в космических кораблях, ракетных двигателях, атомных реакторах и подводных лодках [26].

1.2 Характеристика и классификация жаропрочных никелевых сплавов

Как было отмечено выше, жаропрочные сплавы на основе никеля (ЖНС) имеют самый высокий уровень жаропрочности и занимают особое место в авиационной и аэрокосмической областях промышленности. ЖНС, в частности применяются для изготовления рабочих и сопловых лопаток турбины, камеры сгорания и других ответственных элементов конструкции ГТД [27]. Эти материалы эксплуатируются в условиях высоких динамических силовых нагрузок при высоких температурах, наиболее близких к температуре плавления [28].

По химическому составу ЖНС представляют собой сложнолегированные системы. Конкретная марка ЖНС может содержать одновременно до 10-15 химических элементов.

По технологии получения заготовок различают деформируемые, литейные и порошковые ЖНС [29-31]:

➤ Деформируемые - применяют для получения листов, проволоки, ленты, фасонных профилей и различных деталей ковкой, штамповкой или прессованием.

➤ Литейные - применяются для получения деталей путем отливки в керамические или металлические формы под давлением. Литейные никелевые сплавы обладают более высокой жаропрочностью по сравнению с аналогичными свойствами деформируемых сплавов, и позволяют отливать из них тонкостенные лопатки сложной конфигурации с развитой внутренней полостью и с минимальными припусками под механическую обработку.

➤ Порошковые - получают методами порошковой металлургии (механическое легирование, распыление расплавов и др.), а изделия из них путём спекания или сплавления порошкового материала. Аддитивные технологии производства изделий из порошковых материалов на в т.ч. основе ЖНС на сегодняшний день одно из самых перспективных и активно развивающихся направлений в авиации и космической индустрии [32, 33].

По структуре ЖНС можно разделить на [34-36]:

- дисперсионно-упрочненные сплавы на основе твердого раствора Ni (в этой группе можно выделить сплавы: поликристаллические, с направленной столбчатой структурой, с монокристаллической структурой и заданной кристаллографической ориентацией);

- интерметаллидные сплавы на основе интерметаллического соединения Ni_3Al ;

- эвтектические сплавы с дисперсионно-композиционным упрочнением волокнами или частицами карбидов и оксидов (SiC , Al_2O_3 , HfO_2 и др.).

Кроме того, разные марки жаропрочных никелевых сплавов отличаются по свойствам, прежде всего жаропрочности, а также коррозионной стойкости, механическим свойствам (пластичность, длительная прочность, термическая усталость, усталостная долговечность и др.).

Эксплуатационные свойства ЖНС зависят от технологии их производства: методов выплавки, условий разливки и кристаллизации, условий механической, термической или химико-термической обработки, фазового состава, макро- и микроструктуры, но первично свойства любого сплава формируются выбором легирующих элементов и микродобавок и их количественного соотношения в системе [37].

1.3 Требования к химическому составу жаропрочных никелевых сплавов

1.3.1 Роль отдельных элементов при легировании ЖНС

Предпринимаемые в течение долгого времени исследования структуры и фазового состава жаропрочных никелевых сплавов позволили расширить представления о механизме упрочнения материалов данного класса. Это, в свою очередь, дало возможность, осуществляя рациональное легирование, значительно увеличить температурный уровень их работы при одновременном улучшении многих других важных эксплуатационных свойств [38].

Современные ЖНС представляют собой чрезвычайно сложные и очень тонко сбалансированные системы, в них целенаправленно вводится большое количество легирующих элементов одновременно [39]. При этом положительное влияние какого-либо элемента на определенный механизм упрочнения может нивелироваться отрицательным влиянием на свойства, обусловленным образованием нежелательных фаз, снижающих пластичность или повышающих чувствительность к надрезу и т. д. Указанные обстоятельства привели к значительному усложнению теории легирования [40, 41].

Никель имеет температуру плавления 1453°C , но сам по себе не наделен высоким модулем упругости или низким коэффициентом диффузии (т.е. свойствами, обуславливающими повышенную длительную прочность) [42]. Однако сплавы на его основе применимы для наиболее тяжелых временных и

температурных режимов службы, а при более низких температурах могут служить в течение 100 000 ч.

Причины столь высокой стойкости, следующие [43]:

- а) широкие пределы легирования никеля без нарушения фазовой стабильности, поскольку его третья электронная оболочка почти заполнена;
- б) склонность к образованию поверхностных защитных оксидных слоев: внешнего NiO и второго оксидного слоя Cr_2O_3 , которые ограничивают перемещение металлических элементов к поверхности, а кислорода, азота, серы и других агрессивных элементов внутрь сплава;
- в) склонность при высоких температурах к дополнительному образованию поверхностных защитных оксидных слоев, богатых Al_2O_3 и обеспечивающих сплавам исключительно высокую стойкость против окисления.

Исходя из фазового состава ЖНС, разработчики сплавов все легирующие и примесные элементы условно подразделяют на следующие группы [44-46]:

1. входящие, главным образом, в состав твердого раствора, т.е. стабилизирующие никелевую γ -матрицу (Cr , Co , Mo , W);
2. входящие, преимущественно, в состав γ' -фазы, т.е. формирующие и упрочняющие ее (Al , Ti , Nb , Ta , Hf);
3. элементы, упрочняющие границы зерен (C , B , Zr);
4. вредные примеси (Pb , Sn , Sb , As , Te , P , S , O и др.);

Суммарная концентрация основных легирующих элементов может достигать 50% по массе. Процесс создания ЖНС характеризуется множеством нюансов и тонкостей, поэтому металлургами на основании фундаментальных исследований и многолетнего опыта сформулированы основные принципы легирования ЖНС [47-49]:

- ✓ для того, чтобы получить необходимое количество γ' -фазы (для литейных сплавов это порядка 60-70%, для деформируемых существенно меньше, порядка 20-30%, а для интерметаллидных сплавов наоборот больше, до 80-95%) нужно точно подбирать содержание суммы Al , Ti , Ta ;

✓ основные легирующие элементы необходимо подобрать так, чтобы размерное несоответствие кристаллических решеток матрицы и упрочняющей фазы (γ/γ' -мисфит) было небольшим с минимальной поверхностной энергией для предотвращения укрупнения частиц γ' -фазы;

✓ при чрезмерно высоком комплексном легировании Cr, Mo, W жаропрочность сплавов снижается, т.к. образуются нежелательные топологически плотноупакованные фазы (ТПУ-фазы), а также интерметаллидные фазы типа μ , σ , P, R с другими элементами, в виде грубых скоплений или пластинчатых выделений, которые вызывают охрупчивание;

✓ состав также должен быть подобран таким образом, чтобы избежать деградации поверхности в среде рабочего газа при высокой температуре;

✓ содержание вредных примесей должно быть сведено к минимуму.

При разработке новых ЖНС учитывается, что каждый элемент, используемый при легировании, придаёт ЖНС определённые свойства, причём от количества и сочетания элементов будет зависеть общий эффект, положительный или отрицательный, на свойства сплава (Таблица 1).

Таблица 1 - Влияние разных элементов на свойства ЖНС [50-52]

Элемент	Краткое описание эффектов от легирования ЖНС	Ссылки
1	2	3
Co	оказывает положительное влияние на жаропрочность, технологичность (ковкость), а также на термическую стойкость твердого раствора и упрочняющей фазы	[53]
Cr	главным образом улучшает коррозионную стойкость и окислительную стойкость	[54]
Al, Ti	способствуют образованию высокодисперсной фазы на основе интерметаллидного соединения Ni_3Me , имеющей ГЦК-решетку когерентную с γ -матрицей	[55, 56]

Продолжение Таблицы 1

1	2	3
Mo, W	повышают термическую стойкость твердого раствора путем торможения процессов разупрочнения при высоких температурах, повышают температуру рекристаллизации твердого раствора	[57, 58]
Ta, Nb	способствует повышению термической стойкости твердого раствора и участвует в образовании упрочняющих фаз: ИМ-фазы типа Ni_3Nb , γ' -фазы, карбидов NbC	[59, 60]
Fe	ухудшает жаропрочные свойства в сложнолегированных литейных ЖНС, поэтому содержание железа ограничивается в таких сплавах, при этом детали из железоникелевых сплавов хорошо свариваются, а сплавы типа пермаллой (45-80 % Ni) обладают хорошими магнитными свойствами	[61]
Si, Mn	повышают стойкость к окислению, оказывают положительное влияние на жаростойкость, но отрицательное - на длительную прочность и пластичность	[62, 63]
B	при старении выделяется в виде боридных фаз различного состава (Me_3B_2 , Me_5B_3), преимущественно по границам и на стыках зерен, что способствует резкому замедлению диффузионных процессов по границам зерен, бориды также захватывают вредные примеси	[64]
Zr	введение минимальных добавок улучшает характеристики ползучести, этот элемент сегрегирует по границам зерен, препятствуя образованию трещин и ослабляя зернограницную диффузию, связывает вредные примеси	[65]
V	карбидообразующий элемент, способствует повышению жаропрочности, однако оказывает отрицательное влияние на жаростойкость	[66]
Hf	активный карбидообразующий и упрочняющий γ' -фазу элемент, подавляет возникновение межзеренного разрушения, что обеспечивает сплав выдающуюся долговечность в условиях ползучести	[67]
Mg, Ca	минимальные добавки приводят к улучшению жаропрочных свойств и штампуемости, т.к. способствуют измельчению частиц γ' -фазы, а также приводят к связыванию серы	[68, 69]
C	образует труднорастворимые карбиды TiC, $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и др., в присутствии W и Mo - двойные карбиды типа Me_6C ; перераспределение карбидов в ЖНС в интервале закалочных температур сильно влияют на длительную прочность и пластичность сплавов	[70, 71]

Продолжение Таблицы 1

1	2	3
S	при большом содержании приводит к резкому снижению жаропрочности, образуя с железом, никелем и кобальтом легкоплавкие эвтектики, снижает прочность границ зерен	[72]
P, Pb, Bi, Te, Sn, Se, Tl, Sb, As и др.	даже малые количества этих примесей оказывают отрицательное влияние, как на длительную прочность, так и на пластичность	[73, 74]

1.3.2 Тенденции в области легирования и технологий изготовления жаропрочных никелевых сплавов

Постоянное стремление повысить жаропрочные свойства за счет легирования привело к разработке литейных монокристаллических сплавов, содержащих новый легирующий элемент - Re. Было установлено, что из всех легирующих элементов Re наиболее эффективно повышает длительную прочность никелевых сплавов [75]. Развитие этого направления привело к получению высокорениевых жаропрочных сплавов, в которых концентрация Re увеличена до 9-12% [76, 77].

В дальнейшем для стабилизации фазового состава и снижения вероятности выделения ТПУ-фаз было предложено высокорениевые ЖНС легировать относящимся к платиновой группе металлов Ru [78], обладающим рядом преимуществ по сравнению с Re. Он имеет почти в два раза меньшую плотность, менее склонен к образованию ТПУ-фаз и практически не ликвидирует в процессе кристаллизации [79, 80]. Недостатком этого дефицитного элемента является его высокая стоимость.

Параллельно с совершенствованием системы комплексного легирования и введением новых элементов, в последнее время в области технологии

производства турбинных лопаток наметился устойчивый переход от равноосного литья к направленной и монокристаллической кристаллизации [81-83].

Отсутствие в монокристаллах большеугловых границ зерен исключило потребность во введении С, В, Zr специально для упрочнения межзеренных границ [84]. Положительные эффекты были получены от введения в состав сплавов микродобавок La, Ce, Y и других РЗМ, что способствовало [85-87]:

- уменьшению влияния вредных примесей, вследствие высокой химической активности РЗМ, которые образуют с вредными примесями (S, С, О, Р) тугоплавкие химические соединения [88];
- расположению поверхностно-активных элементов - РЗМ на поверхностях раздела (границы зерен, блоков, межфазные границы γ/γ' и т.д.), упрочнению поверхности раздела фаз и задержке развития диффузионных процессов [89].

Таким образом, список легирующих элементов, входящих в состав ЖНС, можно дополнить ещё несколькими элементами (Таблица 2).

Таблица 2 - Влияние легирующих элементов и микродобавок на свойства ЖНС

Элемент	Краткое описание эффектов от легирования ЖНС этим элементом
Re	наиболее эффективно повышает длительную прочность повышает вероятность образования ТПУ-фаз
Ru	стабилизирует фазовый состав ЖНС, снижая вероятность выделения ТПУ-фаз
La, Ce, Y и др. РЗМ	являются эффективными рафинирующими добавками, удаляют S, Р; задерживают развитие диффузионных процессов на границах фаз; уменьшают ликвационную неоднородность сплавов; способствуют повышению стойкости к высокотемпературной коррозии

Необходимо отметить, что некоторые марки жаропрочных никелевых сплавов - ВЖМ4, ВЖМ5, ВКНА-25, ВЖ175, могут иметь заданную структуру, существенным элементом которой служат наночастицы, тормозящие движение дислокаций, в связи с чем технология получения подобных материалов, в результате которой сплав переходит в наноструктурированное состояние, имеет свои особенности [90, 91].

Основу технологии получения наноструктурированных ЖНС составляют два металлургических процесса: высокотемпературное вакуумное рафинирование расплава (очистка расплава от примесей O, N, S до содержания менее 0,001 % масс.) и микролегирование [92, 93]. При введении РЗМ в чистый металл отсутствуют условия для образования оксидов, нитридов и сульфидов с РЗМ, и все введенные РЗМ идут на образование наноструктурных составляющих. РЗМ в качестве поверхностно-активных элементов способствуют выделению наночастиц упрочняющих фаз в процессе последующей термической обработки материала. «Нанотехнологический процесс микролегирования» – это процесс введения 0,1-0,001 % масс. РЗМ в заранее подготовленный расплав с целью формирования при последующей термической обработке наноструктурированного состояния сплава [94, 95]. Таким образом, для получения наноструктурированных литейных и деформируемых ЖНС с высокими показателями свойств необходимо выполнение следующих условий:

- вакуумное рафинирование расплава;
- получение содержания основных легирующих элементов с минимальным отклонением от диапазона установленного по ТУ - не более $\pm 0,3$ % масс.;
- обеспечение содержания в сплаве точно дозированного количества микролегирующих добавок РЗМ;
- точное соблюдение температурных и временных параметров литья и термообработки, окончательно формирующих наноструктурное состояние.

1.3.3 Отечественные и зарубежные нормативные требования к химическому составу жаропрочных никелевых сплавов

Рекомендации по применению, свойства и требования к химическому составу широко используемых в отечественной промышленности марок ЖНС отражены в следующих стандартах, действующих на территории нашей страны: ГОСТ Р 52802-2007 «Сплавы никелевые жаропрочные гранулируемые» и ГОСТ 5632-2014 «Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные».

Такие стандарты как А 494, А 1002, В 446, В 574, В 599, В 637, В 719, В 805, F 1684 F 3056 и др. американской организации АСТМ (ASTM, American Society for Testing and Materials) на жаропрочные и жаростойкие никелевые сплавы, в основном содержат требования к составу, которые незначительно (на 1-2% масс.) отличаются от отечественных нормативных документов.

Европейский стандарт EN 10095:1999/АС:2001 «Жаропрочные стали и никелевые сплавы» а также международные стандарты на никелевые сплавы серии ИСО (ISO 12725:1997 «Отливки из никеля и никелевых сплавов»; ISO 6208:1992 «Плиты, листы и полосы из никеля и никелевых сплавов»; ISO 9722:1992 «Никель и никелевые сплавы. Химический состав и формы деформированных изделий»; ISO 9723:1992 «Прутки из никеля и никелевых сплавов»; ISO 9724:1992 «Проволока и тянутые заготовки из никеля и никелевых сплавов»; ISO 9725:1992 «Поковки из никеля и никелевых сплавов») также содержат похожие требования к содержанию легирующих элементов.

В целом, обобщая требования отечественных и зарубежных стандартов к химическому составу ЖНС, можно сделать вывод, что они схожи между собой.

Однако стоит заметить, что основополагающие нормативные документы содержат информацию о химическом составе не всех ЖНС, в частности там отсутствуют марки новых жаропрочных никелевых сплавов. ЖНС последних поколений выплавляются на основе новых химических композиций и технологий,

изделия из них выпускаются небольшими сериями. В таких случаях на конкретный материал или продукцию разрабатываются технические условия (ТУ), которые содержат требования к химическому составу. ТУ на новые сплавы и материалы, как правило, в свободном доступе отсутствуют, однако информацию о составах ЖНС последних поколений, отражающую тенденции в области легирования, можно найти в научных публикациях и других источниках [96-100].

Эволюционное развитие литейных жаропрочных никелевых сплавов привело к созданию I-VI поколений сплавов (Таблица 3), температура плавления которых повышалась за счет увеличения общего содержания тугоплавких элементов Mo, W, Ta, Re и Ru и совершенствования технологий выплавки [101, 102].

Таблица 3 - Сравнение химического состава некоторых зарубежных марок литейных ЖНС I-VI поколений

Сплав	Содержание элементов, масс. %										Поколение
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ru	Ta	Al	Co	Другие	
CMSX-2	8,0	1,0	0,6	8,0	-	-	6,0	5,6	5,0	-	I
PWA-1480	10,0	1,5	-	4,0	-	-	12,0	5,0	5,0	-	I
PWA-1484	5,0	-	2,0	6,0	3,0	-	8,7	5,6	10,0	0,1 Hf	II
CMSX-4	6,5	1,0	0,6	6,0	3,0	-	6,5	5,6	9,0	0,1 Hf	II
CMSX-10	2,0	0,2	0,4	5,0	6,0	-	8,0	5,7	3,0	0,1 Nb	III
TMS-75	3,0	-	2,0	6,0	5,0	-	6,0	6,0	12,0	0,1 Hf	III
PWA-1497	2,0	-	2,0	6,0	6,0	3,0	8,3	5,6	16,5	0,2 Hf	IV
TMS-138	6,0	-	3,0	6,0	5,0	2,0	6,0	6,0	6,0	-	IV
TMS-162	2,9	-	3,9	5,8	4,9	6,0	5,6	5,8	6,0	0,1 Hf	V
TMS-196	4,6	-	2,4	5,0	6,4	5,0	5,6	5,6	5,6	0,1 Hf	VI

Re-Ru-содержащие литейные жаропрочные никелевые сплавы IV-VI поколений имеют наибольшую высокотемпературную длительную прочность и

термическую стабильность [103-105]. Кроме того, в последние два десятилетия в мире были созданы экономно легированные жаропрочные интерметаллидные сплавы (ИМ-сплавы) на основе соединения Ni_3Al (IC-50, IC-221M, IC-6, Haynes 214, ВКНА), которые являются отдельным классом конструкционных высокотемпературных материалов [106-110]. ИМ-сплавы на основе Ni_3Al также могут быть легированы Re и РЗМ, но в отличие от ЖНС содержать большее количество Al до 8-11% масс., благодаря чему объемная доля γ' -фазы в них может достигает 80-95%.

Для реализации потенциальных возможностей монокристаллической структуры материала ВИАМ созданы специальные высокожаропрочные сплавы типа ВЖМ (легированные Re ВЖМ1, ВЖМ5, ВЖМ7; Re-Ru-содержащие ВЖМ4, ВЖМ6, ВЖМ8) с рабочими температурами до 1170°C [111]. Это многокомпонентные системы, содержащие до 15 легирующих элементов, включая суммарное высокое содержание таких тугоплавких элементов, как W, Mo, Ta, Nb, а также Re и Ru [112, 113]. Из сплавов типа ВЖМ отливают монокристаллические лопатки ротора турбины с транспирационным охлаждением для перспективных авиационных ГТД [114]. Сплав ВЖМ4 внесен в спецификацию двигателя ПД-14 для самолета МС-21.

Для применения в деталях с ещё более высокой рабочей температурой, например, в камерах сгорания - до 1250°C, турбинах - в качестве сопловых охлаждаемых лопаток, створок регулируемого сопла - до 1200°C, ВИАМ разработаны жаропрочные ИМ-сплавы на основе соединения Ni_3Al - это сплавы системы Ni-Al-Cr-Mo-W-Ti-Co с повышенным содержанием Al серии ВКНА (ВКНА-1В, ВКНА-1ВР - микролегированные Hf и Zr соответственно, ВКНА-4, микролегированный La) [115-117]. Сплавы ВКНА-1ВР и ВКНА-4 также внесены в спецификацию двигателя ПД-14 для самолета МС-21.

Обобщая данные о химическом составе деформируемых, литейных, наноструктурированных, интерметаллидных, порошковых сплавов в т.ч. железо-никелевых и никель-кобальтовых, полученные из российских и международных

нормативных документов, научных публикаций и технической литературы [118-124], а также с учетом возможных предельных отклонений и тенденций легирования в ближайшем будущем, целесообразно сгруппировать элементы и обозначить суммарные диапазоны их содержания в разных марках ЖНС - Таблица 4.

Таблица 4 - Диапазоны содержаний легирующих, микролегирующих и некоторых элементов-примесей жаропрочных сплавов на основе никеля, % масс

№	Элемент-примесь	Диапазон содержаний, % масс.
1	Ni	15,0 – 60,0
2	Co	0,01 – 60,0
3	Fe	0,0005 – 50,0
4	Mn	0,0001 – 40,0
5	Cr	0,001 – 40,0
6	Al	0,01 – 25,0
7	Ti	0,001 – 5,0
8	Mo	0,01 – 20,0
9	W	0,01 – 20,0
10	Nb	0,01 – 15,0
11	Ta	0,02 – 10,0
12	Re	0,02 – 15,0
13	Ru	0,02 – 10,0
14	Cu	0,0005 – 5,0
15	Si	0,0001 – 8,0
16	B	0,0001 – 5,0
17	Ce	0,0002 – 0,5
18	Y	0,0001 – 5,0
19	La	0,0001 – 0,5
20	P	0,0005 – 1,0
21	V	0,005 – 2,0
22	Zr	0,005 – 2,0
23	Hf	0,005 – 2,0
24	Mg	0,0001 – 0,5
25	Ca	0,001 – 0,5
26	Газообразующие примеси (C, S, O, N)	0,002 – 0,2
30	Другие примеси	<0,001

Стоит отметить, что одним из обязательных условий получения высоких и стабильных свойств ЖНС и особенно наноструктурированных является получение химического состава конкретной марки сплава в узких диапазонах по основным легирующим элементам ($\pm 1-2$ % масс.). Для стабилизации химического состава применяют технологии выплавки сплавов с проведением анализа металла в процессе плавки, который включает отбор проб металла по ходу плавки, анализ химического состава металла и доводку состава расплава по результатам анализа путем подшихтовки до оптимального [125].

Если учесть сложность и многостадийность разных технологических процедур, по которым получают упомянутые выше типы сплавов, а также большой набор элементов и высокую стоимость некоторых используемых металлов, можно сделать вывод, что разработка и производство жаропрочных никелевых сплавов, полуфабрикатов и изделий из них являются весьма трудоемким, наукоемким и дорогостоящим процессом. Аналитический контроль является неотъемлемой и важнейшей информационной составляющей оценки качества жаропрочных никелевых сплавов. На предприятиях, занимающихся разработкой и производством жаропрочных никелевых сплавов, необходима система аналитического контроля всех стадий технологического процесса: разработки, испытаний, производства, сертификации готовой продукции и т.д., располагающая высокоточными, чувствительными, робастными и многоэлементными методами.

1.4 Аналитический контроль жаропрочных никелевых сплавов

1.4.1 Современные методы анализа жаропрочных никелевых сплавов и материалов на основе никеля

Аналитический контроль жаропрочных никелевых сплавов имеет два основных направления развития: первое - исследование и разработка методов многоэлементного анализа, робастных по отношению к изменению матричного

состава и обладающих высокой точностью; второе - исследование и разработка экспресс-методов, позволяющих быстро, без сложной подготовки пробы (например, растворения), с достаточной точностью сопровождать анализом все этапы производства ЖНС.

Опубликованные методы анализа никелевых сплавов, в т.ч. жаропрочных, за последние 10-15 лет позволяют сделать вывод, что для решения первой группы задач наиболее востребованы методы атомно-эмиссионной (АЭС ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) (Рисунок 1).

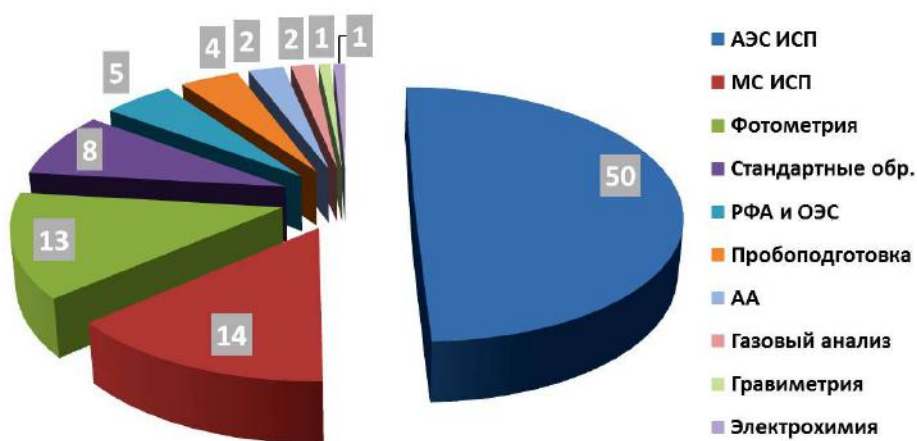


Рисунок 1 - Опубликованные методы анализа ЖНС и близких по составу объектов (количество публикаций по данным научной электронной библиотеки e-library), %.

Классические методы химического анализа (гравиметрия, титриметрия) имеют большую историю использования, точны, и не требуют специальной аппаратуры. Фотометрия и электрохимические методы обладают хорошей селективностью, имеют возможность автоматизации процесса анализа, при этом соответствующая аппаратура давно выпускается серийно и имеет невысокую цену. Метод атомно-абсорбционного анализа обладает низкими пределами обнаружения для некоторых элементов 10^{-5} - 10^{-6} мкг/мл и хорошо автоматизирован. Все перечисленные методы продолжают использоваться в

аналитическом контроле никелевых сплавов для определения в т.ч. Ni, Co, Cu, W, Mo, Re, Ce, Y, P и др. элементов [126-131] однако, эти моноэлементные методы менее пригодны для комплексного исследования состава металлургических объектов со сложной матрицей, каковыми являются ЖНС, чем спектральные методы.

Определение газообразующих примесей C, S, O, N в ЖНС методом высокотемпературной газовой экстракции и определение ультранизких содержаний примесей Pb, Bi, Ag, Te, Sn, Se, Tl, Sb, As и др. на уровне менее 10^{-4} % методом масс-спектрометрии в данной работе рассматриваться не будут.

Среди спектральных методов, используемых в металлургии, хорошо зарекомендовал себя метод атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым способом возбуждения (ИАЭС). Основное достоинство искры составляет высокая стабильность условий разряда и, следовательно, необходимая в количественном анализе стабильность условий возбуждения [132]. Данный метод не требует сложной химической пробоподготовки. Подготовка к анализу, как правило, сводится к заточке на плоскость поверхности твердых образцов и ее очистка от поверхностных загрязнений. С помощью ИАЭС можно получать информацию о количественном содержании нескольких десятков элементов одновременно, метод позволяет проводить определение состава различных объектов черной и цветной металлургии в широком диапазоне концентраций - от 10^{-3} % до высоких содержаний при условии однородности исследуемого материала в объеме [133]. Серьезным ограничением метода ИАЭС является необходимость градуировки с использованием стандартных образцов (СО), соответствующих составу анализируемой пробы [134].

Важными достоинствами обладает метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), который применяется для анализа некоторых ЖНС [135, 136]. Диапазон определяемых содержаний от 10^{-2} - 10^{-3} % до 100%. РФА является неразрушающим методом, как и ИАЭС не требует сложной пробоподготовки; но, чтобы получить

результаты с лучшей точностью, РФА так же необходима градуировка с помощью СО, адекватных анализируемым пробам [137, 138].

Оба твердотельных метода, благодаря экспрессности, удовлетворяют требованиям контроля технологических процессов при производстве ЖНС, где требуется корректировка состава путем подшихтовки. Однако стоит отметить, что в работах, посвященных использованию методов РФА и ИАЭС для анализа других металлургических объектов отмечается важность применения адекватных СО [139, 140], а также недостатки и ограничения приемов и способов, позволяющих обойтись без СО. При отсутствии адекватных СО в РФА возможно использование приема, получившего название способ фундаментальных параметров - применение фундаментальных зависимостей интенсивностей спектральных линий от химического состава образцов [141-143]. Недостатком этого способа является низкая точность определения содержания некоторых легирующих элементов и примесей, а реализация такого способа возможна только при наличии результатов предварительных исследований и специального программного обеспечения.

1.4.1.1 Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой

Ведущим спектральным методом анализа металлургических материалов является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [144, 145]. К преимуществам метода можно отнести: возможность одновременного определения макро- и микрокомпонентов; предел определения находится для многих элементов на уровне 10^{-4} % (при использовании приемов концентрирования он снижается до 10^{-6} %); градуировку по стандартным растворам чистых элементов; в отсутствие адекватных СО контроль правильности анализа проводится, в том числе, с использованием модельных растворов [146, 147].

Высокий потенциал и широкие возможности метода АЭС ИСП позволяют использовать его для таких сложных матриц как продукты переработки сульфидных медно-никелевых руд – была разработана криминалистическая методика, позволяющая идентифицировать изъятые из незаконного оборота продукты переработки сульфидных медно-никелевых руд не только в чистом виде, но и в смесях с другими продуктами металлургического производства или со специально добавленными маскирующими веществами [148]. Однако для применения метода АЭС ИСП и максимального использования преимуществ многоэлементного анализа важно выбрать или разработать способ полного перевода всех элементов из твердых проб в раствор, а также найти способ учета матричных и межэлементных влияний.

Из литературных данных [149, 150] о растворении чистых металлов известно, что матричный элемент Ni и некоторые легирующие элементы Co, Al, Mn, Cu, Fe, B, La, Ce, Y растворяются в разбавленной азотной или разбавленной соляной кислотах, при этом Ni, Co, Al, Fe пассивируются концентрированной азотной кислотой, а такие элементы как Re и V растворяются только в концентрированной азотной кислоте. Металл Ru не растворяется в разбавленных кислотах и царской водке. Металл Cr пассивируется и разбавленной, и концентрированной азотной кислотой, и царской водкой. Тугоплавкие металлы Mo, W, Nb, Ta, а также Ti, Zr, Hf и Si растворяются в концентрированной азотной кислоте только в присутствии фтороводородной кислоты, при этом Ti пассивируется разбавленной азотной кислотой, а Nb и Mo – концентрированной.

В присутствии фтороводородной кислоты такие элементы как La, Ce, Y, Ca, Mg, Al образуют малорастворимые фториды, что исключает использование растворения с HF для определения данных элементов [151].

В кислой среде могут образовываться кремниевые кислоты типа $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с переменным содержанием SiO_2 и H_2O , которые представляют собой полимеры, очень мало растворимые в воде и разлагающиеся только при нагревании или действием концентрированных щелочей или фтороводородной кислоты. При

разложении проб с Si в присутствии HF велика вероятность образования неустойчивого летучего соединений SiF_4 и потери Si [152].

Азотная кислота окисляет фосфор до ортофосфорной кислоты [153]. В связи с этим возможно образование малорастворимых фосфатов некоторых элементов ЖНС, что представляет трудность для определения, прежде всего, самого фосфора, как примесного элемента.

Необходимо отметить, что входящие в состав ЖНС элементы образуют друг с другом твердые растворы и интерметаллидные фазы, в углеродсодержащих ЖНС образуются труднорастворимые карбиды TiC , NbC , SiC , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и т.п., в присутствии W и Mo - двойные карбиды типа $(\text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$, а также другие химические соединения - бориды, силициды, оксиды NiO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 [154]. Присутствие таких компонентов в некоторых марках ЖНС может потребовать более жестких условий разложения для них.

Для ряда сплавов на основе никеля разработаны способы разложения в открытых системах для последующего определения некоторых легирующих элементов (Таблица 5).

Таблица 5 - Некоторые способы растворения сплавов на основе никеля в открытых сосудах

Объект анализа	Определяемые элементы	Способ разложения	Ссылки
1	2	3	4
Никель, никелевые сплавы	Al, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Si	Растворение в 20% HCl при слабом нагреве до полного растворения образца. $C_{\text{Mat}} = 5$ мг/мл.	[155]
	Cu, Fe, Mg, Mn, Si	Растворение в HNO_3 (1:1) с добавлением нескольких капель HF. $C_{\text{Mat}} = 1$ мг/мл.	
	La, Ce, Nd, Pr	Растворение в HCl (1:1). $C_{\text{Mat}} = 0,5$ мг/мл.	
	Al, B, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, Ti, V, Zr	Растворение в смеси HCl и HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 20$ мг/мл.	

Продолжение Таблицы 5

1	2	3	4
Сплавы типа Нимоник	Cu, Al, Ce, La, Y, Zr, Mn, Ti	Разложение в HCl (1:1), окисление HNO ₃ (1:1), упаривание, разбавление водой и фильтрование.	[155]
Сплавы типа Нимоник	Cu, Cr, W, Nb, Ti, Mo, V, Mn	Растворение в смеси H ₃ PO ₄ + HCl + HNO ₃ ; добавление H ₂ SO ₄ и выпаривание раствора до начала образования паров. Остаток растворяется в воде с добавлением H ₂ C ₂ O ₄ .	
Сплавы Ni с Fe	Ni	Навеска 5 г + 50 мл конц. H ₂ SO ₄ + 50 мл конц. HNO ₃	[156]
Сплавы Ni с Cu	Co, Cu, Fe, Ni, Mn	Навеска 5 г + 20 мл смеси H ₂ O + HNO ₃ + HClO ₄ (1:1:3)	
Сплавы Ni с Cr	Ni Cr	Навеска 0,5 г + 20 мл смеси H ₂ O + HNO ₃ + HCl (4:1:3) + 10 мл HClO ₄ (нагревают до появления дыма) Навеска 0,5 г + 10 мл 70% HClO ₄ + 10 мл 85% H ₃ PO ₄	
Сплавы на никелевой основе	W, Ti, Mo, Nb, V	Растворение в смеси концентрированных HCl, HNO ₃ , HF соотношением 25:3:5 с упариванием досуха и последующим добавлением 9%-щавелевой кислоты и дополнительным количеством HCl для растворения образовавшихся солей	[157]
Сплавы ЖС6, ЖС16, ЖС26, ЖС30, ЖС32, ВЖЛ12, ЭП975, ЭИ151	Микродобавки Zr, Ce, La, Y	Растворение в смеси концентрированных HCl, HNO ₃ , HF с упариванием досуха и последующим добавлением хлорного железа и аммиака для соосаждения гидроксида железа и Zr, Ce, La, Y; далее гидроксид железа отфильтровывается и промывается от образовавшихся растворимых аммиачных комплексов Ni и Co и затем растворяется в HCl	[158]
Сплавы на основе никеля	Al, B, Co, Cr, Fe, Hf, Mo, Ta, Ti, W	Растворение проб в минеральных кислотах и NaOH	[159]

Продолжение Таблицы 5

1	2	3	4
Сплавы Ni с Si (содержание Si 12,5-14,5% масс.)	Ni, Si	Использовалась растворение без нагрева навески 0,1 г в 40 мл HNO ₃ (1:1) + 2 мл HF	[160]
ЖНС	Следы Si, B, P	Растворение в концентрированной HClO ₄ при 150°C, затем охлаждение, осаждение Ni в виде кристаллогидратов перхлората никеля Ni(ClO ₄) ₂ , далее ультразвуковая обработка полученной смеси, определение элементов в надосадочном слое раствора	[161]
Сплавы на основе Ni и Fe-Ni	Следы B	Отделение бора от матрицы с помощью дистилляции в виде метилового бората	[162]
ЖНС		Поэтапное осаждение мешающих элементов Fe, W, Nb, Ta	[163]

Однако перечисленные способы пробоподготовки не гармонизированы с последующим одновременным определением всех микроэлементов в ЖНС, в т.ч. Si, B, P, Cu, Fe, La, Ce, Y, Zr, Ca, Mg.

Резюмируя информацию о способах растворения жаропрочных сплавов на основе никеля отметим, что приведенные способы разложения предлагается использовать для определения разных групп элементов только в конкретных марках сплавов. В способах разложения, приведенных в табл. 8, используют длительный нагрев на плите в негерметичных емкостях с добавлением большого количества кислот HCl или HNO₃. Для перевода в раствор тугоплавких металлов дополнительно применяют последовательное добавление фосфорной, серной и щавелевой кислот, что увеличивает количество используемых реагентов и повышает вероятность загрязнения. Растворение с HF предлагается использовать в т.ч. для определения Mg и Si, хотя указанные элементы имеют свои особенности

при взаимодействии с HF. Эти способы являются многостадийными и содержат операции упаривания, фильтрования, сплавления и последующего растворения образовавшихся осадков, в связи с этим повышается вероятность потери вещества из-за разбрызгивания при кипении растворов, в виде летучих соединений или в процессе соосаждения и т.д. Таким образом, возникает сомнение в применимости данных способов вскрытия проб для других марок ЖНС, а также становится актуальной задача уменьшения количества реагентов, операций и времени вскрытия.

Во многих публикациях особое внимание уделено подготовке проб твёрдых образцов труднорастворимых продуктов металлургического производства с помощью микроволновых систем пробоподготовки (МСПП) для последующего анализа спектральным методом с индуктивно связанной плазмой [164, 165]. А именно - автоклавному разложению в МСПП возвратного металлсодержащего сырья, конструкционных высоколегированных сталей, ферросплавов, магнезиальных огнеупоров, железорудного сырья, наплавочных порошков на никелевой основе, содержащих Fe, Cr, В и Si [166-168]. В этих работах показано, что микроволновая пробоподготовка в автоклавах обладает рядом преимуществ перед традиционным способом обработки кислотами при нагревании в негерметичных ёмкостях.

В большинстве случаев для разложения сложных по составу проб в автоклавах используют смеси различных реагентов. При повышенной температуре и давлении разлагающая активность существенно увеличивается [169].

При разложении проб Re-содержащего сырья, в т.ч. отходов жаропрочных сплавов (твёрдые остатки от выщелачивания, шлифотходы и т.д.), были использованы такие способы пробоподготовки как автоклавное растворение в течение 0,5-2 ч при температуре 200-220°C в различных концентрированных смесях, наиболее эффективными из которых оказались: ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) и ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) [170].

Для перевода в раствор Co, Ti, Ta, Cr, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, V, Zr, Si из металлокерамических твердых сплавов на основе карбида вольфрама применяют автоклавную пробоподготовку в смесях HF, HNO₃, HCl и NH₄F. Применение фторида аммония вместо HF позволяет более надежно определять кремний и получать меньшую интенсивность сигнала холостого опыта [171].

Метод автоклавного разложения применительно к ЖНС используют для перевода в раствор проб, содержащих в том числе Re с Ru, при этом используются концентрированные кислоты: например, 20 мл смеси (HCl + HNO₃ + HF) для разложения навески 0,1 г [172]; или H₂SO₄ с добавлением H₂O₂ и использованием в качестве поглотителя 20%-ного раствора NaOH для предотвращения потери летучих соединений Ru [173].

Следует, однако, отметить, что избыток используемых для разложения реагентов может приводить к помехам при анализе методом АЭС ИСП. Повышение концентрации HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, NaOH и др. в растворе, например, занижает аналитические сигналы элементов [174, 175].

Обобщая информацию о вскрытии труднорастворимых проб, в т.ч. ЖНС в замкнутых системах, следует отметить, что данный подход к пробоподготовке является актуальным и перспективным для жаропрочных материалов на основе никеля, но имеет ряд особенностей и ограничений. В опубликованных источниках данный способ пробоподготовки не применялся для последующего многоэлементного анализа ЖНС. С учетом того, что применяемые реагенты могут оказывать депрессирующее влияние на аналитический сигнал определяемых элементов в АЭС ИСП, применение МСПП для ЖНС требует дополнительных исследований и разработки методики пробоподготовки.

Высокая температура индуктивно связанной плазмы (более 6000 К) приводит к испусканию богатого линиями спектра [176]. Поэтому при анализе металлургических материалов сложного состава методом АЭС ИСП возникают трудности из-за матричных помех и спектральных наложений. Одним из наиболее простых вариантов исключения негативного влияния данных факторов на

результаты анализа АЭС ИСП является выбор свободных от наложений спектральных линий.

При определении Та в ЖНС от 0,4 до 1% методом АЭС ИСП в качестве аналитической линии Та используют спектральную линию 240,063 нм [177], свободную от интерференций Ni, Cr, W, Mo, Al, Ti и Nb, содержащихся в некоторых литейных ЖНС. При анализе некоторых никелевых сплавов и нанопорошков Ni-Co в качестве аналитических линий использованы резонансные линии Ru 240,272 нм и В 279,773 нм [178]. Однако рядом с линией Та 240,063 нм находятся линии Re 240,074 нм и Hf 240,082 нм. На линии рутения и бора возможны наложения Re 240,260 нм, Cr 240,273 нм и Ni 249,781 нм соответственно. Разрешения спектрального оборудования может быть недостаточно для четкого разделения данных линий при анализе сплавов, содержащих такое сочетание элементов одновременно.

Таким образом, несмотря на наличие большого количества атомных и ионных спектральных линий в АЭС ИСП, для таких сложных объектов как ЖНС необходимо изучить не только резонансные, но и менее интенсивные спектральные линии аналитов.

Еще одним методическим приемом устранения матричного влияния и повышения чувствительности в методе АЭС ИСП является использование отделения аналитов путем гидридной генерации паров, например, при определении As и Se. В этом случае при выборе компромиссных условий для одновременного определения не образующих гидриды элементов Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V, W и гидридообразующих As, Se в сталях и никелевых сплавах методом АЭС ИСП потребовалось применение специальной системы ввода проб [179], при этом исследовано использование винной кислоты, L-Цистеина, этилендиаминтетрауксусной кислоты и тиомочевины в качестве ингибиторов для снижения каталитических эффектов Ni на гидридообразование.

Для обеспечения высокой стабильности и воспроизводимости аналитических сигналов элементов, особенно при одновременном определении

нескольких элементов, как в случае металлургических материалов, значимую роль играют рабочие параметры спектрометра и индуктивно связанной плазмы: мощность плазмы, расход потока аргона, формирующего плазму, расход потока аргона, распыляющего аэрозоль и др. [180-182]. Эффективность варьирования рабочих параметров можно проиллюстрировать двумя примерами. Так, при аналитическом контроле катодной меди за счет использования разной мощности плазмы для отдельных элементов при определении примесей удалось увеличить соотношение сигнал/шум и уменьшить предел обнаружения [183]. А выбор оптимальной мощности плазмы при определении примесей в оксидах, гидроксидах и солях Eu, Y и La - 950 Вт, позволил обеспечить эффективное возбуждение линий примесей, оставляя спектр матричных РЗЭ относительно малоинтенсивным [184]. При выборе оптимальных рабочих параметров спектрометров для многоэлементного анализа часто используют математическое планирование эксперимента [185-187].

Стоит также отметить, что корректность результатов анализа в АЭС ИСП кроме спектральных факторов зависит и от неспектральных влияний, которые сказываются на стабильности условий возбуждения атомов и ионов в плазме (температура, степень ионизации плазмы и др.), а причиной которых является дрейф аппаратурных параметров в процессе анализа: колебания мощности плазмы или потоков газа, а также матричный эффект, изменения размера капель аэрозоля, скорости его подачи в горелку из-за отличий в составе и вязкости анализируемых и градуировочных растворов [188]. Перечисленные факторы могут вызывать случайные погрешности в ходе анализа или влиять на величину угла наклона градуировочного графика.

Выбор ВС обусловлен следующими требованиями: этот элемент не должен содержаться в исследуемом сплаве, не должен образовывать нерастворимых соединений с используемыми кислотами, необходимо наличие свободной от спектральных наложений аналитической линии, соизмеримой по интенсивности с

линиями определяемых элементов. При этом элемент ВС должен быть близок по энергетическим характеристикам к определяемым элементам [189].

В работах [190, 191] с использованием термодинамического моделирования теоретически обнаружено, что для определения в никелевых сплавах Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru наилучшими внутренними стандартами являются линии, нм: In 230,606; Sc 424,68; Gd 342,25 и 376,84; по сравнению с менее эффективными Zn 334,50; In 303,94 и 410,176; Ga 287,424. Эффективность использования разных ВС оценивалась авторами по суммарным значениям относительного стандартного отклонения и относительной систематической погрешности после анализа стандартных образцов сплавов ВЖМ4 и ВЖМ5 в условиях повторяемости и в условиях промежуточной прецизионности.

Такие элементы, как In, Ga, Sc, Zn, Gd действительно практически не используются при легировании ЖНС. Однако Zn может содержаться в шихтовых материалах ЖНС в качестве примеси [192], а Gd может образовывать в растворах с HF малорастворимые фториды [193], в обоих случаях использование Zn и Gd в качестве ВС при анализе ЖНС может привести к неправильным результатам.

Кроме того, стоит отметить, что по экспериментам, проведенным в условиях повторяемости и в условиях промежуточной прецизионности при неизменных параметрах работы спектрометра, сложно сделать однозначный вывод о том, компенсирует ли ВС влияние случайных факторов на аналитический сигнал или нет. Необходимо проверить эффективность использования указанных линий ВС при определении элементов в разных марках ЖНС с изменением величины кислотного фона, концентрации матричного элемента, условий работы спектрометра (расхода газов, мощности плазмы).

Резюмируя информацию об особенностях аналитического контроля ЖНС отметим, что многоэлементный анализ высоколегированных ЖНС требует, в первую очередь, исследования и разработки способа перевода проб ЖНС различных марок в раствор, в том числе с использованием микроволновой пробоподготовки, а также исследования взаимного влияния элементов сплавов

как при растворении, так и непосредственно при анализе (матричных и межэлементных), выбора оптимальных условий работы спектрометра и индуктивно связанной плазмы, свободных аналитических линий и линий элементов для внутренней стандартизации, разработки АЭС ИСП метода анализа ЖНС. Для обеспечения высокой точности экспресс-анализа с помощью методов ИАЭС и РФА необходимы стандартные образцы состава ЖНС соответствующих марок, а также разработка этих методов применительно к ЖНС.

1.4.2 Стандартизованные методики анализа жаропрочных никелевых сплавов

Исходя из того, что актуальной задачей аналитического контроля ЖНС является определение легирующих элементов и примесей в диапазонах, указанных в таблице 4, рассмотрим существующие НД на методы определения элементного состава никелевых сплавов, в т.ч. жаропрочных. Ниже представлены стандартизованные методики анализа и нормируемые диапазоны содержания элементов - Таблицы 6-8.

Таблица 6 - Стандартизованные методы определения химического состава никелевых сплавов (ГОСТ, ИСО)

Элементы	Диапазоны определяемых содержаний, % масс.	Методы	Номер НД
1	2	3	4
Ti	0,15-3	Фотометрия	ГОСТ Р 51013-97
B	0,0005-0,05		ГОСТ Р 51928-02
Fe	0,05-20	Фотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия	ГОСТ 29095-91
Cu	0,005-6		ГОСТ Р 51576-00

Продолжение Таблицы 6

1	2	3	4
Co Cr Al Ti W Fe Mn Si P Ca Mg Ni Cu Cu	0,02-1,5 8-11 0,005-3,5 0,05-0,4 2-4 0,001-6,5 0,001-15 0,001-1,6 0,0005-0,05 0,03-0,2 0,002-0,2 0,5-7 0,005-0,6 св. 25	Фотометрия, титриметрия, гравиметрия, электро-гравиметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия	ГОСТ 6689.1-24-92
Cr, Co, Fe, Cu, Mn, Si, Ta, B, P	каждый менее 1	Атомно-эмиссионная спектрометрия с дугой постоянного тока	ГОСТ 6012-2011
Cr, Co, Fe, Cu, Mn, Si, Ta, B, P	каждый менее 1	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	ГОСТ 6012-2011
Co, Cr, Al, Cu, Fe, Mn, Si, V	0,01-4	Атомно-абсорбционная спектрометрия	ISO 7530-1-9 (серия стандартов разных лет)
Cr	1-25	Потенциометрическое титрование с применением сульфата железа и сульфата аммония	ISO 7529:2017
Ti	0,05-5	Молекулярно-абсорбционная спектрометрия	ISO 11433 AMD 1 2013
B	0,0004-0,024		ISO 11436:1993
P	0,0005-0,06		ГОСТ Р ИСО 11400-2016
Ni	20-80	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	ISO/TS 18223:2015
Ta	0,1-5		ГОСТ Р ИСО 22725-2014
Nb	0,1-10		ГОСТ Р ИСО 22033-2014

Кроме этого, каталог методик на сайте Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений содержит информацию об аттестованных методиках количественного химического анализа никелевых сплавов и близких по составу материалов на основе никеля (Таблица 7).

Таблица 7 - Аттестованные методы определения химического состава сплавов на основе никеля (методики из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений)

Элементы	Диапазоны определяемых содержаний, % масс.	Методы	Разработчик или аттестующая организация
1	2	3	4
Ni P	15-65 0,003-0,02	Титриметрия	ОАО "ГРЦ Макеева", г. Миасс ОАО "Ступинская металлургическая компания"
Ni Al Fe Cr Cu	20-50 0,6-5 1-10 1-30 2-7		ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург
Ni W Mo Si Si Si	0,5-35 1-15 10-30 0,1-0,5 0,07-2 0,05-5	Гравиметрия	ЗАО «ИСО»
Hf W	0,05-1,5 1-8	Фотометрия	ОАО "СМК"
Si P	0,1-1 0,001-0,05		АО «Красмаш», г. Красноярск ОАО "Ревдинский завод по обработке цветных металлов", г. Ревда-2, Свердловской области

Продолжение Таблицы 7

1	2	3	4
Cr	0,01-1		ЗАО «ИСО»
Cr	0,5-6		
Co	4-7		
Al	0,1-1,6		
Mo	0,1-17		
Nb	0,01-2,5		
V	0,02-0,1		
Fe	0,05-3		
Ti	0,05-4		
Ti	0,05-3,5		
W	0,01-16,5		
W	1-15		
W	0,05-7		
Cu	0,005-0,3		
Cu	0,05-1		
Cu	0,2-2		
Mn	0,006-0,1		
Mn	0,01-2		
P	0,001-0,03		
P	0,001-0,1		
P	0,002-0,02		
Si	0,005-0,5		
B	0,0005-0,03		
Ce	0,002-0,03		
Co	2-40	Электрохимические методы	ЗАО «ИСО»
Ce	0,005-0,05		
Ce	0,002-0,02		
Ce	0,001-0,01		
V	0,02-0,2		
V	0,1-4		
Al	0,1-5	Атомно-абсорбционная спектрометрия	ЗАО «ИСО»
Cr	5-15		ФБУ "Томский ЦСМ"
Co	0,1-16		
Al	0,5-13		
Mo	0,1-7		
Fe	0,1-3		
Cu	0,01-0,07		
Mn	0,01-0,5		
Cr	4-15		ОАО «СМК»
Co	0,1-16		
Al	0,50-13		
Fe	0,1-20		
Cu, Mn	0,01-0,3		

Продолжение Таблицы 7

1	2	3	4
Co Cr Al Ti W Mo Nb Mn Si V Hf	0,1-15 4-18 0,7-6,8 0,7-4,7 0,1-12,5 0,4-6,5 0,4-2,8 0,05-0,7 0,1-2 0,5-1,2 0,1-1,5	Фотоэлектрический спектральный анализ	ФБУ "Томский ЦСМ"
Ni Co Cr Al Ti Mn Si P Zr C S	0,001-40 0,01-1 0,1-1,5 0,02-4 0,005-1 0,01-5 0,005-1,5 0,001-0,1 0,02-0,4 0,02-0,05 0,002-0,03	Атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым пробоотбором	ОАО «Завод «Красный Выборжец», г. Санкт-Петербург
Ni Co Cr Al Ti W Mo Nb Si Mn B P V Ce C S	10-50 0,01-0,5 5-35 0,01-5 0,01-5 0,01-10 0,01-5 0,002-2 0,01-2 0,02-5 0,002-0,02 0,001-0,05 0,01-1 0,002-0,05 0,002-0,5 0,001-0,05		ЗАО «ИСО»

Продолжение Таблицы 7

1	2	3	4
Co Al Mo W Nb V Fe Si Mn B	0,05-30 0,15-15 0,1-25 0,1-20 0,1-10 0,05-1,5 0,5-20 0,1-3 0,1-2 0,003-0,15	Атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым пробоотбором	ОАО «СМК»
Ni Co Cr Al Ti Mo W Nb V Fe Cu Si Mn P Ce	10-45 2-20 0,005-45 0,1-5 0,01-5 0,05-20 0,05-20 0,2-2 0,01-5 0,2-20 0,005-0,5 0,01-2 0,02-5 0,001-0,1 0,002-0,05	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	ЗАО «ИСО»
Fe Cr	1-10 5-20		ОАО "Новолипецкий металлургический комбинат"
Co Cr Al Ti Mo W Nb Fe Cu Mn Si V	0,1-16,5 4-15 0,5-15 0,1-5 1-15 2-7 0,1-2,5 0,1-4 0,01-0,07 0,01-1 0,1-0,5 0,2-2		ФГУП "Производственное объединение "СТАРТ", г. Заречный Пензенской обл.

Продолжение Таблицы 7

1	2	3	4
Co Cr Al Ti Mo W Nb Fe Cu Si Mn Hf	0,1-20 4-20 0,5-15 0,1-5 1-15 2-8 0,1-2,5 0,1-3 0,01-0,1 0,1-0,5 0,01-1 0,1-1,5		ОАО «СМК»
Ni Cr Al Ti Mo W Nb V Cu Mn Si P	20-40 10-30 0,1-4 0,05-5 0,05-5 2-6 0,2-2 0,02-2 0,01-5 0,1-2 0,1-2 0,005-0,02		ЗАО «ИСО»
Zr Ce Y La	0,001-0,05 0,001-0,05 0,0005-0,05 0,0005-0,025		ФГУП "ВНИИМС", г. Москва
Ta Re	1-3 2-5		ОАО «СМК»

К перечню представленных российских нормативных документов можно добавить зарубежные стандарты ASTM на методы анализа химического состава никелевых сплавов (Таблица 8).

Таблица 8 - Зарубежные стандарты на методы определения химического состава никелевых сплавов (ASTM)

Элементы	Диапазоны определяемых содержаний, % масс.	Методы	Номер НД
1	2	3	4
Ni Co Cr Al Ti Mo W Nb Ta Zr V Fe Cu Mn Si B P	0,1-84 0,1-75 0,1-33 0,005-18 0,01-5 0,01-30 0,01-18 0,01-6 0,005-10 0,01-2,5 0,01-3,3 0,01-85 0,01-10 0,01-3 0,01-5 0,001-1 0,002-0,08	Гравиметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, титриметрия, спектрофотометрия, электрогравиметрия	E354-14
Ni Cr Al Ti Mo W Nb V Fe Cu Si B P	25-100 0,01-33 0,01-6 0,0001-6 0,01-30 0,01-5 0,01-6 0,0005-1 0,05-50 0,01-35 0,01-1,5 0,01-0,1 0,001-0,025	Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете	E1834-11
Co Cr Al V Fe Cu Mn Si	0,01-4 0,01-4 0,2-4 0,05-1 0,1-4 0,01-4 0,1-4 0,2-1	Атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией	E1835-14

Продолжение Таблицы 8

1	2	3	4
Ni Co Cr Al Ti Mo W Nb Fe Cu Mn Si P	23-77 0,04-0,35 1,6-22 0,20-1,3 0,11-3,0 0,03-10 0,06-0,5 0,6-5,3 0,2-46 0,007-2,5 0,06-1,6 0,08-0,6 0,008-0,015	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	E2465-13
Ni Co Cr Al Ti Mo W Nb Ta Zr V Fe Cu Mn Si B P	25–80 0,1–20 0,01–33 0,01–1 0,001–6 0,01–30 0,01–5 0,01–6 0,005–0,1 0,01–0,1 0,01–1 0,01–50 0,01–3 0,01–3 0,01–1,5 0,001–0,05 0,001–0,03	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	E2594-14

Из Таблиц 6-8 видно, что в отличие от методов, представленных в публикациях, среди рассмотренных нормативных документов преобладают стандарты и аттестованные методики с использованием гравиметрии, титриметрии, спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии. Также при анализе никелевых сплавов применяется молекулярно-абсорбционный анализ, основанный на тех же физических принципах, что атомно-абсорбционный, только поглощение электромагнитного излучения происходит молекулами или ионами вещества, а не атомами.

Однако, как было отмечено выше, перечисленные методы фактически являются моноэлементными, т.е. определение каждого элемента осуществляется последовательно, причем зачастую с использованием отдельных методик для разных диапазонов содержания одного элемента. Поэтому разработано большое количество методик для ЖНС на определение каждого конкретного элемента в узких диапазонах концентраций. Очевидно, что для аналитического контроля при разработке и производстве таких сложных объектов, как жаропрочные никелевые сплавы, необходимы многоэлементные методы, менее продолжительные по времени, автоматизированные, охватывающие широкие концентрационные диапазоны, имеющие высокую точность и чувствительность. Такими характеристиками обладают атомно-спектральные и рентгеноспектральные методы.

В некоторых ГОСТах, действующих с прошлого века, присутствует метод спектрального анализа, основанный на измерении интенсивности линий элементов в дуговом спектре с использованием фотопластинок для регистрации аналитического сигнала. Однако, оборудование, приведенное в этих НД, уже устарело и не позволяет достичь требуемых метрологических характеристик.

В реестре указаны три методики на ИАЭС, однако по узким диапазонам определяемых элементов видно, что они созданы под конкретные марки сплавов: в первых двух $\text{Co} < 1\%$, $\text{Cr} < 1,5\%$, $\text{Nb} < 2\%$, Al и $\text{Mo} < 5\%$; в третьей отсутствует Ni , Cu , Zr . В указанной методике РФА предусмотрено определение $\text{Al} < 5\%$, $\text{Nb} < 2\%$, $\text{Co} < 20\%$, нет Zr , Hf . РФА методика АСТМ имеет очень узкие диапазоны по Co , Al , Ti , W , нет Zr , Hf , V . Во всех перечисленных методиках отсутствуют Re , Ru , Hf , PЗМ , Ca . Надо так же отметить, что на данный момент в авиационной промышленности внедряются литейные ЖНС V, VI поколения, новые деформируемые ЖНС, а также интерметаллидные сплавы на основе Ni_3Al , но для большинства новых сплавов отсутствуют СО.

Представленные методики АЭС ИСП не являются универсальными для большинства марок ЖНС, либо имеют узкие диапазоны по Co, Cr, Cu, Si, B, либо по Al, Fe и в них так же отсутствуют Re, Ru, РЗМ, Ca, не во всех есть Zr, Hf, V.

Обобщая информацию о стандартизованных методах анализа ЖНС, отметим, что атомно-спектральные и рентгеноспектральные методы являются наиболее пригодными для анализа сложных многоэлементных объектов. Однако обзор стандартизованных методик на методы ИАЭС, РФА, АЭС ИСП применительно к никелевым сплавам показал, что существующие методики (Таблицы 5-7) не охватывают необходимых диапазонов содержания легирующих компонентов в разных марках ЖНС по Al, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Zr, Hf, Si, B, Fe и др. элементам и не включают одновременно все актуальные легирующие элементы ЖНС, а именно Re, Ru, La, Ce, Y (Таблица 4). Кроме того, в отсутствие СО сложно реализуемы методы ИАЭС и РФА, в частности, применительно к таким сплавам, как ВЖМ, ВКНА и другим маркам современных ЖНС.

1.4.3 Стандартные образцы состава жаропрочных никелевых сплавов и вопросы их изготовления

В начале 90-х годов XX века разработка и производство СО в РФ и странах СНГ были практически прекращены, а ряд технологий для производства СО, в том числе и ЖНС, были утрачены [194, 195].

Наиболее сложной в технологическом плане является разработка СО жаропрочных никелевых сплавов, т.к. по химическому составу они представляют собой сложнолегированные системы. При производстве этих материалов необходимо контролировать содержание до 10-15 легирующих и микролегирующих элементов, а также в зависимости от марки сплава примесей Fe, Mn, Cu, Ag, Zn, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, P и др., а в некоторых ЖНС и газообразующих примесей S, C, N, O. Обеспечить разработку комплектов СО

состава на все элементы, подлежащие аналитическому контролю в данных материалах, крайне сложно [196-198].

Организации, занимающиеся разработкой и выпуском СО, при выборе составов, как правило, ориентируются на наиболее применяемые в промышленности марки ЖНС. Например, в каталоге ЗАО «ИСО» [199] в части никелевых сплавов представлены 15 СО для химического анализа, из них только 10 разработаны для спектрального анализа. При этом ГОСТ 5632-2014 «Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки» содержит 54 наименования сплавов на никелевой основе.

Для обеспечения качества заготовок ЖНС и конечной продукции по стабильности химического состава и чистоте по примесям необходимо создание соответствующих СО новых сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др. Комплекты СО ЖНС востребованы для градуировки ИАЭС и РФА спектрометров, создания и аттестации ИАЭС и РФА методик измерений, контроля правильности при выполнении экспресс-анализа во время выплавки.

При разработке различных марок ЖНС используются индивидуальные системы легирующих элементов с разными интервалами содержаний, поэтому необходимо предусмотреть возможность изготовления и применения для методов ИАЭС и РФА универсальных комплектов СО на разные марки ЖНС.

Обобщая опыт по разработке СО никелевых и др. сплавов, представленный в публикациях на эту тему, можно выделить следующие методические вопросы, предшествующие непосредственно изготовлению СО [200-202].

При планировании шихтового состава будущих СО необходимо минимизировать потенциальные 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 основы оставляют приблизительно на одном уровне во всех экземплярах СО комплекта. Для обеспечения градуировки во всём диапазоне содержания элементов по ТУ на ЖНС, состав комплектов

планируют таким образом, чтобы диапазон содержаний элементов СО был шире, чем пределы, указанные в ТУ.

Для получения СО с заданными содержаниям легирующих элементов и примесей необходимо проводить тщательный входной контроль качества шихтовых материалов, предназначенных для выплавки материала СО.

Комплекты СО состава сплавов для спектрального анализа состоят, как правило, из 3-5 СО разного состава. Каждый образец представляет собой цилиндр диаметром 20-40 мм и высотой 20-40 мм, такая форма обусловлена конструкцией современных рентгенофлуоресцентных и искровых атомно-эмиссионных спектрометров.

Изготовление СО (выплавка, термическая, термомеханическая обработка и др.) должно проводиться по технологиям, максимально сходным с технологиями изготовления изделий из сплавов, для того чтобы получать СО, близкие по структуре к материалу полуфабрикатов и готовых изделий.

1.5 Заключение к Главе 1

Обобщение научной и методической литературы показало, что имеющиеся российские и зарубежные публикации по аналитическому контролю металлургических объектов, в том числе жаропрочных никелевых сплавов, не удовлетворяют возросшие в последние годы потребности авиационного материаловедения в новых знаниях в области применения методов аналитической химии для определения состава новых жаропрочных сплавов, при разработке и производстве которых для легирования и модифицирования состава применяется всё большее число химических элементов.

Методы атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектрометрии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии наиболее пригодны для анализа жаропрочных никелевых сплавов, однако опубликованные методики анализа имеют следующие ограничения:

- методики являются индивидуальными, не охватывают необходимых диапазонов содержания легирующих компонентов современных ЖНС по Al, Cr, Fe, W, Mo, Nb, Ta, Zr, Hf, Si, B;
- существующие методики анализа имеют узкую область применения и не включают всю номенклатуру актуальных легирующих элементов ЖНС последних поколений, а именно Re, Ru, La, Ce, Y.

Необходимо создание стандартных образцов состава жаропрочных никелевых сплавов нового поколения типа ВЖМ, ВКНА и др., и разработка с их использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Представляется актуальной проблема исследования и разработки многоэлементной, робастной к изменению состава сплавов, чувствительной и точной методики АЭС ИСП.

Тогда, в совокупности комплекс аналитических методов на основе АЭС ИСП, ИАЭС, РФА при совместном использовании обеспечит реальный аналитический контроль перспективных ЖНС. Этой проблеме посвящена настоящая диссертация.

1.6 Постановка задачи исследования

Проведенный литературный обзор показал, что методы АЭС ИСП, ИАЭС и РФА наиболее пригодны для анализа жаропрочных никелевых сплавов на содержание легирующих элементов. Однако рассмотренные стандартизованные методики и публикации представляют собой частные задачи по определению отдельных элементов, не удовлетворяющие в полной мере современным требованиям к контролю химического состава, выбранных объектов.

Таким образом, выявлена нерешенная проблема многоэлементного анализа жаропрочных никелевых сплавов, с одной стороны, а, с другой стороны, выбраны методы анализа - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной

плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым способом возбуждения, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, обладающие потенциальными возможностями для комплексного решения этой проблемы.

В связи с этим, **целью данной работы является** исследование и разработка комплекса спектральных и рентгеноспектральных многоэлементных методов анализа авиационных жаропрочных никелевых сплавов нового поколения.

Для достижения поставленной цели предусмотрено **решение следующих задач:**

1. охарактеризовать объект исследования - изучить особенности ЖНС как объекта анализа;
2. выбрать и исследовать способ подготовки проб ЖНС, позволяющий достичь полного растворения пробы без потери определяемых элементов;
3. изучить условия анализа ЖНС методом АЭС ИСП: спектральных линий, параметров прибора и условий возбуждения спектра, влияющих на интенсивность аналитического сигнала;
4. исследовать влияние матричных компонентов ЖНС на АЭС ИСП определение примесных элементов, исследовать возможности устранения и/или учета влияния мешающих элементов;
5. оценить границы определяемых содержаний легирующих компонентов;
6. разработать и аттестовать методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС;
7. разработать стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов ВЖМ, ВКНА и др., включая оценку однородности материала по составу и проведение аттестационных испытаний;
8. применить созданные стандартные образцы для исследования и разработки методов экспресс-контроля состава ЖНС на основе искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа.
9. внедрить разработанные методики в практику работы испытательного центра ФГУП «ВИАМ».

ГЛАВА 2 ОБЩИЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МНОГОЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Современные жаропрочные никелевые сплавы представляют собой сложные сбалансированные системы, в которых одновременно содержится большое число легирующих элементов, модифицирующих микродобавок и примесей. Аналитический контроль является неотъемлемой и важнейшей составляющей обеспечения качества металлургической продукции [203]. При производстве современных ЖНС необходимо контролировать содержание макрокомпонентов Ni, Al, Ti, Co, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Re, Ru; микролегирующих добавок Zr, V, Hf, B, Mg, Ca, La, Ce, Y; примесей Fe, Cu, Si, Mn, P и др. элементов с высокой точностью.

Для совместного определения 25 элементов, содержащихся в ЖНС, необходимы многоэлементные методы, обладающие высокой чувствительностью, точностью, широким диапазоном определяемых содержаний. Наиболее полно этим требованиям соответствует метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Его высокие метрологические характеристики могут быть реализованы только при разработке методик применительно к ЖНС.

Задача экспрессного определения основных легирующих элементов ЖНС может быть решена путем применения твердотельных рентгеновского и искрового атомно-спектрального методов. Но обязательным условием достижения высокой точности в этом случае является применение стандартных образцов состава с высокой степенью адекватности анализируемым пробам для градуировки и контроля правильности. Соответственно, является актуальной задача разработки таких стандартных образцов ЖНС.

Объединение этих вопросов формирует единый методический подход к анализу жаропрочных никелевых сплавов, заключающийся в следующем - выборе объектов исследования, в полной мере характеризующих ЖНС нового поколения;

исследовании способов перевода выбранных объектов в раствор наиболее экспрессным и комплексным, а также наименее трудоемким и затратным образом; разработке многоэлементного высокоточного АЭС ИСП метода применительно к выбранным объектам, оценке его метрологических характеристик и аттестации; создании стандартных образцов состава ряда ЖНС нового поколения и применении их для исследования и разработки твердотельных искрового атомно-эмиссионного и рентгеноспектрального методов экспресс-анализа ЖНС и оценки метрологических характеристик. Схема общего методического подхода к многоэлементному анализу ЖНС представлена ниже (Рисунок 2).

2.1 Выбор и предварительная характеристика объектов исследования для разработки метода атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой применительно к ЖНС

Объектами аналитических исследований при разработке метода АЭС ИСП выбраны сплавы, пробы от которых отобраны в виде стружки или порошка:

- литейные ЖНС, с содержанием С менее 0,05 % масс., Re, Ru и РЗМ, в частности: ВЖМ4, ВЖМ5, ВЖМ6, ВЖМ7, ВЖМ8, - с целью определения основных легирующих элементов Cr, Mo, W, Ta, Ti, Co, Re, Ru, микродобавок Ce, В, примесей P, Si, Fe, Mn;
- интерметаллидные никелевые сплавы, содержащие Al до 10% масс., Re и РЗМ, в частности: ВКНА-1В, ВКНА-4, ВКНА-25 с целью определения Al, La, Y, Hf, Zr;
- катодные никелевые сплавы для создания жаропрочных покрытий типа СДП-1, СДП-2 и ВСДП-8, ВСДП-9 с целью определения Y до 1% масс.;
- литейные и деформируемые ЖНС, содержащие С более 0,05 % масс., а также Cr менее 20 % масс. и более 20 % масс. и легированные тугоплавкими металлами, суммарно более 10% масс.: ЖС32, ЖС47, ЭП648, ВЖ159, ВЖ171, ВЖ172;

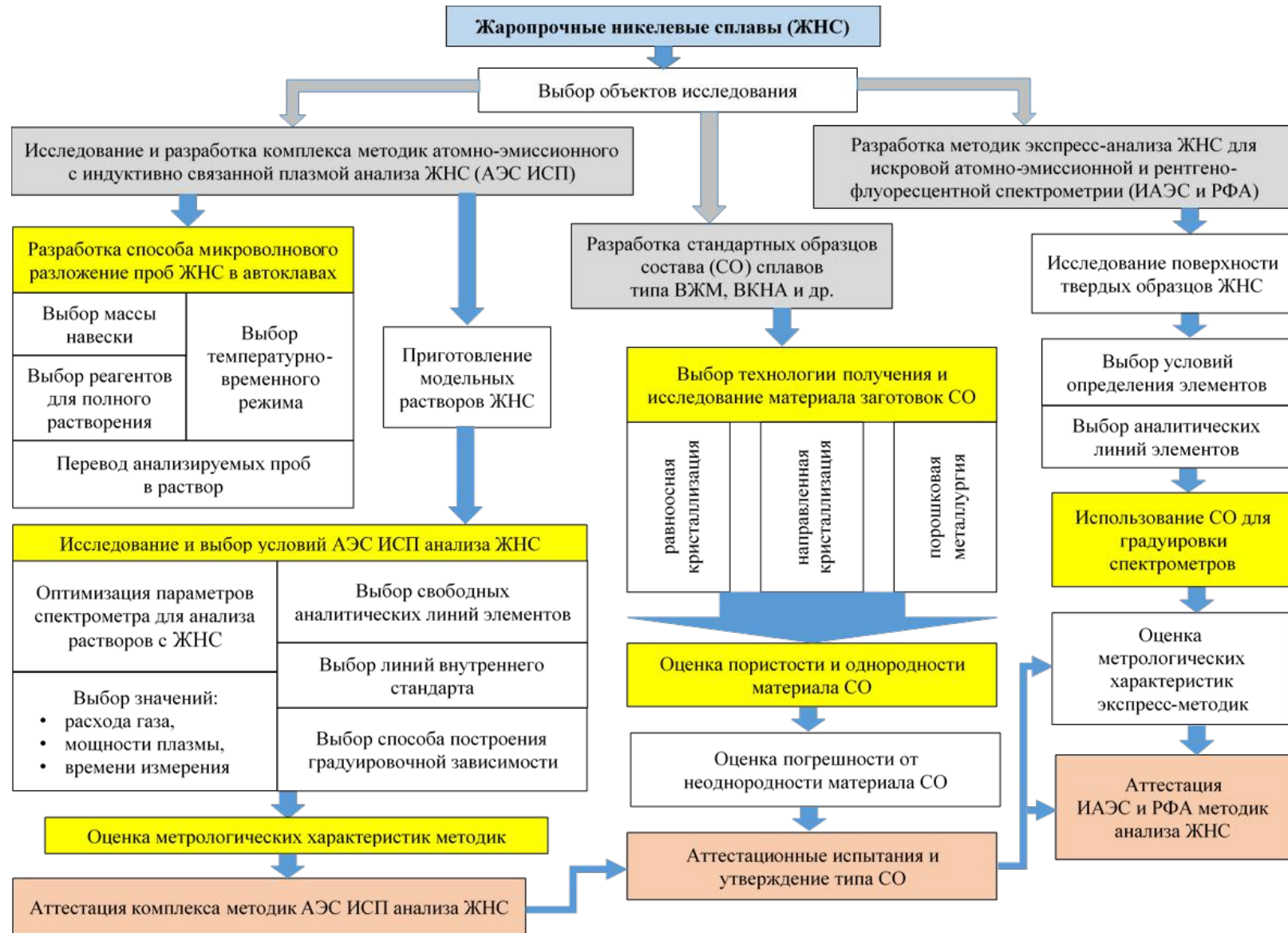


Рисунок 2 - Общая схема методического подхода к многоэлементному анализу авиационных ЖНС

- никелевые припои типа ВПр50, ВПр27, ВПр24 и др., содержащие разное количество В и Si (от 0,001 до 1% и более от 1% до 10% масс.) для разработки методического подхода при определении разных содержаний Si, В;
- стандартные образцы сплавов на никелевой основе категории ГСО: Н4в, Н6г, Н8в, Н14в, Н15в и др.;
- зарубежные СО сплавов на никелевой основе категории CRM (certified reference material): IMZ-187, 24X WASP3 (batch E), 28X 6253 (batch P), 212X 4006 (batch G), 212X 4007 (batch A), 219X 1867 (batch D), 221X HF4 (batch B), BS 625A, BS800 и др.

В данной работе процедуры отбора проб не рассматривались. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа материалов такого же типа, к которым могут быть отнесены ЖНС, изложены в действующих стандартах [204-207].

2.2 Пробоподготовка ЖНС для последующего анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Использование современных микроволновых систем разложения позволяет значительно уменьшить время вскрытия проб за счет интенсификации процессов в реакционном объеме, что происходит благодаря повышенному давлению в герметично закрытом автоклаве, автоматическому перемешиванию, а также возможности задавать температурно-временной режим нагрева, с периодическим выдерживанием образцов в реакционной смеси в течение фиксированного промежутка времени. Микроволновые системы разложения позволяют использовать минимальное количество кислот и других реагентов, а, следовательно, сократить вредные выбросы в атмосферу, а также устранить вероятность потери отдельных элементов при образовании летучих соединений или при разбрызгивании кипящей реакционной смеси.

Для реализации цели работы особенно важно разработать способ полного перевода всех элементов из твердых проб в раствор. Разработка способа

микроволнового разложения ЖНС в данной работе осуществляется по двум основным направлениям: выбор смесей кислот для разложения проб, позволяющих компромиссным образом перевести в раствор для последующего АЭС ИСП определения все искомые элементы, и исследование температурно-временных условий разложения проб.

2.3 Методический подход к многоэлементному атомно-эмиссионному с индуктивно связанной плазмой анализу жаропрочных никелевых сплавов

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой является одним из основных методов анализа металлургических материалов. Уникальные метрологические характеристики, широкий динамический диапазон определяемых содержаний от 10^{-4} до десятков процентов, возможность анализа обширной номенклатуры материалов создают предпосылки для успешного применения данного метода для ЖНС нового поколения.

Исследование и разработку АЭС ИСП метода анализа ЖНС можно представить в виде трех основных этапов:

Первый этап - исследование взаимного влияния элементов сплавов непосредственно при анализе - матричных и межэлементных, предложение подхода к учету матричных и межэлементных влияний, выбор аналитических линий.

Второй этап - выбор оптимального сочетания параметров работы ИСП-спектрометра: расхода потоков аргона; мощности генератора; времени измерения при определении легирующих элементов и низких содержаний микроэлементов и примесей; выбор линии внутреннего стандарта; выбор способа построения градуировочной зависимости.

Третий этап - оценка метрологических характеристик разработанного метода: прецизионности, нижних и верхних границ содержаний определяемых элементов. Разработка и аттестация комплекса методик АЭС ИСП определения

элементов в ЖНС (Таблица 4) и их внедрение в практику работы испытательного центра ФГУП «ВИАМ».

2.4 Разработка стандартных образцов состава ЖНС

Твердотельные искровой атомно-эмиссионный и рентгеноспектральный методы являются важными для экспресс-контроля состава жаропрочных никелевых сплавов в процессе производства. Однако, в отсутствие адекватных стандартных образцов состава (СО), они сложно реализуемы применительно, например, к таким сплавам, как ВЖМ, ВКНА и другим маркам современных ЖНС, и могут быть использованы только для полуколичественной оценки. Поэтому создание стандартных образцов состава ЖНС представляется важной задачей, решаемой в рамках данной работы.

Некоторые марки ЖНС имеют близкий химический состав, например, могут отличаться 1-2 элементами или незначительно интервалами легирования. Изготовление объединенных комплектов стандартных образцов для разных марок ЖНС близких по составу могло бы существенно сократить трудоемкость производства СО ЖНС. Таким образом, необходимо исследовать возможность применения стандартных образцов ЖНС близких по составу анализируемым пробам.

Разработка СО определенной марки сплава начинается с выбора технологии выплавки. Для того, чтобы обеспечить структуру СО соответствующую анализируемым пробам, выплавку СО, как правило, проводят по технологиям, которые аналогичны или сходны с теми, что используются при производстве промышленных сплавов. Однако при этом нужно учитывать меньший объем используемого металла при выплавке СО ЖНС, расширенные диапазоны легирующих элементов и примесей по сравнению с ТУ, а также требования к СО по однородности и пористости. Для выбора технологии выплавки заготовок СО сплавов типа ВЖМ необходимо провести сравнение методов выплавки

используемых при производстве промышленных партий ЖНС и оценить возможность их использования для выплавки заготовок СО сплавов типа ВЖМ.

Разработка СО ЖНС проводится в соответствии с требованиями государственных стандартов 8.531 и 8.532. После получения материала отливок оценивается однородность и пористость материала для проверки пригодности для последующей аттестации по химическому составу. Химический анализ полученного материала СО проводится с использованием разработанного АЭС ИСП метода. Процедура аттестации стандартных образцов проводится двумя способами: межлабораторной аттестации и с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли ГЭТ 196-2011 [208, 209].

2.5 Применение стандартных образцов состава жаропрочных никелевых сплавов для разработки экспресс-методик искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа

При проведении анализа выплавляемых сплавов непосредственно в процессе выплавки с целью подшихтовки и стабилизации состава металла оптимально использовать экспрессные методы анализа химического состава. Разработка методик многоэлементного экспресс-анализа ЖНС с использованием атомно-эмиссионной спектromетрии с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентной спектromетрии включает следующие этапы:

1. исследование влияния шероховатости поверхности образцов на результаты определения элементов ЖНС методом АЭС с искровым источником возбуждения;
2. исследование влияния шероховатости поверхности образцов на уровень фонового сигнала и соотношение сигналов фон/пик при рентгенофлуоресцентном анализе ЖНС;

3. выбор аналитических линий для определения содержания легирующих элементов и примесей в ЖНС методом АЭС с искровым способом возбуждения;
4. выбор рабочих параметров и условий определения элементов при рентгенофлуоресцентном анализе ЖНС;
5. оценка метрологических характеристик экспресс-методик с использованием стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов в т.ч. разработанных и аттестованных СО сплавов типа ВЖМ, ВКНА и т.д.
6. внедрение экспресс-методик анализа ЖНС в практику работы Испытательного центра ФГУП «ВИАМ».

ГЛАВА 3 ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

3.1 Оборудование и вспомогательные устройства

В работе использовано измерительное, испытательное и вспомогательное оборудование Испытательного центра ФГУП «ВИАМ».

1. Портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр Bruker S1 Turbo.
2. Аналитические весы HR-200 фирмы AND (с погрешностью взвешивания не более 0,2 мг по ГОСТ 53228-2008) использовали для измерения массы навесок анализируемых проб.
3. Одноканальные механические дозаторы (пипеточные) постоянного и переменного объема: от 0,01 до 10 см³, с систематической погрешностью не более 0,8 % и случайной погрешностью не более 0,2 %.
4. Система микроволнового разложения проб MARS5 с генератором микроволнового излучения, работающего на промышленной частоте 2450 МГц, с выбираемой оператором выходной мощностью до 1600 Вт;
5. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 730 ES с аксиальным обзором плазмы, который имеет следующие технические характеристики:
 - источник возбуждения спектра с радиочастотным генератором мощностью до 2500 Вт, работающим на частоте 40 МГц и имеющим воздушное охлаждение. Мощность в плазме от 700 до 2000 Вт с шагом 50 Вт.
 - оптическая система имеет полихроматор с дифракционной решеткой эшелле (94,74 штр/мм) и кросс-дисперсной призмой из фторида кальция.
 - детектор VistaChip регистрирует весь спектральный диапазон одновременно и представляет из себя многоэлементный твердотельный полупроводниковый приемник типа CCD (ПЗС). Каждый пиксель детектора имеет специальный сток электронов для защиты от «ослепления».

- рабочий спектральный диапазон 167-785 нм.
- спектральное разрешение (в зависимости от длины волны) 0,007-0,038 нм.

Система подачи образца включает перистальтический насос с полным компьютерным управлением и с регулировкой скорости 0-50 об/мин., а также:

- 2 типа распылителей: конический стеклянный распылитель SeaSpray, пластиковый распылитель бабингтоновского типа PolyCon;
- 2 типа распылительных камер: стеклянная распылительная камера циклонного типа (Twister spray chamber), пластиковая камера устойчивая к плавиковой кислоте (TFE spray chamber);
- 2 типа горелок: кварцевая неразборная горелка (Quartz torch), полуразборная горелка с корундовым инжектором (Semi demountable torch).

В работе при использовании системы ввода образца в ИСП из кварцевого стекла используется формулировка «стеклянная система распыления», при использовании систем ввода из пластиковых материалов - «пластиковая система распыления».

Спектрометр Varian 730 ES управляется с помощью программного обеспечения ICP Expert II, содержащего библиотеку аналитических линий, позволяющего выбирать условия проведения анализа и градуировки, контролировать выполнение измерений, автоматически производить расчет концентрации аналита по градуировочным графикам, корректировать результаты анализа (коррекция фона и учет спектральных наложений).

6. Аппарат суббойлерной дистилляции кислот.
7. Бидистиллятор стеклянный.
8. Станок плоскошлифовальный HERZOG.
9. Станок отрезной с водяным охлаждением Struers.
10. Атомно-эмиссионный спектрометр ARL-4460, который имеет следующие технические характеристики:

- измеряемый диапазон длин волн: 170-800 нм;
- число установленных каналов (ФЭУ): 36 шт;
- дифракционная решетка: 1667 штр./мм;
- длина оптического пути: 2 м;
- потребляемая мощность: 2,6 кВт;
- номинальное напряжение: 230 В;
- глубина вакуума до: 10^{-4} мбар.

11. Рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger, который имеет следующие технические характеристики:

- напряжение высоковольтного генератора: до 60 кВ;
- ток высоковольтного генератора: до 150 мА;
- мощность высоковольтного генератора: 4,0 кВт;
- потребляемая мощность спектрометра: 7,0 кВт;
- материал анода рентгеновской трубки: Rh;
- торцевое окно рентгеновской трубки: Be 75 мкм;
- определяемые элементы: от В до U;
- семь кристаллов-анализаторов: LiF 200, LiF 220, XS-Ge-C, PET, XS-CEM, XS-55, XS-B;
- четыре коллиматора: $0,23^\circ$, $0,46^\circ$, $2,0^\circ$, $0,12^\circ$;
- четыре коллиматорные маски: 34, 28, 18, 5 мм;
- два детектора: проточный пропорциональный счетчик – от 0,1 кэВ до 8 кэВ (от В до Cu), сцинтилляционный счетчик - более 4 кэВ (от Sc до U).

12. Профилометр-профилограф Hommel Tester T500.

13. Растровый электронный микроскоп Hitachi SU 8010, который имеет следующие технические характеристики:

- максимальное ускоряющее напряжение пучка 30 кВ;
- напряжение питания переменного тока 100 В;

- потребляемая мощность 4 кВт.

При выполнении измерений соблюдались следующие условия: температура окружающего воздуха $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$, атмосферное давление от 84 до 106 кПа, влажность воздуха $70 \pm 25\%$, частота переменного тока 50 ± 1 Гц, напряжение в сети 220 ± 22 В.

3.2 Реактивы и материалы

Для исследования влияний матричных компонентов на аналитические сигналы определяемых элементов и метрологических характеристик метода АЭС ИСП готовили модельные растворы, содержащие матричные и определяемые элементы.

Для приготовления модельных и градуировочных растворов использовали исходные одноэлементные стандартные растворы, содержащие 1 мг/мл и 10 мг/мл определяемых элементов.

Для приготовления модельных растворов и растворения реальных проб использовали:

- 1) вода бидистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- 2) кислота соляная марки "о.с.ч." по ГОСТ 14261-77;
- 3) кислота азотная марки "о.с.ч." по ГОСТ 11125-84;
- 4) кислота фтористоводородная марки "о.с.ч." по ГОСТ 10484-78;
- 5) колбы мерные из полипропилена номинальной вместимостью 50, 100, 250 см³, с погрешностью не более $\pm 0,24\%$.

Соляную и азотную кислоты очищали от примесей путем дистилляции в аппарате суббойлерной дистилляции кислот.

3.3 Стандартные образцы

Перечень и состав стандартных образцов состава категории ГСО и CRM, использованных в данной работе, приведены в Таблице 9.

Таблица 9 – Аттестованные значения стандартных образцов никелевых сплавов категории ГСО и зарубежных стандартных образцов категории CRM, использованных в работе

ГСО/CRM	Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ti	Ta	Nb	Zr	V	Fe	Mn	Si	B	P	Cu
H4B	осн.	-	0,070	-	-	4,87	-	-	-	-	-	5,80	0,76	0,81	-	0,0019	5,65
H5B	осн.	-	20,0	-	-	-	0,28	-	-	-	-	0,53	0,27	0,60	-	0,0014	-
H6Г	осн.	0,82	20,0	-	-	-	2,66	-	-	-	-	0,18	-	0,12	0,010	0,0022	0,77
H8B	осн.	-	14,1	-	6,05	4,30	2,18	-	-	-	0,58	0,61	0,010	0,42	0,020	0,0023	0,011
H14B	57,0	0,16	24,4	-	13,47	1,32	0,40	-	-	-	-	2,16	0,39	0,67	-	0,0020	0,0082
H15B	осн.	4,02	10,0	15,0	5,50	5,53	2,56	-	-	-	0,32	0,52	0,047	0,22	0,021	0,0020	-
IMZ-187	60,1	4,9	8,78	9,70	6,93	1,82	2,31	3,79	0,004	0,029	Hf 1,5	0,053	0,0005	0,011	0,016	0,0006	0,001
24X WASP3	53,5	1,54	19,8	13,8	0,11	3,98	3,90	-	0,15	0,15	0,082	1,20	0,65	0,40	0,010	0,018	0,47
28X 6253	57,5	0,21	21,7	0,42	-	7,69	0,36	0,057	4,20	-	-	5,23	0,68	1,13	-	0,013	0,30
212X 4006	62,3	3,81	0,12	0,042	-	-	1,50	-	0,54	-	-	1,75	0,76	4,01	-	-	25,0
212X 4007	63,1	-	-	-	-	-	-	-	2,30	-	-	1,89	0,96	2,19	-	0,015	29,4
219X 1867	63,8	6,05	7,78	9,80	0,066	6,00	1,36	4,05	0,052	0,27	-	0,24	0,13	0,19	0,015	0,0054	0,31
219X 86182	64,7	-	15,9	0,047	-	0,078	0,42	0,031	2,17	-	-	7,88	7,68	0,81	-	0,0098	0,15
221X HF4	осн.	-	17,3	0,094	0,76	0,05	-	-	-	-	-	5,82	0,15	6,49	1,07	-	0,05
BS625A	61,3	0,22	21,7	0,066	0,066	9,23	0,29	0,0034	3,60	0,001	0,015	3,06	0,068	0,080	0,0015	0,0065	0,073
BS200	99,4	0,0068	0,0091	0,10	-	0,0004	0,024	-	0,0004	-	0,0009	0,14	0,16	0,011	0,0037	0,0015	0,11
BS800	31,3	0,28	19,9	0,054	0,0056	0,20	0,47	-	0,018	0,0018	0,071	46,0	0,79	0,56	0,0032	0,016	0,32
Alloy 600	73,7	-	15,4	-	-	-	-	-	-	-	-	9,42	-	-	-	-	-
Alloy X	48,1	-	21,1	-	0,49	8,78	-	-	0,20	-	-	17,7	-	0,63	-	-	-

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ЖНС ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ АЭС ИСП

4.1 Выбор навески и кислотных смесей для разложения проб ЖНС

Жаропрочные никелевые сплавы, как правило, достаточно гомогенны и однородны, поэтому в соответствии с требованиями ГОСТ 7565-81 («Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для определения химического состава»), при выборе минимально необходимой массы навески учитывали содержание определяемых элементов, линейный диапазон спектрометра для предварительно выбранных линий эмиссии и погрешность лабораторных весов. В экспериментах использовали навески 0,2 г для определения основных легирующих элементов и 0,5 г для определения низких содержаний микроэлементов и примесей.

В целях одновременного определения Ni, Al, Ti, Co, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Re, Ru, Zr, V, Hf, Fe, Cu, Mn для растворения проб ЖНС выбрана смесь разбавленных бидистиллированной водой кислот HCl, HNO₃, HF, в которых растворяются указанные металлы.

По стехиометрическим расчетам для растворения навески 0,5 г сплава, содержащего 50% масс. Ni и Cr 50% масс. или суммарно 50% масс. W, Mo, Nb, Ta, Zr необходимо следующее минимальное количество кислот: HCl - 0,8 мл, HNO₃ - 0,7 мл, HF - 0,5 мл (при их концентрации HCl - 36%, HNO₃ - 69%, HF - 38% масс.).

4.2 Исследование условий разложения проб ЖНС в системе микроволновой пробоподготовки в растворах кислот

В целях уточнения оптимальных условий автоклавного разложения ЖНС в системе микроволновой пробоподготовки (МВПП) и выбора температуры, провели

эксперимент с растворением проб ЖНС типа ВЖМ5 следующего состава масс. Ni<60% масс., Cr<5% масс., (Mo+W+Ta+Nb)<20% масс., Co, Re, Ti, Al.

Первоначально растворение навесок 0,5 г сплава типа ВЖМ5 проводили в смеси $H_2O+HCl+HNO_3+HF$ в соотношении 10:1:1:1 в автоклавах в системе МВПП. В экспериментах использовали одинаковое время нагрева (20 мин) и одинаковое время выдержки (20 мин), при разной температуре выдержки: 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180°C. Далее содержимое автоклавов переводили в пластиковые колбы объемом 100 мл, разбавляли в 50 раз и проводили определение элементов методом АЭС ИСП. На основании полученных результатов построен график зависимости степени извлечения элементов из пробы в заданных условиях (Рисунок 3).

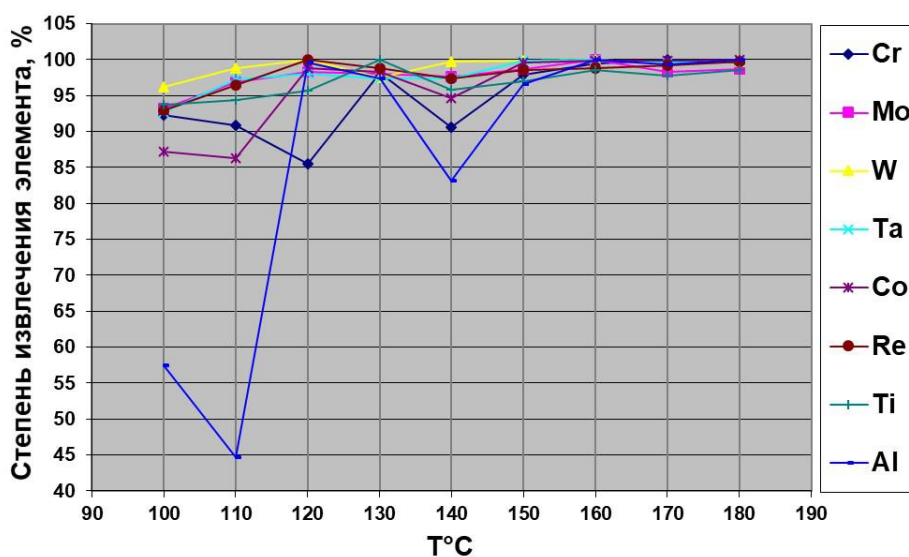


Рисунок 3 - Зависимость степени извлечения элементов из пробы сплава ВЖМ5 от температуры выдержки в автоклаве

Эксперимент показал, что за время 40 мин полное растворение всех основных легирующих элементов сплава ВЖМ5 при навеске 0,5 г в смеси $H_2O+HCl+HNO_3+HF$ (10:1:1:1) в системе МВПП возможно при температуре

выдержки свыше 160°C . При этом давление в автоклавах не превышало 1000 кПа. С учетом охлаждения до комнатной температуры, общее время микроволновой пробоподготовки составило 1 час. Это существенно меньше, чем при растворении в негерметичных емкостях на плите с добавлением гораздо большего количества тех же кислот.

Далее выбранные параметры МВПП и соотношение кислот проверяли при растворении других марок ЖНС. При растворении ЖНС схожего по составу с ВЖМ5, но дополнительно легированного Ru до 8% масс. - сплава ВЖМ8 - выявлено, что при выбранных условиях растворения полного извлечения из проб Ru, Cr, W, Mo не происходит. Это связано с тем, что в сплаве элементы неравномерно распределены между матрицей и упрочняющей фазой сплава. Ru, Cr, W, Mo преимущественно содержатся в матрице сплава - γ -твердом растворе Ni, которому из-за наличия Ru требуется для полного растворения при данных условиях больше HCl по сравнению со сплавом ВЖМ5, а именно от 3 мл HCl (Рисунок 4).

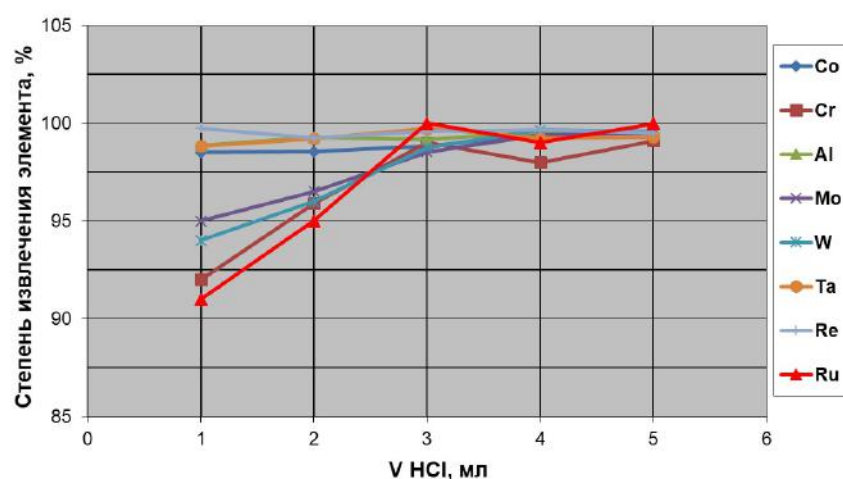


Рисунок 4 - Растворение сплава типа ВЖМ8 в смеси: 10 мл H_2O + 1 мл HNO_3 + 1 мл HF + V мл HCl (V = 1; 2; 3; 4; 5)

В ходе дальнейших экспериментов, используя систему МВПП, растворяли другие марки жаропрочных никелевых сплавов, которые по составу условно можно разделить на три группы (указаны % массовой доли элементов):

1. ЖНС, легированные Cr до 20%, Co до 15%, Fe до 45%, тугоплавкими металлами W, Mo, Ta, Nb, Re, Ru, Zr, Hf суммарно до 20%, как безуглеродистые, так и содержащие углерод до 0,05% (сплавы ВЖМ4, ВЖМ5, ВЖМ7, ВЖМ8, ВЖ172, ВЖ175, ВЖ178, ВЖЛ14, АЖ8, ЭП975, ЖСКС, ВКНА, Inconel 100, Inconel 713, Inconel 718, Inconel 738 и др.; ГСО Н6г, Н7в, Н8в, Н14в, Н15в, Н16б; CRM IMZ-180, IMZ-187, Alloy 600, Alloy X, BS 800);
2. ЖНС, легированные Cr до 20%, Co до 15%, тугоплавкими Me от 10%, но содержащие углерод от 0,05% и выше (ВЖ98, ВЖЛ2, ЖС16, ЖС26, ЖС32, ЖС6, ВЖЛ12 и др.);
3. ЖНС, легированные Cr от 20 до 40% (ЭП648, ЭИ617, ВЖ159, 28Х 6253, BS625А), а также содержащие Cr и одновременно Co от 15% и выше (ЭИ765, ВЖ155, ВЖ171; CRM 24х WASP3 и т.п.).

Для вскрытия проб ЖНС первой группы ($C < 0,1\%$, $Cr < 20\%$, $Co < 15\%$, тугоплавкие $Me < 20\%$) выбраны следующие условия растворения: состав кислотной смеси $H_2O + HCl + HNO_3 + HF$ (10:3:1:1), нагрев в течение 20 мин до $160^\circ C$, выдержка 20 мин.

Для полного растворения навесок второй группы ЖНС ($C > 0,1\%$, $Cr < 20\%$, $Co < 15\%$, тугоплавкие металлы (далее – Me) $> 10\%$) использовали более жесткие условия по сравнению с первой группой ЖНС: одновременно увеличивали концентрацию HNO_3 и HF до 2 мл, время выдержки до 30 мин, а температуру до $180^\circ C$ для полного растворения карбидов тугоплавких металлов.

Для полного растворения навесок третьей группы ЖНС ($Cr > 20\%$, $Co > 15\%$) использовали растворение в две стадии: на первой - добавляли 10 мл HCl для полного растворения Cr, на второй – 5 мл H_2O , 1 мл HNO_3 и 1 мл HF для

растворения остальных компонентов, на каждой стадии нагрев в течение 20 мин до 160°C, выдержка 20 мин.

Значимое влияние на процесс растворения проб ЖНС оказывает Si в зависимости от его содержания. В ходе отдельных экспериментов, исследовали растворение жаропрочных никелевых сплавов и материалов на основе никеля (ГСО Н6г, Н8в, Н14в; CRM 212X 4006, 212X 4007, 221X HF4; порошки никелевых припоев ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр50 и др.) с разным содержанием Si (Таблица 10).

Таблица 10 - Определение Si в ГСО и CRM с использованием разных систем распыления

Наименование СО	Аттестованное значение Si в СО $\pm \Delta$, масс. %	Способ растворения (система распыления)	
		Смесь 10:3:1 H ₂ O+HCl+HNO ₃ (стекло)	Смесь 10:3:1:1 H ₂ O+HCl+HNO ₃ +HF (пластик)
		Найденное значение $\pm \Delta$, масс. %	
IMZ-187	0,011*	0,011 $\pm$ 0,011	0,019 $\pm$ 0,292
Н15в	0,217 $\pm$ 0,004	0,213 $\pm$ 0,019	0,228 $\pm$ 0,333
24 WASP3	0,403 $\pm$ 0,01	0,388 $\pm$ 0,019	0,381 $\pm$ 0,104
Н8в	0,421 $\pm$ 0,005	0,426 $\pm$ 0,009	0,438 $\pm$ 0,113
Н4в	0,810 $\pm$ 0,01	0,817 $\pm$ 0,009	0,838 $\pm$ 0,193
212X 4007	2,19 $\pm$ 0,03	1,08 $\pm$ 0,02	2,06 $\pm$ 0,11
221X HF4	6,49 $\pm$ 0,1	3,43 $\pm$ 0,05	6,14 $\pm$ 0,13

*Погрешность в паспорте не указана.

При содержании Si до 1% масс. в ЖНС растворение проб эффективно осуществляется в смеси разбавленных HCl и HNO₃. Но при содержании Si свыше 1% масс. Cr и тугоплавкие Me в составе ЖНС растворить в этой смеси кислот при МВПП затруднительно.

Увеличение концентрации кислот HCl и HNO_3 приводит к подавлению сигнала самого Si при АЭС ИСП определении, что очевидно объясняется образованием малорастворимой метакремниевой кислоты.

В связи с этим нами предложено ввести в смесь соляной и азотной кислот, используемую для растворения ЖНС, фтористоводородную кислоту и использовать при АЭС ИСП анализе пластиковую систему распыления.

Однако проведенные исследования по оценке пределов определения Si (а также В) позволили сделать вывод, что использование пластиковой системы распыления, приводит к повышению пределов определения по сравнению с результатами, полученными при использовании стеклянной системы распыления (без HF) (Таблица 11).

Таблица 11 - Пределы определения Si и В (масс. %)

Элемент	Аналитическая линия, нм	Материал системы распыления	
		стекло	пластик
В	182,577	0,015	0,046
Si	184,685	0,023	0,18
Si	185,005	0,018	0,13
Si	198,835	0,015	0,10

Таким образом, в дальнейшем Si и В определяли в растворах, исходя из их содержания в ЖНС и материалах на основе никеля:

- если $>1\%$, то после растворения с HF с использованием пластиковой системы распыления;
- если $<1\%$, то после растворения без HF с использованием стеклянной системы распыления.

Добавление фтористоводородной кислоты влияет на определения еще ряда элементов, таких как La, Ce, Y, P. Проведенный эксперимент по определению малых

содержаний данных компонентов в ЖНС подтвердил подавляющее влияние HF на аналитический сигнал РЗМ (Таблица 12).

Таблица 12 - Сравнение двух способов растворения в смеси: 10 мл H₂O, 3 мл HCl, 1 мл HNO₃ и с добавлением 1 мл HF

Шихтовой состав модельного сплава ВЖМ5	La	Ce	Y	P
	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,02-0,07
Результат без HF ± Δ	0,063 ± 0,005	0,088 ± 0,006	0,067 ± 0,005	<ПО
Результат с HF ± Δ	0,009 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,053 ± 0,012

Связано влияние фтористоводородной кислоты с тем, что Ce, Y, La образуют малорастворимые фториды. Поэтому микросодержания этих элементов в дальнейшем определяли после растворения без HF.

Фосфор образует малорастворимые фосфаты с Ni, Co, Cr и другими элементами ЖНС, образованию которых препятствует HF, поэтому малые содержания P в дальнейшем проводили из растворения с HF.

Стоит отметить, что растворение ЖНС без HF для дальнейшего АЭС ИСП определения малых содержаний Ce, Y, La (а также и Fe, Mn, Cu, Si и т.д.) перспективно ещё тем, что существенно уменьшает количество потенциальных интерферентов при анализе, т.к. без фтороводородной кислоты W, Nb, Ta, Zr, Hf в раствор не переходят, а Mo переходит только частично.

На основании проведенных экспериментов предложено проводить растворение проб ЖНС в целях дальнейшего определения элементов методом АЭС ИСП по следующей схеме (Рисунок 5):

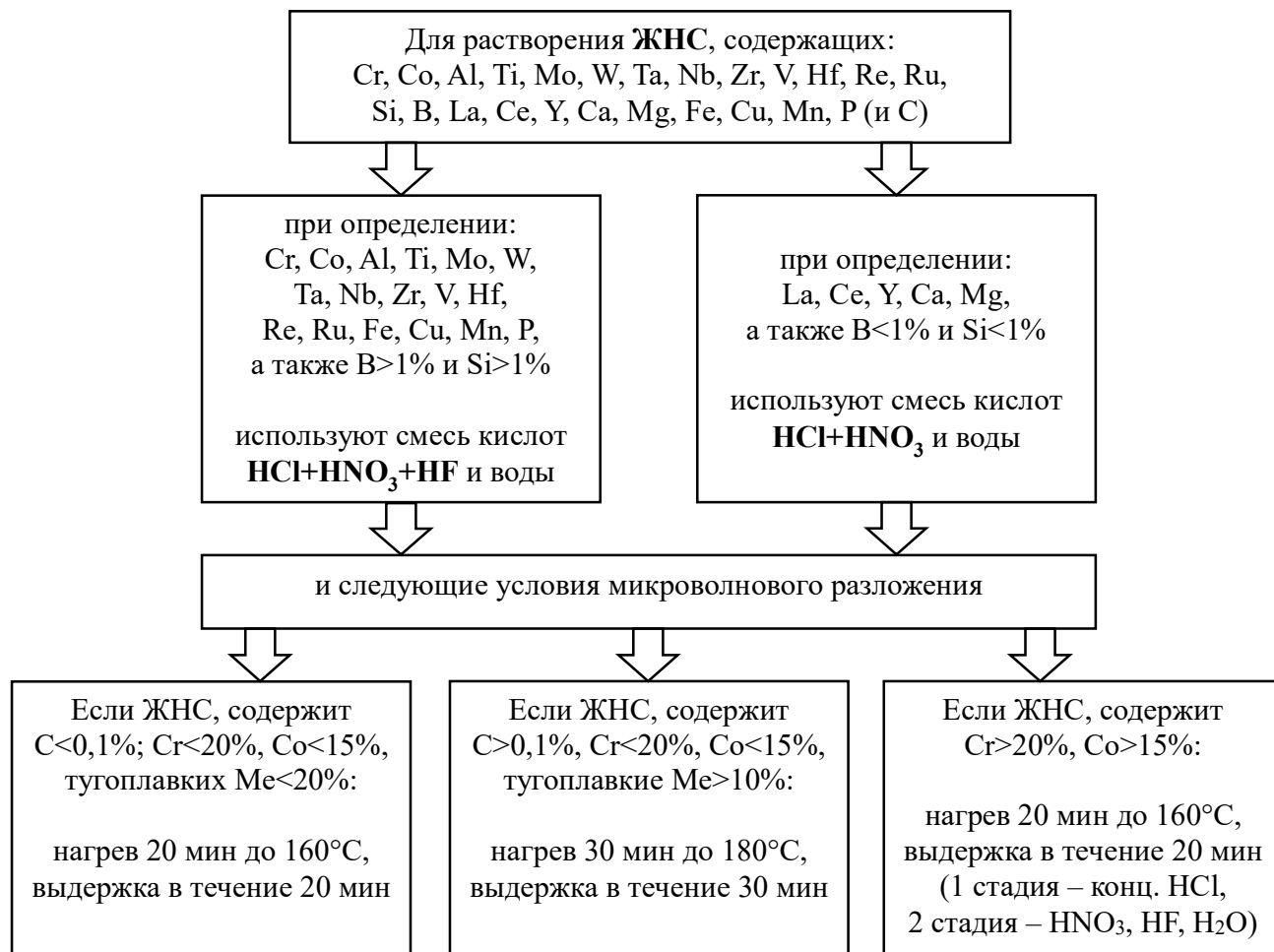


Рисунок 5 - Схема пробоподготовки ЖНС для
последующего анализа методом АЭС ИСП

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

5.1 Исследование матричных и межэлементных влияний на определение целевых компонентов ЖНС

Спектры элементов, присутствующих в растворах проб, могут перекрывать аналитические линии друг друга или изменять величину фона, на котором необходимо выделить и зарегистрировать искомый аналитический сигнал. Выбор спектральных линий аналитов осуществляли с учетом максимального значения интенсивности и отсутствия взаимного наложения линий сопутствующих элементов. Предварительно линии и перечень возможных интерферентов устанавливали на основании базы данных программного обеспечения «ICP Expert» атомно-эмиссионного спектрометра Varian 730 ES.

Для исследования межэлементного влияния элементы были разделены на три группы по концентрациям (Таблица 13) и приготовлены следующие растворы: «А» - содержащие только определяемые элементы – аналиты с концентрациями близкими к минимальной массовой доле в ЖНС (Таблица 4); «И» - растворы, содержащие возможные интерференты с концентрациями, соответствующими максимальной массовой доле в ЖНС (Таблица 4) за исключением соответствующих элементов-аналитов.

На длинах волн λ_{λ} строили градуировку по раствору холостого опыта (разбавленный в 20 раз раствор кислотной смеси 3 мл HCl, 1 мл HNO₃, 1 мл HF на 100 мл H₂O) и раствору «А». Затем в растворе холостого опыта определяли концентрации элементов-аналитов. Затем определяли концентрации аналитов на тех

же длинах волн в растворах «И», чтобы выявить мнимые концентрации аналитов, появляющиеся в результате интерферирующего и матричного эффектов.

Таблица 13 - Состав растворов для выбора аналитических линий

Группа	Состав растворов «А»		Состав растворов «И»	
	Элементы-аналиты	Концентрация мг/л	Элементы-интерференты	Концентрация мг/л
1 – примеси	Fe, Si, Mn, Cu, B, Ce, Y, La, V, Ca, Mg	0,5	Ni; Co, Cr, Al, Ti, Re, Ru	50 5
2 - легирующие	Al, Ti, W, Mo, Nb, Ta, Zr, Hf, Re, Ru, P	1	Ni; Co, Cr; Fe	50 20 10
3 - матричные	Ni, Co, Cr	10	Fe, Cu, Al, Ti, W, Mo, Nb, Ta, Re, Ru	10

Положительное заключение о наличии спектральных наложений делали в случае значительного превышения концентрации определяемого элемента в растворе «И» по сравнению с пределами обнаружения C_{min} , рассчитанными по 3S-критерию 10 параллельных измерений раствора холостого опыта (Таблица 14).

Таблица 14 - Эффекты от спектральных наложений интерферентов на длины волн аналитов

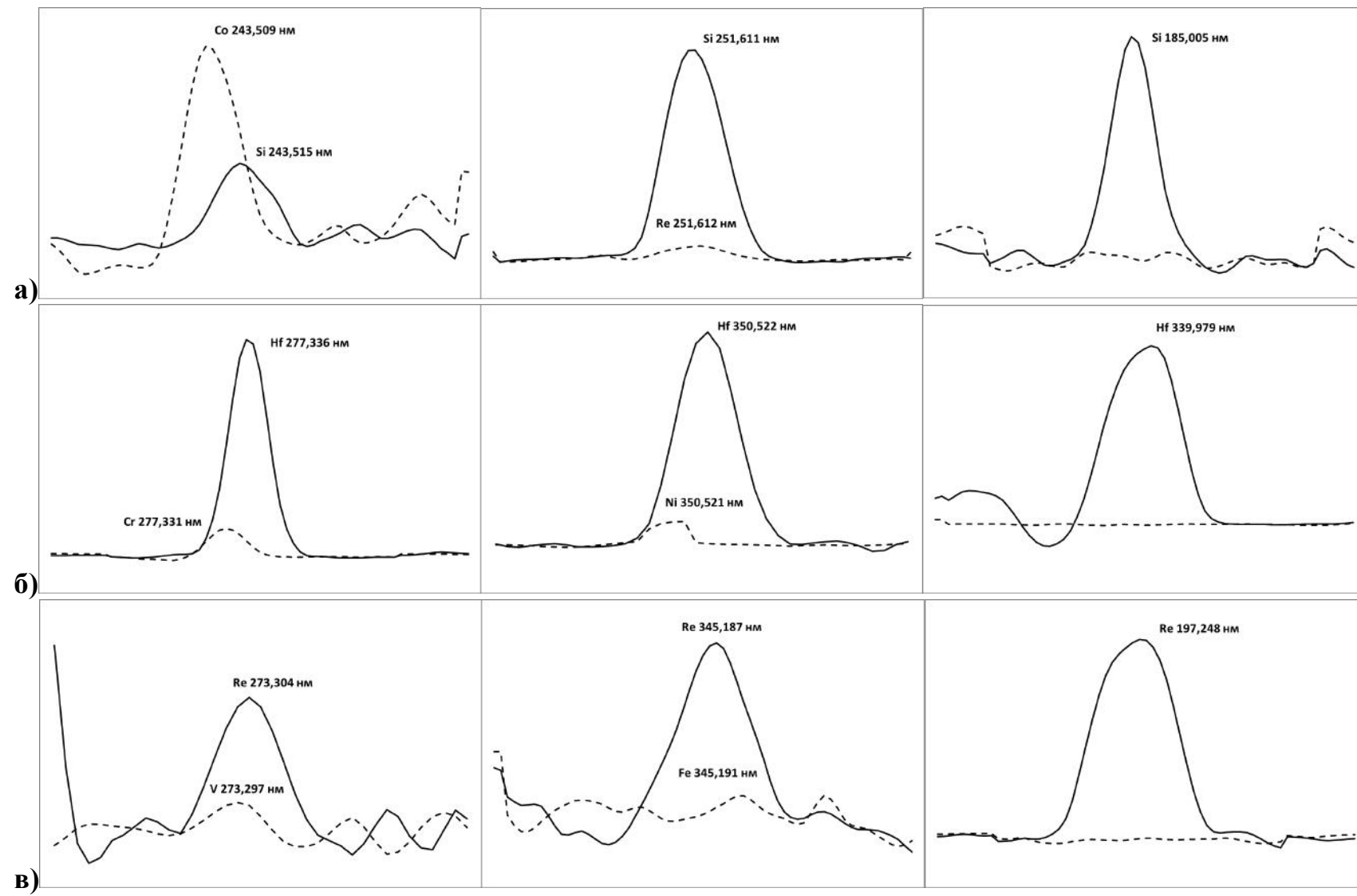
А	λ_A , нм	И	λ_I , нм	C_{min} , мг/л	Концентрации аналита в р-ре «И», мг/л	Комментарий
1	2	3	4	5	6	7
Si	243,515	Co	243,509	0,09	0,43	Превышение в 5 раз
Si	251,611	Re	251,612	0,005	0,03	Превышение в 6 раз
Si	185,005	-	-	0,009	0,013	На уровне ХО*

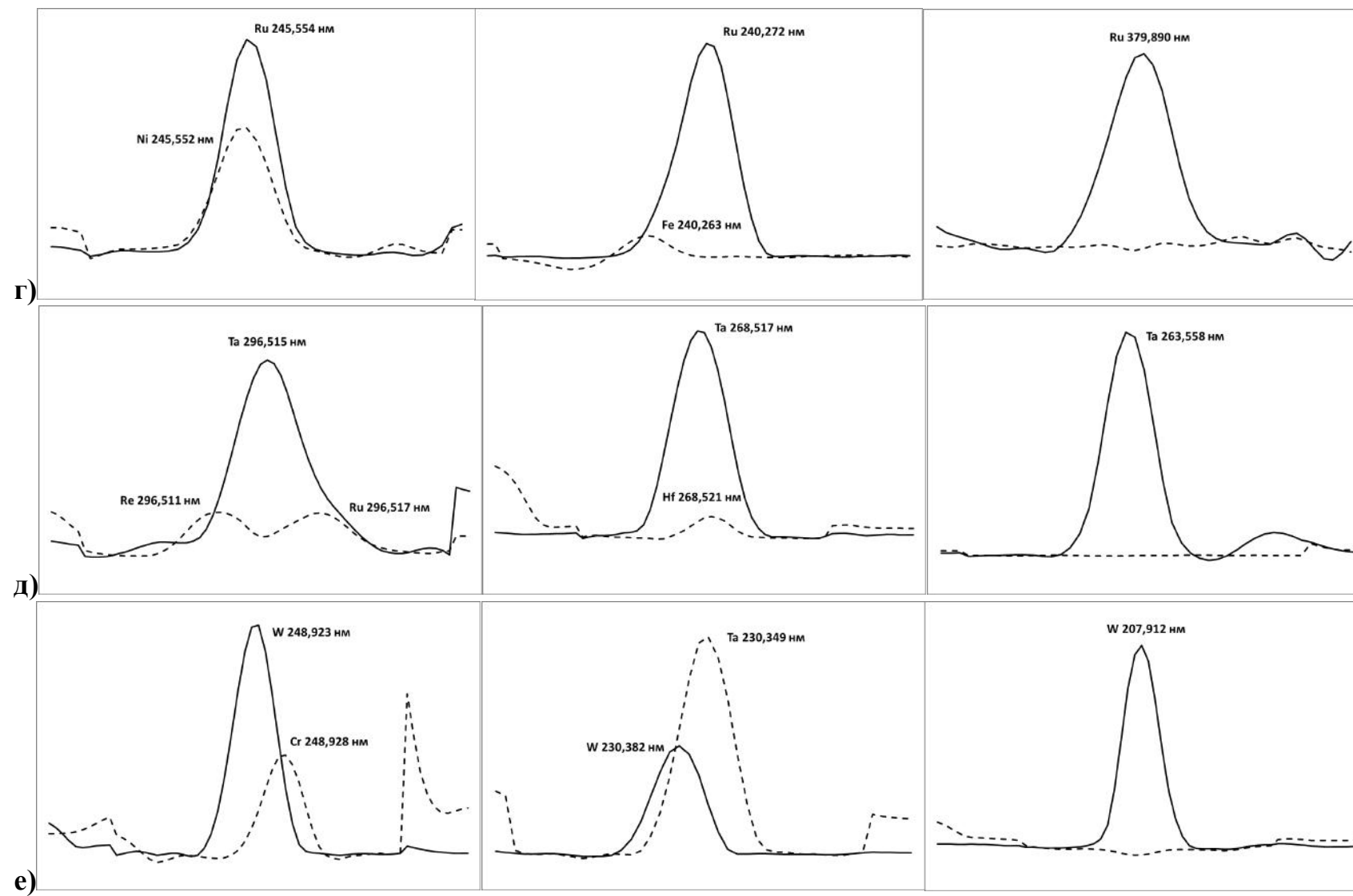
Продолжение Таблицы 14

1	2	3	4	5	6	7
V	311,070	Ti	311,070	0,001	0,045	Превышение в 45 раз
V	327,112	Zr	327,112	0,004	0,054	Превышение в 12 раз
V	311,837	Co	311,824	0,002	0,001	На уровне ХО
Hf	277,336	Cr	227,331	0,003	0,065	Превышение в 22 раз
Hf	350,522	Ni	350,521	0,007	0,017	Превышение в 2 раза
Hf	339,979	Nb	339,970	0,006	0,004	На уровне ХО
Re	273,304	V	273,297	0,22	0,05	Высокий C_{min}
Re	345,187	Fe	345,191	0,18	0,088	Высокий C_{min}
Re	227,525	Co	227,539	0,01	0,005	На уровне ХО
Ru	245,554	Ni	245,552	0,02	0,55	Превышение в 27 раз
Ru	240,272	Fe	240,263	0,012	0,021	Превышение в 2 раза
Ru	379,890	Hf	379,868	0,013	0,014	На уровне ХО
Ta	296,515	Re	296,511	0,026	0,081	Превышение в 3 раз
Ta	268,517	Hf	268,521	0,016	0,088	Превышение в 5 раз
Ta	263,558	V	263,564	0,014	0,002	На уровне ХО
W	248,923	Cr	248,928	0,034	0,2	Превышение в 6 раз
W	230,382	Ta	230,349	0,031	1,6	Превышение в 52 раза
W	207,912	Ni	207,877	0,013	0,021	На уровне ХО
Mo	287,151	Ta	287,151	0,007	0,043	Превышение в 7 раз
Mo	289,099	Ti	289,107	0,015	0,56	Превышение в 38 раз
Mo	202,032	Re	202,033	0,007	0,008	На уровне ХО
Ni	227,021	W	227,022	0,006	1,79	Превышение в 309 раз
Ni	241,613	Co	241,621	0,007	0,35	Превышение в 50 раз
Ni	341,476	Co	341,472	0,006	0,007	На уровне ХО

*ХО – холостой опыт

Для иллюстрации полученных данных представлен пример спектров исследуемых линий Si, Hf, Re, Ru, Ta, W, Mo, Ni (Рисунок 6 а-з).





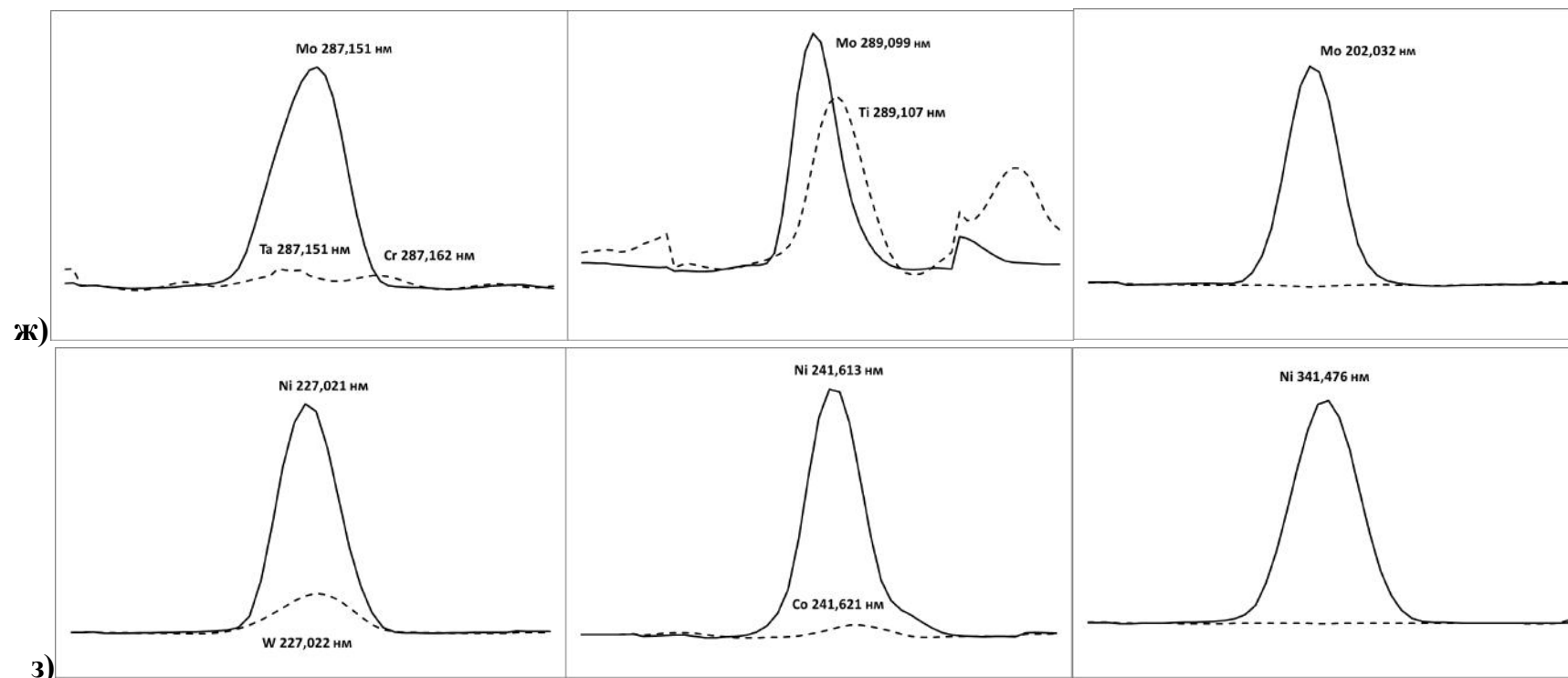


Рисунок 6 - Спектры растворов аналитов А (—); интерферентов И (- - - -):
Si (а), Hf (б), Re (в), Ru (г), Ta (д), W (е), Мо (ж), Ni (з)

Таким образом, для определения 25 элементов ЖНС выбраны аналитические линии, свободные от значимых спектральных наложений (Таблица 15).

Таблица 15 - Выбранные аналитические линии λ элементов ЖНС и пределы определения C_{lim}

№	Элемент	Рекомендуемые линии		Альтернативные линии			
		λ , нм	C_{lim} , мкг/мл	λ , нм	C_{lim} , мкг/мл	λ , нм	C_{lim} , мкг/мл
1	Ni	341,476	-	221,648	-	216,555	-
2	Co	238,892	0,002	235,341	0,004	-	-
3	Fe	238,204	0,001	259,940	0,002	259,837	0,004
4	Mn	293,931	0,001	293,305	0,002	-	-
5	Cr	276,653	0,001	276,259	0,01	206,158	0,01
6	Al	257,509	0,02	308,215	0,01	396,152	0,002
7	Ti	334,941	0,0003	337,280	0,001	334,188	0,001
8	Mo	379,825	0,01	202,032	0,01	284,824	0,003
9	W	207,912	0,004	220,449	0,01	-	-
10	Nb	294,154	0,002	288,317	0,003	-	-
11	Ta	263,558	0,002	226,230	0,01	269,452	0,01
12	Re	197,248	0,003	227,525	0,01	221,427	0,1
13	Ru	349,894	0,01	273,436	0,01	379,890	0,1
14	Cu	324,754	0,003	224,700	0,003	-	-
15	V	311,837	0,0001	309,310	0,0001	-	-
16	Zr	343,823	0,0004	349,619	0,001	-	-
17	Hf	339,979	0,003	264,141	0,002	-	-
18	P	178,222	0,02	-	-	-	-
19	Si	185,005	0,02	184,685	0,02	198,835	-
20	B	182,577	0,01	-	-	-	-
21	Ce	407,347	0,004	418,659	0,003	-	-
22	Y	377,433	0,0002	378,869	0,0004	490,012	0,001
23	La	379,477	0,0004	408,671	0,001	379,082	0,001
24	Ca	396,847	0,001	393,366	0,002	-	-
25	Mg	279,553	0,0001	280,270	0,0001	-	-

Оценка нижних границ определяемых содержаний (пределов определения) всех искомых компонентов (по каждой выбранной спектральной линии) проведена по 3S-критерию 10 параллельных измерений раствора никеля 100 мкг/мл. Пределы определения элементов составляют от 10^{-4} до 10^{-2} мкг/мл.

5.2 Исследование и выбор условий многоэлементного атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа жаропрочных никелевых сплавов

Исходя из сложности задачи одновременного определения большого количества элементов в широком диапазоне концентраций, необходимо исследовать возможности метода АЭС ИСП применительно к анализу ЖНС для выбора компромиссных условий анализа. А именно изучить влияние рабочих параметров плазмы на интенсивность и стабильность аналитического сигнала для предварительно выбранных спектральных линий элементов.

Для поиска оптимального сочетания нескольких варьируемых параметров использовали метод математического планирования эксперимента. В первом эксперименте при одновременном определении 19 элементов Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, Fe, Cu, Mn, V, Zr, Hf, Si, B, P на спектрометре Varian 730 ES в аксиальном режиме обзора плазмы варьировали три фактора (Таблица 16).

Нулевые уровни факторов выбрали, исходя из рекомендаций производителя спектрометра. При этом постоянными оставались: время предварительной подачи раствора 15 с, время стабилизации сигнала 15 с, время измерения одного раствора 15 с (5 измерений по 3 с). Рабочий газ - аргон высокой чистоты 99,998% об. Использовался концентрический стеклянный распылитель SeaSpray.

Таблица 16 - Факторы влияния и диапазоны варьирования

Фактор	Единица измерения	Нижний уровень	Нулевой уровень	Верхний уровень	Шаг варьирования
Расход распылительного потока аргона (x_1)	л/мин	0,6	0,75	0,9	0,15
Расход потока аргона, формирующего плазму (x_2)	л/мин	12,0	15,0	18,0	3,0
Мощность генератора (x_3)	кВт	1,0	1,2	1,4	0,2

Измеряли интенсивность предварительно выбранных аналитических линий элементов для раствора «М», содержащего только матричный элемент 100 мг/л никеля, и раствора «А», содержащего, кроме 100 мг/л никеля добавки аналитов по 1 мг/л каждого элемента. Оба раствора содержали так же кислоты: не более 0,03 мкл/мл HCl, 0,01 мкл/мл HNO₃. Затем для выбранных спектральных линий вычисляли контрастность - отношение интенсивности сигналов аналитов в растворе «А» к интенсивности сигналов аналитов в растворе «М» I_A/I_M [210]. Данный параметр позволяет выбрать условия, при которых интенсивность сигналов аналитов I_A максимальна, при этом учитывая интенсивность матричного элемента I_M в процессе анализа.

Полученные данные для каждого элемента пересчитывали в проценты относительно минимального значения в каждом опыте (Рисунок 7). По результатам проведенных экспериментов видно, что изменение рабочих параметров плазмы не одинаково влияет на контрастность выбранных спектральных линий элементов. Для определения компромиссных значений параметров плазмы делали расчет параметра оптимизации - суммарной контрастности спектра для выбранных линий, который должен иметь максимальное значение. При этом параметр оптимизации рассчитывали отдельно для линий, лежащих в ближней части электромагнитного

спектра ультрафиолетового излучения с длинами волн выше 200 нм, а также для линий, лежащих в области дальнего ультрафиолета с длинами волн менее 200 нм – малоинтенсивные линии микроэлементов Si, B, P.

После математической обработки результатов для двух вариантов параметра оптимизации получено, что на спектрометре Varian 730ES оптимальными являются следующие параметры работы плазмы:

- для определения в никелевой матрице Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, Fe, Cu, Mn, V, Zr, Hf:
 - расход распылительного потока аргона 0,9 л/мин;
 - расход потока аргона, формирующего плазму 12 л/мин;
 - мощность генератора 1,2 кВт;
- для определения в никелевой матрице Si, B, P:
 - расход распылительного потока аргона 0,6 л/мин;
 - расход потока аргона, формирующего плазму 12 л/мин;
 - мощность генератора 1,4 кВт.

Во втором эксперименте для таких элементов как Si, B, P, а также Mg, Ca, Y, La, Ce, V, Mn, Fe, Cu, которые часто содержатся в ЖНС в малых концентрациях до 0,01 масс. % отдельно было изучено влияние времени измерения на величину предела определения элементов. Для раствора «М» измеряли интенсивности на предварительно выбранных аналитических линиях (время измерения 5, 10, 15, 30, 60, 90 секунд) и вычисляли пределы определения $C_{lim} = 3 \cdot \text{СКО}$ десяти параллельных измерений раствора никеля 2 г/л. Увеличение времени измерения с 5 до 30 секунд на малоинтенсивных линиях Si 185,005 нм, B 182,577 нм и P 178,222 нм даёт снижение пределов определения в 25 раз (Рисунок 8 а, б).

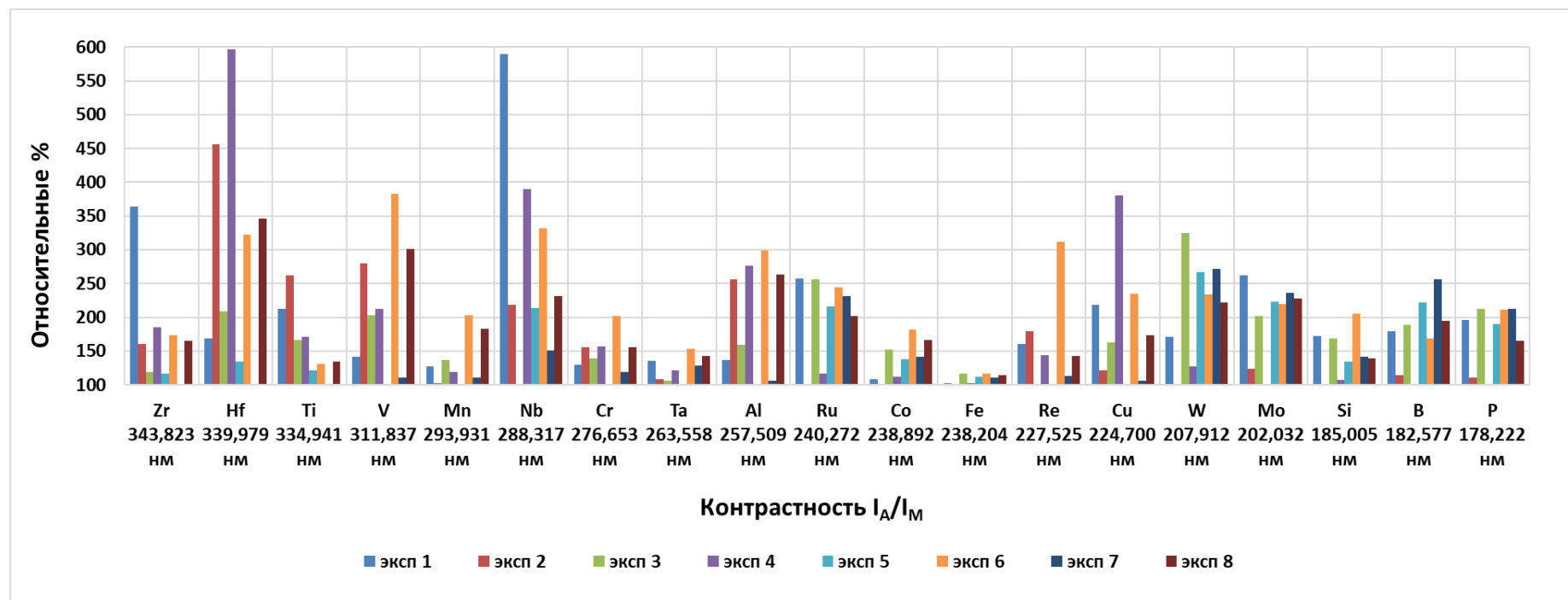


Рисунок 7 - Изменение контрастности исследуемой части спектра при изменении рабочих параметров плазмы.

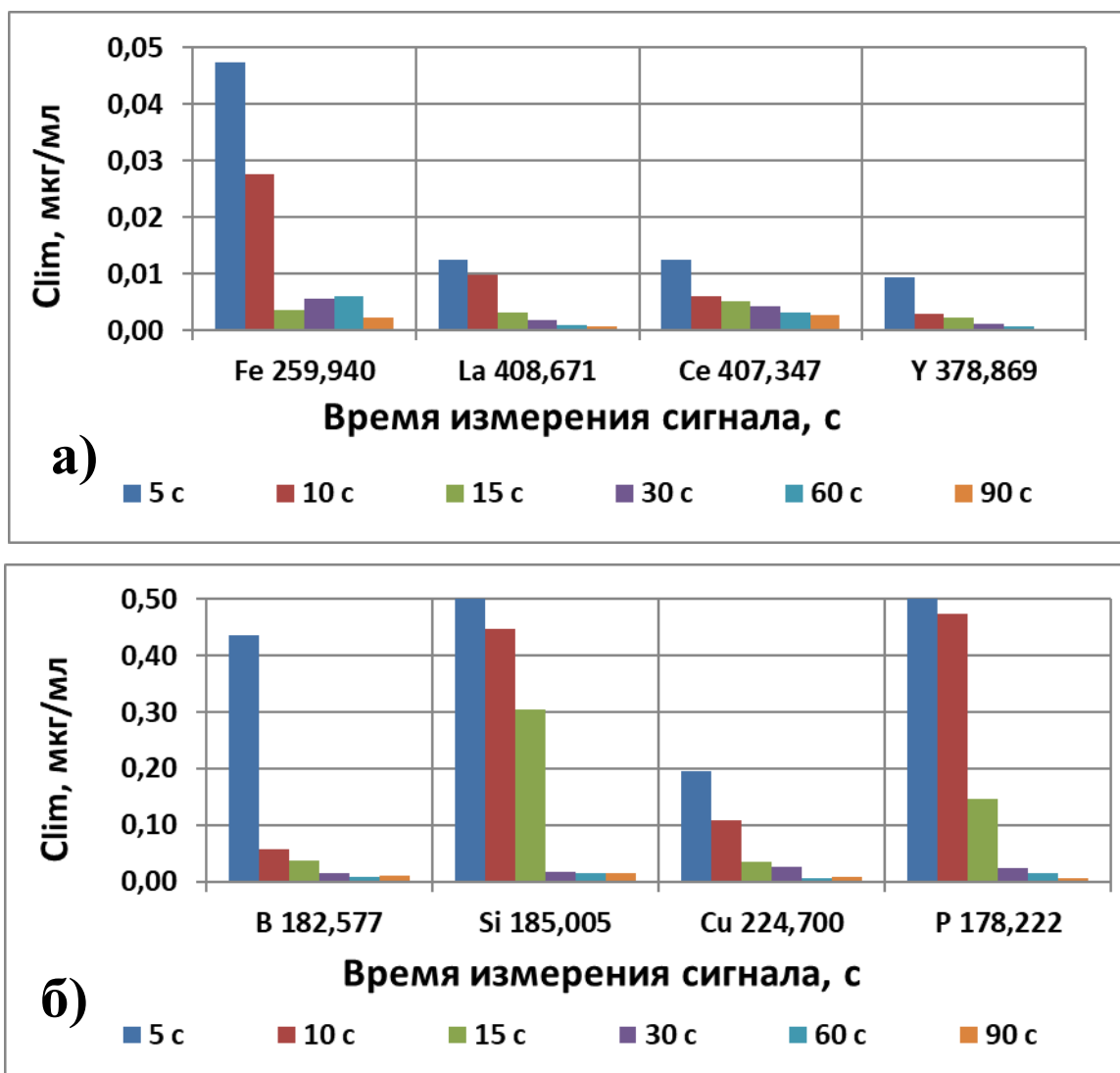


Рисунок 8 - Изменение пределов определения (мкг/мл) при разной продолжительности измерения сигнала для выбранных линий (нм):

а) Fe, La, Ce, Y; б) B, Si, Cu, P.

Таким образом, для определения основных легирующих элементов Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, Fe, Cu, Mn, V, Zr, Hf с содержанием в растворах не менее 1 мкг/мл было решено использовать время измерения 15 с, а для микроэлементов и примесей Mg, Ca, Y, La, Ce, B, Si, Mn, Fe, Cu с содержанием в растворах менее 1 мкг/мл время измерения рекомендовано увеличить в два раза до 30 с.

5.3 Выбор способа построения градуировочной зависимости для атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС

Для приготовления градуировочных растворов использовались государственные стандартные образцы состава растворов ионов элементов. Для обеспечения максимально точного соответствия условий градуировки и определения, при построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок. Известные содержания определяемых элементов вводили как добавки непосредственно в анализируемый раствор (величины трёх добавок составляли 25, 50 и 100% от предполагаемого содержания элемента в пробе). В качестве поправки холостого опыта (ХО) использовали кислотный раствор аналогичный тому, в котором растворяли пробу, и разбавленный соответствующим образом.

Градуировочную функцию представляли в виде графика зависимости аналитического сигнала от концентрации добавки ($y = k \cdot x + b$, где x - концентрация, y - интенсивность); полученную зависимость экстраполировали на значение сигнала от раствора холостого опыта и находили содержание определяемого элемента. Таким образом, градуировочный график строили по пяти точкам.

5.4 Выбор внутреннего стандарта для атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС

Одним из способов снижения погрешности в АЭС ИСП является применение внутреннего стандарта. В данном приеме в качестве аналитического сигнала используются интенсивность спектральной линии аналита, умноженная на коэффициент, который равен отношению интенсивности линии внутреннего стандарта (ВС) в анализируемом растворе к интенсивности линии ВС, измеренной в растворе холостого опыта.

Предварительно выбранные в базе спектральных линий прибора линии элементов Ga, In, Sc проверены на возможные интерференционные наложения матричных элементов Ni, Co, Cr, Fe. Для этого измерены интенсивности сигнала на линиях Ga, In, Sc в растворе холостого опыта и в растворах Ni концентрацией 100, 1000, 2000 мкг/мл, а Co, Cr, Fe концентрацией 25, 50, 100 мкг/мл. Заключение о наличии спектральных наложений делали аналогично тому, как в эксперименте, описанному в п. 5.2. Отношение измеренных интенсивностей Ga, In, Sc I_{BC} в растворах матричных элементов (не содержащих Ga, In, Sc) к пределу C_{min} обнаружения Ga, In, Sc даны в Таблице 17.

Таблица 17 - Отношение измеренных интенсивностей Ga, In, Sc в растворах матричных элементов к пределу обнаружения C_{min} .

Матричный элемент, концентрация		Внутренний стандарт и длина волны, нм						
		Ga 287,423	Ga 294,363	In 230,606	In 325,609	In 410,176	Sc 255,235	Sc 424,682
		Отношение I_{BC}/C_{min} *						
Ni	100 мкг/мл	1	2	1	1	1	1	1
Ni	1000 мкг/мл	1	5	2	1	1	1	2
Ni	2000 мкг/мл	1	31	3	1	1	1	2
Co	25 мкг/мл	1	1	1	1	1	2	1
Co	50 мкг/мл	1	1	1	1	1	8	1
Co	100 мкг/мл	1	1	1	1	1	33	1
Cr	25 мкг/мл	1	2	1	1	1	1	1
Cr	50 мкг/мл	1	6	1	1	1	1	1
Cr	100 мкг/мл	1	11	1	1	1	1	1
Fe	25 мкг/мл	1	1	1	1	1	1	1
Fe	50 мкг/мл	4	1	2	1	1	2	1
Fe	100 мкг/мл	24	1	3	1	1	2	2

*Превышение C_{min} более, чем в три раза считали существенным.

Таким образом, по причине возможных спектральных наложений при определении элементов в растворах никелевых сплавов, содержащих более 100 мкг/мл Ni в качестве ВС не рекомендуется выбирать линию Ga 294,363 нм; в

случае растворов, где концентрация Co, Cr, Fe более 25 мкг/мл в качестве ВС не рекомендуется выбирать линии Sc 255,235 нм и Ga 294,363 и 287,423 нм соответственно.

Далее при выбранных в п. 5.1 условиях работы спектрометра для определения легирующих элементов были измерены интенсивности аналитических сигналов для линий Al, Co, Cr, Hf, Mo, Ti, Ta, W и элементов ВС Ga, In, Sc в:

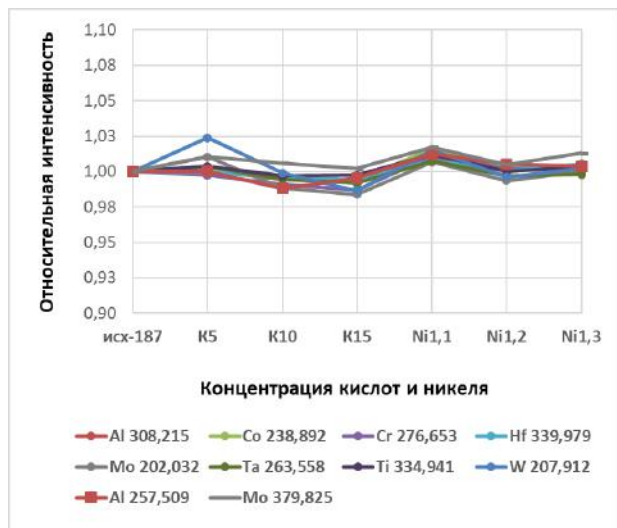
1. исходном растворе стандартного образца никелевого сплава IMZ-187 (исх-187);
2. в растворах с увеличенным количеством кислот в $n=5, 10, 15$ раз по сравнению с исходным ($K \cdot n$);
3. в растворах с увеличенным количеством матричного элемента Ni в $n=1,1; 1,2; 1,3$ раза по сравнению с исходным ($Ni \cdot n$).

Суммарная концентрация элементов в исходном растворе 100 мкг/мл, концентрация ВС во всех растворах одинакова In 5 мкг/мл, Ga 5 мкг/мл, Sc 2 мкг/мл. При этом интенсивность линий элементов была зарегистрирована в интервале от 2000 (Al 257,509) до 210000 (Ti 334,941) имп/с, а ВС от 2000 (Ga 287,423) до 200000 (Sc 424,682) имп/с. Результаты полученных интенсивностей по отношению к интенсивности от исходного раствора, представлены ниже (Рисунок 9 а,б).

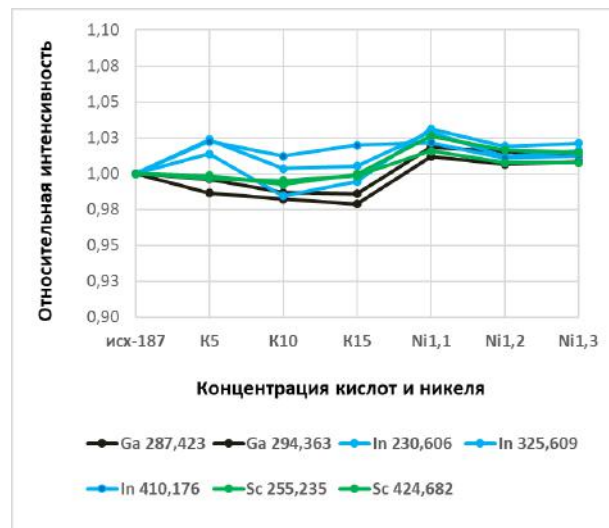
Кроме того, были измерены интенсивности аналитических сигналов для выбранных линий элементов в исходных растворах стандартных образцов IMZ-187 и ВЖМ8 при изменении рабочих параметров спектрометра в интервалах:

1. расход распылительного потока газа - 0,79-0,91 л/мин при мощности 1,2 кВт и плазмообразующем потоке газа 12 л/мин (Рисунок 10 а, б);
2. мощность - 1,1-1,3 кВт при потоке газа распылителя 0,85 л/мин и плазмообразующем потоке 12 л/мин – (Рисунок 11 а, б);

3. поток газа, формирующего плазму - 11,5-14,5 л/мин при потоке распылителя 0,85 л/мин и мощности 1,2 кВт – (Рисунок 12 а, б).

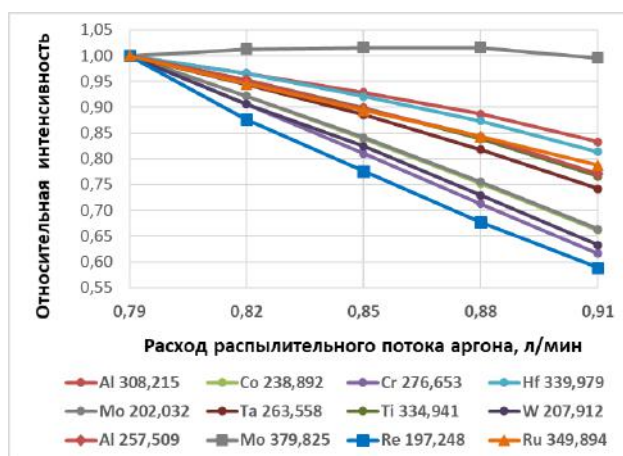


а)

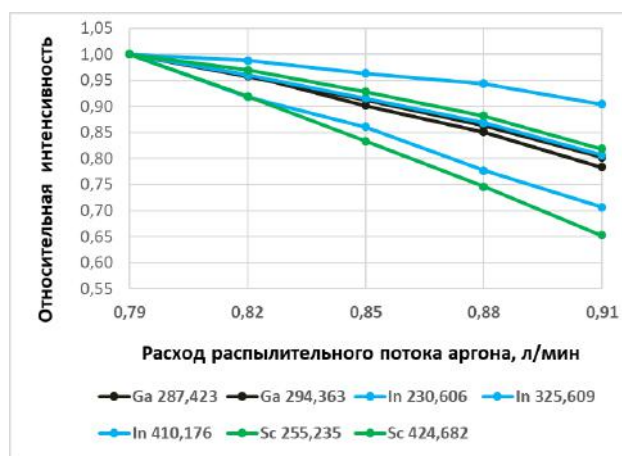


б)

Рисунок 9 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворе СО сплава IMZ-187 при увеличении концентрации кислот и никеля.

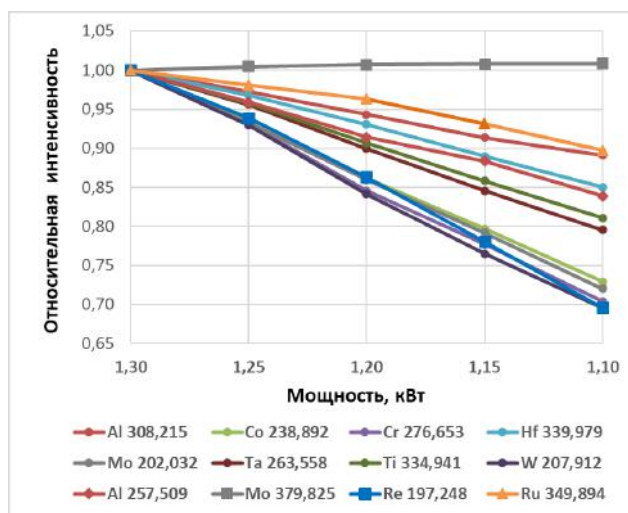


а)

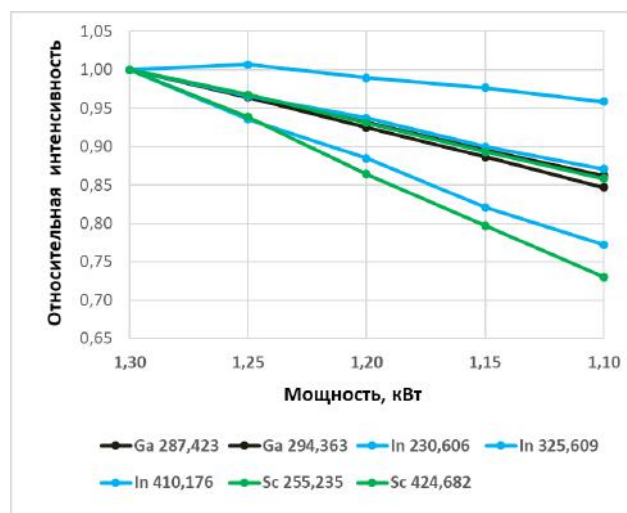


б)

Рисунок 10 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах СО сплавов IMZ-187 и ВЖМ8 (Re, Ru) при изменении расхода распылительного потока газа.

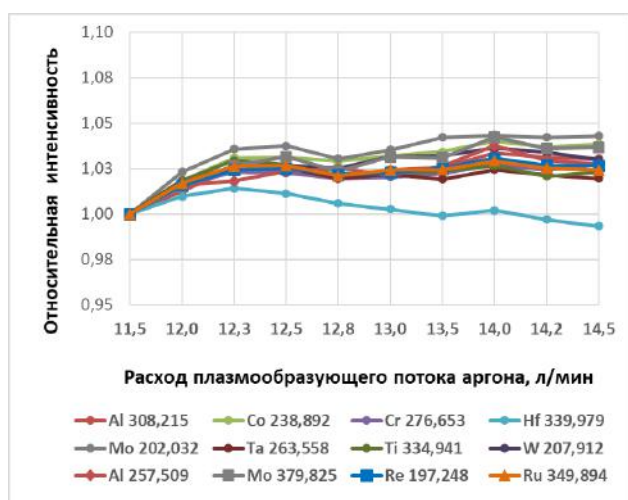


а)

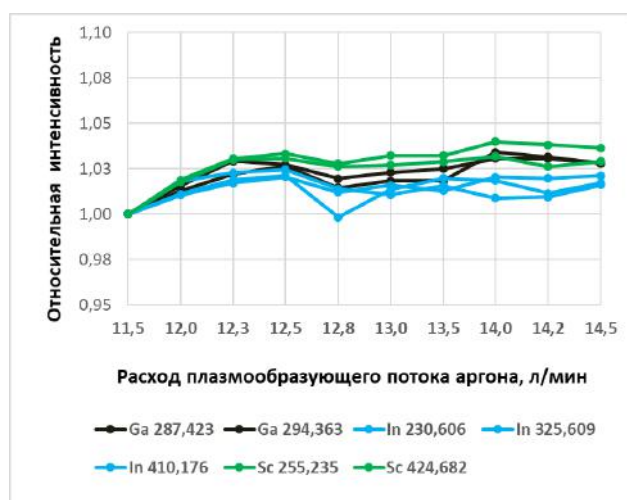


б)

Рисунок 11 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах СО сплавов IMZ-187 и ВЖМ8 (Re, Ru) при изменении мощности плазмы.



а)



б)

Рисунок 12 – Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах СО сплавов IMZ-187 и ВЖМ8 (Re, Ru) при изменении плазмообразующего потока газа.

Таким образом, эксперименты с IMZ-187 показали, что при увеличении кислотного фона в 5-15 раз или концентрации матричного элемента в 1,1-1,3 раза

или потока газа, формирующего плазму, в интервале 11,5-14,5 л/мин аналитические сигналы исследуемых линий элементов и ВС меняются похожим образом и не более чем в 0,98-1,03 раза.

При изменении мощности генератора в интервале 1,1-1,3 кВт и потока газа, подаваемого на распылитель, в интервале 0,79-0,91 л/мин интенсивность исследуемых линий элементов и ВС меняются в большей степени. При 0,91 л/мин зафиксировано наиболее существенное занижение интенсивности линий, нм: Mo 202,032; W 207,912; Cr 276,653; Co 238,892; Re 197,248 в 0,58-0,66 раза по сравнению с 0,79 л/мин. Похожая картина наблюдается при изменении мощности генератора с 1,3 до 1,1 кВт.

Далее для выбора оптимальных линий ВС при определении малых концентраций таких элементов, как:

1. Si, B, Cu, Zr, Nb, V - использован раствор с HF стандартного образца сплава типа Уаспалой - 24X WASP3 (исх-У);
2. La, Ce, Y, Ca, Mg, Mn, Fe - использован раствор без HF стандартного образца сплава типа ВЖМ5 (исх-В);

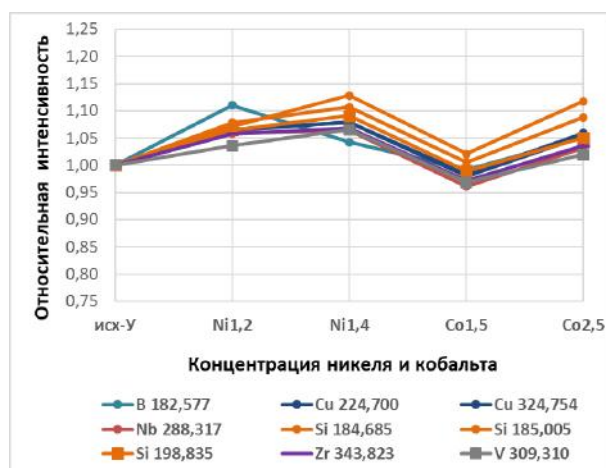
В первом случае использовали систему ввода растворов инертную к HF, во втором – стеклянную. При выбранных в п. 5.1 условиях работы спектрометра для определения микроэлементов были измерены интенсивности аналитических сигналов линий в исходных растворах 24X WASP3, ВЖМ5 и в растворах с увеличенным количеством Ni в n=1,2 и 1,3 и Co в n=1,5 и 2,5 раза по сравнению с исходным (Ni*n, Co*n).

Суммарная концентрация элементов в исходных растворах 24X WASP3 и ВЖМ5 была 1600 мкг/мл, концентрация ВС во всех растворах была In 1 и 5 мкг/мл, Ga 1 и 5 мкг/мл, Sc 0,2 и 1 мкг/мл соответственно. При этом интенсивность линий элементов была зарегистрирована в интервале от 120 (B 182,577) до 103000 (Cu 324,754) имп/с, а ВС – от 300 (Ga 287,423) до 15000 (Sc 424,682) в первом случае; и от 22000 (Ce 446,021) до 632000 (Ca 396,847) имп/с, а

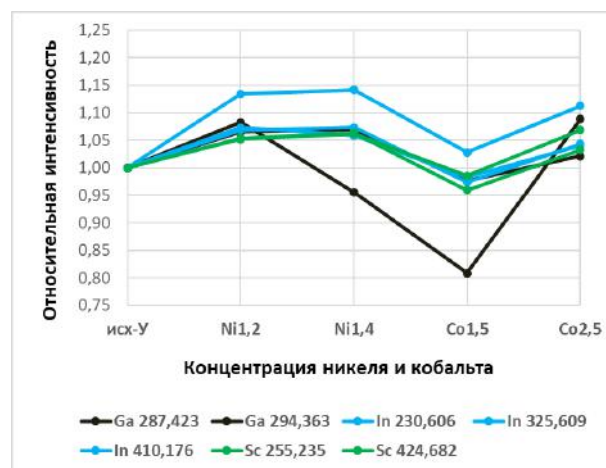
BC – от 4200 (In 230,606) до 107000 (Sc 424,682) во втором случае. Результаты полученных интенсивностей по отношению к интенсивности от исходного раствора, представлены ниже: для 24X WASP3 – Рисунок 13 а,б; для ВЖМ5 - Рисунок 14 а,б.

Также были измерены интенсивности аналитических сигналов для выбранных линий элементов в исходных растворах 24X WASP3 и ВЖМ5 при изменении потока газа распылителя в интервале 0,6-0,85 л/мин при мощности 1,4 кВт и плазмообразующем потоке газа 12 л/мин. Результаты представлены ниже: для 24XWASP3 – Рисунок 15 а,б; для ВЖМ5 - Рисунок 16 а,б.

В случае 24X WASP3 и ВЖМ5 проведенные эксперименты показали, что при увеличении концентрации Ni 1,2-1,4 раза или Co в 1,5-2,5 раза аналитические сигналы исследуемых линий элементов и BC, кроме линий Ga и In 230,606 нм, меняются похожим образом. При изменении потока газа, подаваемого на распылитель, в интервале 0,6-0,85 л/мин интенсивность исследуемых линий элементов и BC меняются в большей степени.

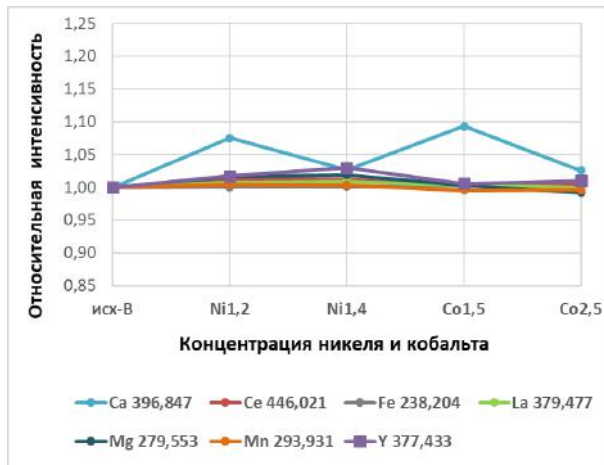


а)

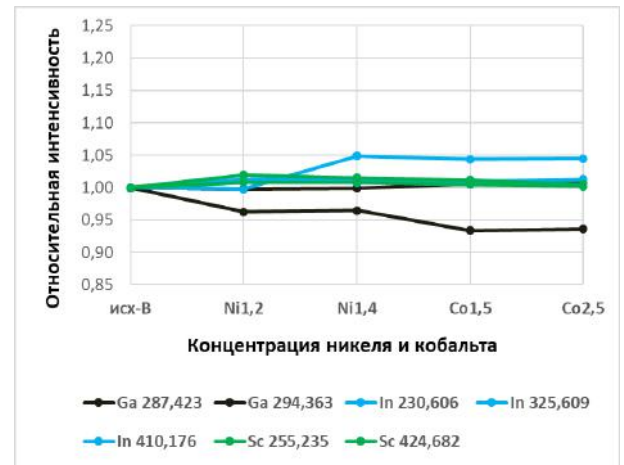


б)

Рисунок 13 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах CO сплава 24X WASP3 при увеличении концентрации никеля и кобальта.

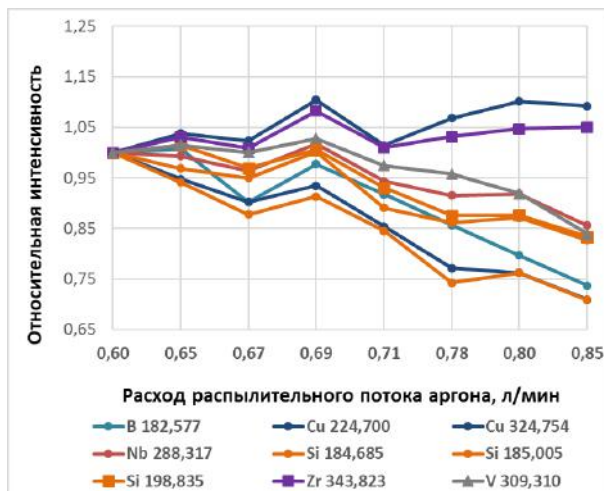


а)

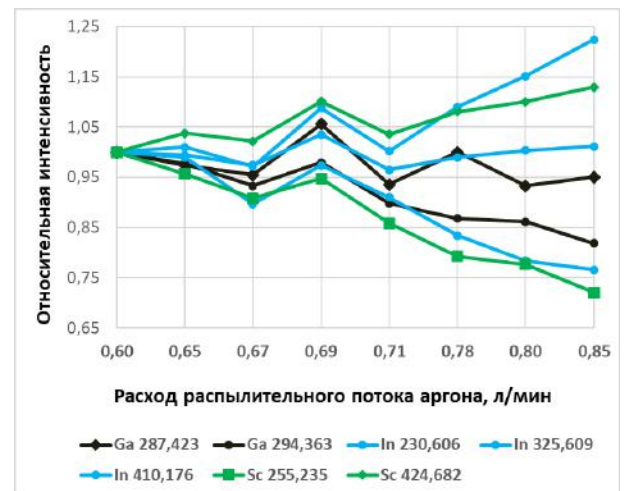


б)

Рисунок 14 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах СО сплава ВЖМ5 при увеличении концентрации никеля и кобальта.



а)



б)

Рисунок 15 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах СО сплава 24X WASP3 при изменении расхода распылительного потока газа.

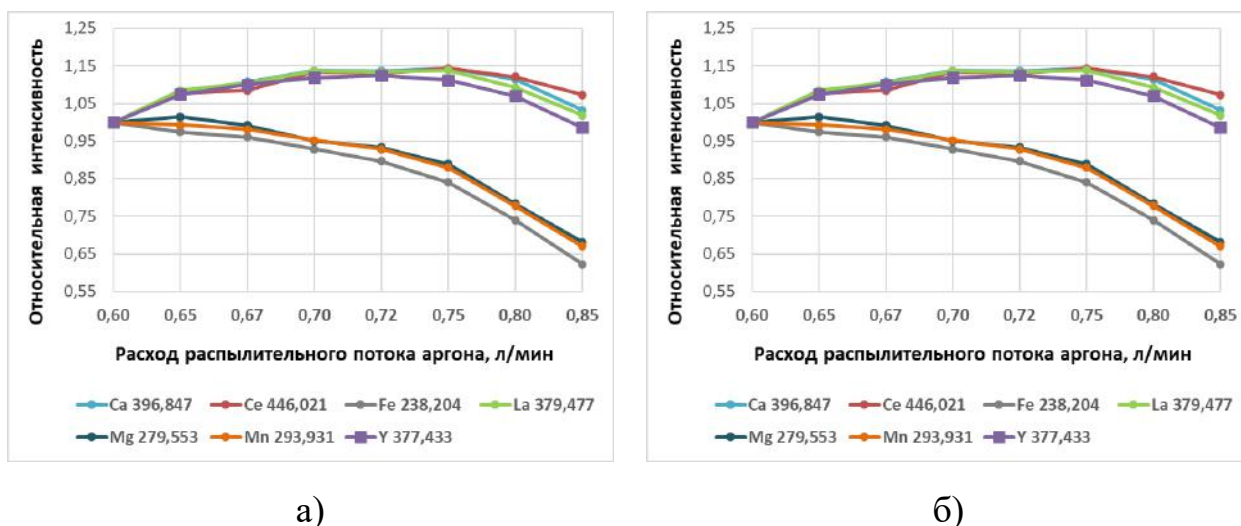


Рисунок 16 - Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и внутренних стандартов (б) в растворах СО сплава ВЖМ5 при изменении расхода распылительного потока газа.

Если учитывать форму полученных зависимостей и значение относительных интенсивностей, то для коррекции сигнала на исследованных аналитических линиях элементов целесообразнее использовать соответствующие им линии ВС, которые отмечены «+», при этом линии ВС, отмеченные «-», не рекомендуется использовать для соответствующих линий аналитов, чтобы избежать увеличения погрешностей - Таблица 18. Для коррекции сигнала всех 25 элементов наиболее эффективными оказались линии In и Sc.

Таблица 18 - Линии аналитов и рекомендуемые линии внутренних стандартов.

Аналит и длина волны, нм	Внутренний стандарт и длины волн, нм						
	Ga		In			Sc	
	287,423	294,363	230,606	325,609	410,176	255,235	424,682
1	2	3	4	5	6	7	8
Al 257,509	+	+	-	+	-	-	+
Al 308,215	+	+	-	+	-	-	+
Co 238,892	-	-	+	-	-	+	-
Cr 276,653	-	-	+	-	-	+	-
Hf 339,979	+	+	-	+	-	-	+
Mo 202,032	-	-	+	-	-	+	-

Продолжение Таблицы 18

1	2	3	4	5	6	7	8
Mo 379,825	-	-	-	-	+	-	+
Ta 263,558	+	-	+	-	-	-	+
Ti 334,941	+	-	+	+	-	-	+
W 207,912	-	-	+	-	-	+	-
B 182,577	-	-	+	-	-	+	-
Cu 224,700	-	-	+	-	-	+	-
Cu 324,754	-	-	-	-	+	-	+
Si 184,685	-	+	+	-	-	+	-
Si 185,005	-	+	+	-	-	+	-
Si 198,835	-	+	+	-	-	+	-
Nb 288,317	-	+	+	-	-	+	-
V 309,310	-	-	-	+	+	-	+
Zr 343,823	-	-	-	+	-	-	+
Ca 396,847	-	-	-	-	+	-	+
Mg 279,553	-	-	-	+	-	+	-
Fe 238,204	-	-	+	+	-	+	-
Mn 293,931	-	-	-	+	-	+	+
Y 377,433	-	-	-	-	+	-	+
Ce 446,021	-	-	-	-	+	-	+
La 379,477	-	-	-	-	+	-	+
Re 197,248	-	-	+	-	-	+	-
Ru 349,894	+	+	-	-	+	-	+

Таким образом, при определении элементов ЖНС в качестве ВС целесообразно использовать линии In или Sc. При этом добавка элемента ВС должны быть не меньше, чем использована в данной работе, т.е. на таком уровне, который обеспечивает СКО сигнала ВС меньшее, чем у линий аналитов, которые корректируются.

5.5 Оценка метрологических характеристик методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ЖНС

Поскольку в существующих государственных стандартных образцах никелевых сплавов содержание многих элементов лежит в диапазонах

концентраций уже, чем в разрабатываемой методике; а такие элементы как Re, Ru, La, Ce, Y отсутствуют, - для оценки метрологических характеристик разрабатываемой методики в качестве образцов сравнения (ОС) использовались модельные растворы (синтетические смеси) концентрацией 2 г/л с разными массовыми долями определяемых элементов, приготовленные из ГСО растворов ионов элементов. Опорные значения C_m ОС выбирали так, чтобы содержание определяемого элемента в ОС охватывало весь диапазон измерений, предусмотренных методикой (Таблица 4). Погрешности опорных значений Δ_{OCm} содержания элементов в модельных растворах оценивали путем суммирования допустимых погрешностей используемых дозаторов, мерных колб и аттестованных значений ГСО ионов элементов в растворе. В данной работе максимальное значение Δ_{OCm} не превышает 1,5% отн.

Из полученных растворов (ОС) отбирали четыре серии по шесть аликвотных частей и проводили определение элементов. Полученные данные использовали для оценки показателя повторяемости S_r - среднеквадратическое отклонение (СКО) повторяемости и показателя внутрилабораторной прецизионности $S_{I(TO)}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности при изменении факторов времени и оператора.

Далее рассчитывали показатель точности методики анализа при получении данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для принятой вероятности $P=0,95$ по формуле:

$$\Delta_m = 1,96 \sqrt{S_{I(TO)}^2 + S_{c,m}^2},$$

где $S_{c,m}$ - СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа, рассчитанной как разность между средним значением результатов серии и опорным значением C_m ОС.

Метрологические показатели, полученные при анализе модельных растворов ЖНС, содержащих Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Re, Ru, La, B, Si, Ce,

Y, Fe, Cu, Mn, P, Ni, V, Zr, Hf, Ca, Mg, рассчитаны в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 и РМГ 61-2010 представлены в Таблице 19.

Таблица 19 - Показатели повторяемости, промежуточной прецизионности и точности (границы погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$).

№	Элемент	Диапазоны* масс. долей, %	Показатель повторяемости, S_r , масс. %, не более	Показатель промежуточной прецизионности $S_{I(ТО)}$, масс. %, не более	Границы погрешности Δ , масс. %, не более
1	2	3	4	5	6
1	Cr	0,001 - 0,1	0,00001 - 0,0002	0,00007 - 0,0003	0,00008 - 0,0002
		0,1 - 1	0,0002 - 0,003	0,0003 - 0,008	0,0002 - 0,017
		1 - 40	0,003 - 0,10	0,008 - 0,28	0,017 - 0,67
2	Mo	0,01 - 0,15	0,00004 - 0,0003	0,00004 - 0,0008	0,00012 - 0,0020
		0,15 - 2	0,0003 - 0,008	0,0008 - 0,011	0,0020 - 0,031
		2 - 20	0,008 - 0,06	0,011 - 0,07	0,031 - 0,31
3	Ti	0,001 - 0,1	0,00007 - 0,0008	0,00007 - 0,0012	0,00006 - 0,0024
		0,1 - 1	0,0008 - 0,003	0,0012 - 0,004	0,0024 - 0,014
		1 - 5	0,003 - 0,012	0,004 - 0,018	0,014 - 0,068
4	Nb	0,01 - 1	0,0001 - 0,003	0,0003 - 0,004	0,0002 - 0,011
		1 - 15	0,003 - 0,03	0,004 - 0,03	0,011 - 0,25
5	La	0,0001 - 0,01	0,000001 - 0,00002	0,000002 - 0,00004	0,000009 - 0,00018
		0,01 - 0,5	0,00002 - 0,001	0,00004 - 0,008	0,00018 - 0,011
6	B	0,0001 - 0,01	0,00001 - 0,0001	0,00002 - 0,00011	0,00002 - 0,0002
		0,01 - 0,1	0,0001 - 0,003	0,0001 - 0,003	0,0002 - 0,003
		0,1 - 5	0,003 - 0,06	0,003 - 0,08	0,003 - 0,09
7	Si	0,0001 - 0,01	0,00005 - 0,00005	0,00008 - 0,0002	0,00005 - 0,0002
		0,01 - 0,1	0,00005 - 0,001	0,0002 - 0,001	0,0002 - 0,002
		0,1 - 8	0,001 - 0,03	0,001 - 0,12	0,002 - 0,19
8	Ce	0,0002 - 0,002	0,000001 - 0,00001	0,000004 - 0,00001	0,00001 - 0,00004
		0,002 - 0,1	0,0002 - 0,001	0,0003 - 0,001	0,0003 - 0,002
		0,1 - 0,5	0,001 - 0,002	0,001 - 0,006	0,002 - 0,010
9	Y	0,0001 - 0,01	0,000001 - 0,00002	0,000003 - 0,00004	0,00001 - 0,00003
		0,01 - 0,2	0,00002 - 0,001	0,00004 - 0,002	0,00003 - 0,003
		0,2 - 5	0,001 - 0,02	0,002 - 0,04	0,003 - 0,07
10	Fe	0,0005 - 0,05	0,00001 - 0,0001	0,00001 - 0,0002	0,00004 - 0,001
		0,05 - 1	0,0001 - 0,003	0,0002 - 0,014	0,001 - 0,017
		1 - 50	0,003 - 0,2	0,014 - 0,3	0,017 - 0,9
11	Cu	0,0005 - 0,1	0,000004 - 0,001	0,00001 - 0,001	0,00002 - 0,002
		0,1 - 5	0,001 - 0,03	0,001 - 0,05	0,002 - 0,07
12	Mn	0,0001 - 0,01	0,000002 - 0,00002	0,00001 - 0,0001	0,00001 - 0,0002
		0,01 - 1	0,00002 - 0,003	0,0001 - 0,005	0,0002 - 0,01
		1 - 40	0,003 - 0,1	0,005 - 0,3	0,01 - 0,7

Продолжение Таблицы 19

1	2	3	4	5	6
13	P	0,0005 - 0,005	0,0001 - 0,0001	0,0001 - 0,0003	0,00001 - 0,0002
		0,005 - 0,1	0,0001 - 0,001	0,0003 - 0,002	0,0002 - 0,002
		0,1 - 1	0,001 - 0,004	0,002 - 0,02	0,002 - 0,02
14	Al	0,01 - 1	0,0002 - 0,005	0,0005 - 0,005	0,0003 - 0,01
		1 - 25	0,005 - 0,13	0,005 - 0,25	0,01 - 0,5
15	Co	0,01 - 0,1	0,0002 - 0,0005	0,0005 - 0,001	0,0002 - 0,002
		0,1 - 60	0,0005 - 0,3	0,001 - 1	0,002 - 1
16	Re	0,02 - 0,1	0,0002 - 0,001	0,001 - 0,002	0,0002 - 0,003
		0,1 - 15	0,001 - 0,1	0,002 - 0,2	0,003 - 0,3
17	Ru	0,02 - 0,1	0,0003 - 0,002	0,001 - 0,003	0,0002 - 0,004
		0,1 - 10	0,002 - 0,1	0,003 - 0,2	0,004 - 0,3
18	Ta	0,02 - 0,1	0,0003 - 0,001	0,001 - 0,002	0,0002 - 0,003
		0,1 - 10	0,001 - 0,05	0,002 - 0,1	0,003 - 0,2
19	W	0,01 - 4	0,001 - 0,04	0,002 - 0,1	0,0002 - 0,2
		4 - 20	0,04 - 0,1	0,1 - 0,2	0,2 - 0,6
20	V	0,005 - 0,1	0,0003 - 0,001	0,0002 - 0,001	0,0001 - 0,002
		0,1 - 2	0,001 - 0,003	0,001 - 0,004	0,002 - 0,01
21	Zr	0,005 - 0,1	0,0002 - 0,001	0,0001 - 0,001	0,0001 - 0,002
		0,1 - 2	0,001 - 0,002	0,001 - 0,003	0,002 - 0,01
22	Hf	0,005 - 0,1	0,0002 - 0,001	0,0001 - 0,001	0,0001 - 0,002
		0,1 - 2	0,001 - 0,003	0,001 - 0,004	0,002 - 0,01
23	Ca	0,001 - 0,01	0,0002 - 0,0002	0,0002 - 0,0004	0,0001 - 0,0003
		0,01 - 0,5	0,0002 - 0,001	0,0004 - 0,01	0,0002 - 0,01
24	Mg	0,0001 - 0,01	0,00002 - 0,0002	0,00002 - 0,0004	0,00001 - 0,0002
		0,01 - 0,5	0,00002 - 0,001	0,0001 - 0,01	0,0002 - 0,01
25	Ni	15 - 60	0,08 - 0,2	0,11 - 0,4	0,26 - 1,1

*Для промежуточных значений массовых долей элементов расчет значений S_r , $S_{I(TO)}$, Δ проводят методом линейной интерполяции.

Проверку правильности разработанной методики для элементов: Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Cu, Si, B, P, V, Zr, Hf, Mg, Ca выполняли с использованием ГСО никелевых сплавов, высоколегированных никельсодержащих сталей и зарубежных стандартных образцов никелевых сплавов типа CRM. Как показано в [211], по полученным методом АЭС ИСП значениям содержания элементов рассчитывали t-критерий и сравнивали с табличным значением $t_{\text{табл.}} = 4,30$ (для $f=n-1=2$, $P=0,95$), результаты представлены в Таблице 20.

Таблица 20 - Результаты определения элементов в ГСО и CRM никелевых сплавов с использованием разработанной АЭС ИСП методики.

Элемент и наименование СО		Массовая доля, %		
		Аттестованное значение СО ± погрешность	Полученное значение $\bar{X} \pm \Delta$ (n=3, P=0,95)	Сравнение расчитанного t и t _{таблич.}
1	2	3	4	5
Ni	C42Г	26,43 ± 0,03	26,76 ± 0,52	3,10 < 4,30
	24X WASP3	53,51 ± 0,08	53,02 ± 1,37	1,76 < 4,30
	IMZ-187	60,11 ± 0,60	60,51 ± 0,82	1,04 < 4,30
Co	212X 4006	0,042 ± 0,002	0,039 ± 0,005	1,96 < 4,30
	24X WASP3	13,77 ± 0,05	13,87 ± 0,35	1,31 < 4,30
	SRM 1775	33,35 ± 0,03	33,15 ± 0,55	1,82 < 4,30
Fe	IMZ-187	0,053 ± 0,006	0,051 ± 0,017	0,41 < 4,30
	Alloy X	17,70 ± 0,10	17,95 ± 0,39	2,59 < 4,30
	BS 800	46,0 ± 0,1	45,53 ± 0,82	2,69 < 4,30
Mn	H8B	0,010 ± 0,001	0,011 ± 0,003	1,31 < 4,30
	BS 625A	0,068 ± 0,002	0,069 ± 0,005	0,65 < 4,30
	H4B	0,762 ± 0,007	0,746 ± 0,019	2,90 < 4,30
Cr	H4B	0,070 ± 0,002	0,076 ± 0,010	2,60 < 4,30
	H15B	10,0 ± 0,03	10,01 ± 0,15	0,29 < 4,30
	H14B	24,35 ± 0,05	24,53 ± 0,22	3,37 < 4,30
Al	H14B	0,164 ± 0,006	0,159 ± 0,009	1,29 < 4,30
	H15B	4,02 ± 0,03	4,03 ± 0,09	0,41 < 4,30
	219X 1867	6,05 ± 0,04	6,13 ± 0,12	2,35 < 4,30
Ti	H5B	0,28 ± 0,01	0,27 ± 0,03	1,31 < 4,30
	IMZ-187	2,31 ± 0,03	2,33 ± 0,05	1,00 < 4,30
	24X WASP3	3,90 ± 0,01	3,87 ± 0,09	1,79 < 4,30
Mo	BS 800	0,195 ± 0,002	0,191 ± 0,006	2,35 < 4,30
	BS 625A	9,23 ± 0,04	9,19 ± 0,11	1,24 < 4,30
	215X HB3	27,17 ± 0,16	27,01 ± 0,50	1,18 < 4,30
W	BS 800	0,0056 ± 0,0005	0,0063 ± 0,001	1,99 < 4,30
	IMZ-187	6,93 ± 0,13	6,99 ± 0,10	0,77 < 4,30
	H14B	13,47 ± 0,07	13,55 ± 0,15	1,59 < 4,30
Nb	BS 800	0,0183 ± 0,0006	0,0175 ± 0,001	1,81 < 4,30
	212X 4006	0,54 ± 0,01	0,55 ± 0,03	0,92 < 4,30
	28X 6253	4,20 ± 0,01	4,17 ± 0,04	2,90 < 4,30
Ta	28X 6253	0,057 ± 0,004	0,054 ± 0,006	1,40 < 4,30
	IMZ-187	3,79 ± 0,03	3,81 ± 0,06	0,94 < 4,30
	219X 1867	4,05 ± 0,07	3,99 ± 0,10	1,33 < 4,30
Hf	IMZ-187	1,50 ± 0,07	1,46 ± 0,04	0,97 < 4,30

Продолжение Таблицы 20

1	2	3	4	5
Cu	H14В	$0,0082 \pm 0,0004$	$0,0077 \pm 0,0007$	$1,82 < 4,30$
	H4В	$5,65 \pm 0,02$	$5,59 \pm 0,08$	$3,17 < 4,30$
	212X 4007	$29,39 \pm 0,1$	$28,91 \pm 0,87$	$2,60 < 4,30$
Si	BS 625A	$0,080 \pm 0,002$	$0,073 \pm 0,015$	$2,18 < 4,30$
	H15В	$0,217 \pm 0,004$	$0,213 \pm 0,047$	$0,41 < 4,30$
	221X HF4	$6,49 \pm 0,12$	$6,26 \pm 0,72$	$1,43 < 4,30$
B	BS 625A	$0,0015 \pm 0,0001$	$0,0016 \pm 0,0005$	$0,87 < 4,30$
	H15В	$0,0213 \pm 0,0004$	$0,0222 \pm 0,0025$	$1,63 < 4,30$
	221X HF4	$1,07 \pm 0,04$	$1,15 \pm 0,12$	$2,35 < 4,30$
P	H5В	$0,0014 \pm 0,0002$	$0,0018 \pm 0,0022$	$0,86 < 4,30$
	H15В	$0,0020 \pm 0,0002$	$0,0026 \pm 0,0017$	$1,63 < 4,30$
	24X WASP3	$0,018 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,006$	$0,88 < 4,30$
V	BS 625A	$0,015 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,007$	$0,52 < 4,30$
	24X WASP3	$0,082 \pm 0,004$	$0,077 \pm 0,009$	$1,69 < 4,30$
	H8В	$0,58 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,02$	$2,75 < 4,30$
Zr	BS 800	$0,0018 \pm 0,0002$	$0,0019 \pm 0,0002$	$0,79 < 4,30$
	IMZ-187	$0,029 \pm 0,002$	$0,030 \pm 0,004$	$0,73 < 4,30$
	24X WASP3	$0,146 \pm 0,003$	$0,143 \pm 0,007$	$1,31 < 4,30$
Mg	H8В	$0,0015 \pm 0,0001$	$0,0017 \pm 0,0004$	$2,11 < 4,30$
	BS 625A	$0,0042 \pm 0,0002$	$0,0045 \pm 0,0012$	$1,09 < 4,30$
	212X 4006	$0,107 \pm 0,005$	$0,111 \pm 0,022$	$0,75 < 4,30$
Ca	BS 625A	$0,00012 \pm 0,00004$	$0,00017 \pm 0,00009$	$1,73 < 4,30$
	BS 800	$0,00030 \pm 0,00004$	$0,00033 \pm 0,00009$	$1,04 < 4,30$
	Alloy 600	$0,0010 \pm 0,0003$	$0,0014 \pm 0,0007$	$1,75 < 4,30$

Поскольку во всех рассмотренных случаях $t < t_{\text{табл.}}$, следовательно, разница между аттестованными и полученными значениями незначима.

Проверку правильности разработанной методики для Re, Ru, La, Ce, Y проводили с использованием метода варьирования навески рабочих проб, поскольку данные элементы в используемых СО никелевых сплавов отсутствуют. В этом случае ни один из результатов нельзя считать точной величиной и, соответственно, применять простой тест Стьюдента, поэтому для сравнения двух средних результатов применяли модифицированный тест Стьюдента [212].

Отбирали навески 0,1 и 0,5 г никелевых сплавов ВЖМ4, ВКНА-25, СДП-1 по три навески каждого сплава. Проводили АЭС ИСП определение элементов Re,

Ru, La, Ce, Y. По двум сериям данных, полученным по каждой навеске, рассчитывали средние $\bar{X}_{0,1}$ и $\bar{X}_{0,5}$; стандартные квадратические отклонения (СКО) $S_{0,1}$ и $S_{0,5}$ и дисперсии $S_{0,1}^2$ и $S_{0,5}^2$ (Таблица 21).

Таблица 21 – Шихтовой состав и результаты определения элементов методом АЭС ИСП в пробах некоторых марок ЖНС, содержащих Re, Ru, La, Ce, Y из навесок 0,1 и 0,5 г

Марка сплава	ВЖМ4		ВКНА-25		СДП-1
Элемент	Ru	Re	La	Ce	Y
Содержание элементов, масс. %					
Шихтовой состав модельных проб	3,0-4,0	5,0-6,0	0,0005-0,001	0,0005-0,001	1,0-1,5
Результаты, полученные из навески 0,1 г					
Среднее $X_{0,1}$	3,43	5,19	0,00097	0,00076	1,26
СКО $S_{0,1}$	0,02	0,03	0,00025	0,00009	0,02
Дисперсия $S_{0,1}^2$	0,0004	0,0007	0,0000001	0,00000001	0,0003
Результаты, полученные из навески 0,5 г					
Среднее $X_{0,5}$	3,41	5,22	0,00092	0,00070	1,24
СКО $S_{0,5}$	0,03	0,02	0,00022	0,00010	0,02
Дисперсия $S_{0,5}^2$	0,0009	0,0004	0,0000001	0,00000001	0,0003

Для того, чтобы установить, есть ли значимое различие между величинами дисперсий обеих серий - использовали тест Фишера. В тесте Фишера тестовую статистику - отношение большей дисперсии к меньшей - сравнивали с табличным коэффициентом Фишера $F_{\text{табл.}}$ ($P=0,95$, $f_1=3$, $f_2=3$) = 9,28.

Поскольку отношение дисперсий меньше, чем соответствующее значение $F_{\text{табл.}}$, следовательно, дисперсии однородны и можно оценить значимость различия между двумя средними значениями $X_{0,1}$ и $X_{0,5}$ путем сравнения табличного коэффициента Стьюдента $t_{\text{табл.}}$ ($P=0,95$, $f = n_{0,1} + n_{0,5} - 2 = 4$) = 2,78 с рассчитанным t-критерием.

Таблица 22 - Сравнение тестовых статистик с табличными коэффициентами Фишера и Стьюдента для двух серий данных, полученных при анализе навесок ЖНС 0,1 и 0,5 г

Марка сплава	ВЖМ4		ВКНА-25		СДП-1
Элемент	Ru	Re	La	Ce	Y
Сравнение дисперсий с использованием критерия Фишера					
Отношение дисперсий	2,24	1,85	1,40	1,07	1,09
Коэффициент Фишера $F_{\text{табл.}}$	9,28				
Сравнение средних с использованием модифицированного теста Стьюдента					
Среднее СКО	0,026	0,024	0,00024	0,00009	0,017
Рассчитанный t-критерий	1,17	1,54	0,26	0,78	1,46
Коэффициент Стьюдента $t_{\text{табл.}}$	2,78				

Поскольку рассчитанные $t < t_{\text{табл.}}$, следовательно, разница между средними значениями двух серий данных, полученных при определении Re, Ru и PЗМ в пробах ЖНС из навесок 0,1 и 0,5 г, для исследуемых элементов не значима (Таблица 22).

5.6 Заключение к Главам 4 и 5

Предложен и реализован методический подход к многоэлементному АЭС ИСП анализу ЖНС в сочетании с микроволновой пробоподготовкой.

Выбран состав кислотных смесей для растворения – предложено два варианта растворения в разбавленных кислотах - с HF и без HF, в зависимости от определяемых элементов. При этом исследован способ микроволновой подготовки ЖНС - предложена схема для растворения проб разных марок ЖНС, отличающихся главным образом содержанием Cr, Co, тугоплавких Me и углерода.

Исследованы матричные и межэлементные влияния на аналитический сигнал целевых компонентов ЖНС, выбраны свободные от интерференционных наложений и матричного эффекта аналитические линии пригодные для совместного определения 25 элементов ЖНС. Для выбранных аналитических линий оптимизированы рабочие параметры индуктивно связанной плазмы: потоки газа и мощность. Исследовано влияние времени измерения аналитического сигнала на пределы определения примесных и микроэлементов.

Экспериментально выбраны оптимальные линии элементов In и Sc для внутренней стандартизации для каждой аналитической линии 25 определяемых элементов ЖНС.

С помощью модельных растворов проведена оценка показателей повторяемости, промежуточной прецизионности и точности методики определения 25 элементов ЖНС методом АЭС ИСП. Проведена проверка правильности разработанной методики с использованием ГСО никелевых сплавов.

На основании проведенных исследований разработан комплекс из трех методик для определения элементов в сплавах и материалах на никелевой основе, в т.ч. в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС ИСП (Таблица 23).

Методики, указанные в таблице 23, аттестованы 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 196-2011, находящегося во ФГУП «ВНИИОФИ». Свидетельства об аттестации разработанных методик представлены в Приложении А.

Таблица 23 - Наименования разработанных методик определения элементов ЖНС методом АЭС ИСП

МИ 1.2.036-2011	Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой
МИ 1.2.037-2011	Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
МИ 1.2.038-2011	Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Разработанный многоэлементный метод АЭС ИСП анализа применительно к ЖНС позволяет определять состав новых марок ЖНС с высокими метрологическими характеристиками. Это важно для выпуска готовой продукции. Но кроме выходного контроля при выплавке современных марок монокристаллических, интерметаллидных и наноструктурированных ЖНС (типа ВЖМ, ВКНА и др.) особенно важно анализировать материал ЖНС в течение производственного процесса после переплава в вакуумно-индукционной печи. Для этих целей необходима разработка экспрессных твердотельных методов анализа, таких как ИАЭС и РФА. Эти методы характеризуются тем, что не требуют сложной химической пробоподготовки. Однако серьезным ограничением методов ИАЭС и РФА является необходимость градуировки с использованием стандартных образцов (СО), соответствующих составу анализируемой пробы. Для решения этой задачи следующий этап в данной работе посвящен разработке СО состава ЖНС.

6.1 Исследование возможности применения стандартных образцов близких по составу исследуемым пробам при искровом атомно-эмиссионном и рентенофлуоресцентном анализе ЖНС

Некоторые марки ЖНС имеют близкий химический состав, например, могут отличаться 1-2 элементами или незначительно интервалами легирования. Изготовление объединенных комплектов стандартных образцов для разных марок ЖНС близких по составу могло бы существенно сократить трудоемкость производства СО ЖНС. С целью изучения возможности применения стандартных образцов ЖНС близких по составу анализируемым пробам исследованы

стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов предыдущих поколений. Проведен анализ стандартного образца литейного жаропрочного сплава ЖС6У, состав которого указан в Таблице 24, на атомно-эмиссионном спектрометре с искровым способом возбуждения ARL 4460 (частота генератора 1000 Гц, время предварительного обжига 8 с, время экспозиции 5 с) и рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (режим работы рентгеновской трубки: напряжение 60 кВ, ток 60 мА).

Таблица 24 - Химический состав СО №18 сплава ЖС6У

Аттестованные значения $\pm$ погрешность, масс. % при P=0,95									
Al	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Co	Fe	Mn	Si
4,59 $\pm 0,20$	9,07 $\pm 0,20$	1,55 $\pm 0,07$	1,16 $\pm 0,12$	2,21 $\pm 0,09$	11,00 $\pm 0,20$	7,90 $\pm 0,15$	0,44 $\pm 0,02$	0,019 $\pm 0,005$	0,25 $\pm 0,06$

Градуировочные зависимости получены с использованием комплектов стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов близких по составу к сплаву ЖС6У (Таблица 25) по 5 точкам.

Таблица 25 - Интервалы содержаний элементов в комплектах СО (содержание Ni ориентировочное), масс. %

	Al	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Co	Re	Ta	Ni
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

Результаты определения элементов в СО №18 сплава ЖС6У по разным градуировочным зависимостям представлены в Таблице 26. Относительные погрешности полученных значений представлены в Таблице 27.

Таблица 26 - Результаты определения элементов в СО №18 сплава ЖС6У, полученные по разным градуировочным зависимостям, масс. %

Градуировка	Среднее значение $\pm \Delta$ (n=4, P=0,95).						
	Al	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Co
Комплект ОСО ЖС26	5,34 $\pm 0,16$	9,57 $\pm 0,22$	1,42 $\pm 0,05$	1,42 $\pm 0,05$	2,26 $\pm 0,05$	10,88 $\pm 0,24$	8,38 $\pm 0,19$
Комплект СОП ЖС32	3,78 $\pm 0,14$	8,42 $\pm 0,19$	1,29 $\pm 0,05$	1,23 $\pm 0,04$	-	10,46 $\pm 0,21$	7,60 $\pm 0,19$
Комплект СОП ЖС36	4,43 $\pm 0,15$	10,76 $\pm 0,19$	1,23 $\pm 0,04$	1,20 $\pm 0,05$	2,14 $\pm 0,06$	9,76 $\pm 0,20$	7,54 $\pm 0,15$
Комплект ОСО ЖС6К	4,62 $\pm 0,14$	9,18 $\pm 0,21$	1,73 $\pm 0,08$	-	2,49 $\pm 0,05$	9,13 $\pm 0,21$	8,34 $\pm 0,19$

Таблица 27 - Относительная погрешность результатов анализа СО №18 сплава ЖС6У, полученных по разным градуировочным зависимостям, %

Градуировка	Относительная погрешность, %						
	Al	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Co
Комплект СО ЖС26	16	5	9	22	2	1	6
Комплект СО ЖС32	18	7	16	6	-	5	4
Комплект СО ЖС36	4	19	21	3	3	11	5
Комплект СО ЖС6К	1	1	12	-	13	17	6

Из таблиц 25-27 видно, что несмотря на почти идентичный элементный состав и близкие интервалы содержания 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.

Это обусловлено тем, что в ИАЭС в процессе регистрации спектра на интенсивность аналитической линии элемента существенно влияет состав и параметры плазмы искрового разряда (температура, концентрация электронов, степень ионизации атомов и др.). Как следствие, градуировочные характеристики искровых спектрометров описываются нелинейными монотонными функциями,

имеющими линейный характер только в узком диапазоне концентраций. При построении градуировок по разным комплектам СО даже незначительно отличающихся по диапазонам содержания элементов, из-за разного состава и параметров плазмы искрового разряда происходит изменение угла наклона градуировочной прямой, что, в свою очередь, приводит к увеличению погрешности анализа.

Поэтому становится очевидно, что при искровом АЭС анализе производственных проб ЖНС необходимо обеспечить максимально возможное приближение состава используемых для градуировки стандартных образцов к анализируемым пробам.

Анализ стандартного образца сплава ЖС6У №18 на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger не показал существенного увеличения погрешности определения легирующих элементов при использовании для построения градуировочных зависимостей указанных выше комплектов СО ЖНС (во всех случаях погрешность не превышает 3% отн.). Однако при определении в СО сплава ЖС6У №18 примесных элементов Fe, Si, Mn, содержание которых в указанных выше комплектах СО находятся в диапазоне 0,025-1,25 масс., обнаружено существенное увеличение погрешности в 7-10 раз, по сравнению с градуировкой по комплекту СО ЖС6У.

Это объясняется тем, что в рентгенофлуоресцентном методе влияние на интенсивность аналитического сигнала определяемого элемента сопутствующих элементов не такое сильное, как в методе искровой АЭС. А градуировочные характеристики элементов в РФА имеют существенно более широкий линейный диапазон, чем в ИАЭС. Однако при определении низких содержаний элементов необходимо максимальное приближение состава используемых для градуировки СО к анализируемым пробам.

Таким образом, для применения при градуировке и контроле правильности в методах АЭС с искровым возбуждением и рентгенофлуоресцентного анализа

необходимо изготовление СО ЖНС строго соответствующих по составу анализируемым пробам, т.е. определенной марке сплава.

6.2 Планирование состава стандартных образцов ЖНС

Для обеспечения градуировки ИАЭС и РФА спектрометров во всём диапазоне содержания легирующих элементов по ТУ на сплавы ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5У, ВЖМ7, ВЖМ8 и др. состав комплектов СО планировали таким образом, чтобы диапазон содержаний Al, Ti, Cr, Co, W, Mo, Ta, Re, Ru, Nb в СО был шире пределов по ТУ на 10-15 % от верхней и нижней границы; содержание микроэлементов Zr, Hf, La, Ce, Y, В и примесей Mn, Fe, Si, Р в СО ЖНС планировалось от тысячных долей процента до значений на 50-100% выше границы допустимого содержания (Таблица 28).

6.3 Выбор технологии выплавки заготовок стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ

Для того, чтобы обеспечить структуру и свойства СО близкие к анализируемым пробам, необходимо проводить выплавку СО по технологиям, которые сходны с теми, что используются при производстве промышленных сплавов. Однако нужно учитывать меньший объем используемого металла при выплавке СО, для чего необходимо изготовление отдельных литейных форм, а также расширенные диапазоны легирующих элементов и примесей по сравнению с ТУ.

Для выбора способа выплавки заготовок СО сплавов типа ВЖМ проведено сравнение разных методов выплавки, используемых при получении готовой продукции в виде отливок ЖНС, оценены их особенности и пригодность

Таблица 28 – Планируемые диапазоны содержания легирующих и примесных элементов в комплектах СО ЖНС

Сплав	ВЖМ4-ВИ	ВЖМ5У	ВЖМ7	ВЖМ8	ВЖ172	ВЖ175-ИД	ВКНА-1В	ВКНА-25
Элемент	Диапазоны содержания элементов, масс. %							
Al	4,7-5,7	4,5-7,8	4,5-7,5	4,5-7,0	1,0-2,8	3,0-4,7	7-9,8	7,5-9,0
Ti	-	0,2-1,5	0,5-2,0	-	0,3-1,9	1,6-3,6	0,5-2,0	0,1-0,9
Cr	1,3-4,3	3,0-6,0	3,5-7,0	1,5-4,5	12,0-18,0	8,0-13,5	3,9-6,9	4,0-6,0
Co	4,2-7,2	7,0-11,5	4,5-8,5	3,5-7,5	13,5-18,0	14,0-17,0	0,1-0,8	3,0-6,0
W	3,0-4,5	4,0-7,8	0,5-3,5	2,5-6,0	1,0-2,2	2,2-3,9	2-4,9	2,0-4,0
Mo	2,5-5,0	1,2-3,0	2,5-5,5	2,1-5,0	3,4-5,9	3,2-6,3	2,0-5,0	2,9-7,1
Nb	-	0,01-0,5	-	-	3,4-5,2	4,0-5,3	-	-
Ta	3,0-6,5	4,5-7,7	2,1-5,2	4,0-7,5	-	-	-	-
Re	4,7-7,7	3,0-5,5	1,0-4,0	5,5-8,0	-	-	-	0,5-2,0
Ru	3,0-6,0	-	-	3,5-7,5	-	-	-	-
La	-	0,0001-1,0	0,0001-0,5	-	0,0001-0,5	0,0001-0,5	0,0001-0,5	0,0001-0,5
Ce	-	0,0001-0,5	0,0001-0,5	-	-	0,0001-0,5	-	-
Y	-	0,0001-0,5	-	-	-	-	-	-
Fe	0,01-0,5	0,05-1,0	0,01-0,5	0,01-0,5	0,01-1,0	0,05-1,0	0,01-0,5	0,05-0,5
Si	0,01-0,5	0,05-0,5	0,01-0,5	0,01-0,5	0,01-1,0	0,05-0,5	0,01-0,5	0,05-0,5
V	-	-	-	-	-	0,10-1,0	-	-
Zr	-	-	-	-	0,1-1,5	-	0,005-0,5	-
Hf	-	-	-	-	-	-	0,005-0,5	-
Mg	-	-	-	-	0,0001-0,05	0,0001-0,05	-	-

для использования при выплавке СО ЖНС:

1. выплавка в вакуумных индукционных печах (ВИП) с последующей заливкой в стальные трубы;
2. метод равноосной кристаллизации (РК);
3. метод направленной кристаллизации (НК);
4. горячее изостатическое прессование (ГИП).

При выплавке заготовок разных марок ЖНС в вакуумных индукционных печах с последующей заливкой в стальные трубы и последующим охлаждением на воздухе в материале отливок образуются крупные усадочные раковины, а также поры размером до 150 мкм, что исключает вариант использования данного способа для изготовления СО ЖНС.

С целью получения менее пористого и более плотного материала ЖНС провели переплав заготовок в ВИП с дальнейшей заливкой в керамическую форму на основе электрокорунда с определенной конструкцией питателей и равномерным теплоотводом для создания условий равноосной кристаллизации металла (Рисунок 17 а).

В случае использования метода направленной кристаллизации заготовку материала ЖНС расплавляли и заливали в керамическую форму на основе электрокорунда (Рисунок 17 б), которую с контролируемой скоростью (2-30 мм/мин) опускали в расплавленный алюминий. При таком способе обработки расплавленный металл постоянно питает поверхность раздела «расплав - твердая фаза» и сплав кристаллизуется фронтом без образования литейных макропор.

Метод РК относительно простой и быстрый, по сравнению с направленной кристаллизацией и гораздо менее энергоемкий. Однако при выплавке заготовок СО литейного сплава ЖС32, схожего по составу со сплавами типа ВЖМ, установлено, что пористость и характеристики однородности Sn для тугоплавких металлов (W, Nb, Ta, Re) у заготовок СО сплава ЖС32, полученных методом РК существенно выше, чем для тех же заготовок после переплава методом НК. При

этом процент выхода годного материала заготовок СО сплава ЖС32 при использовании метода НК оказался выше.

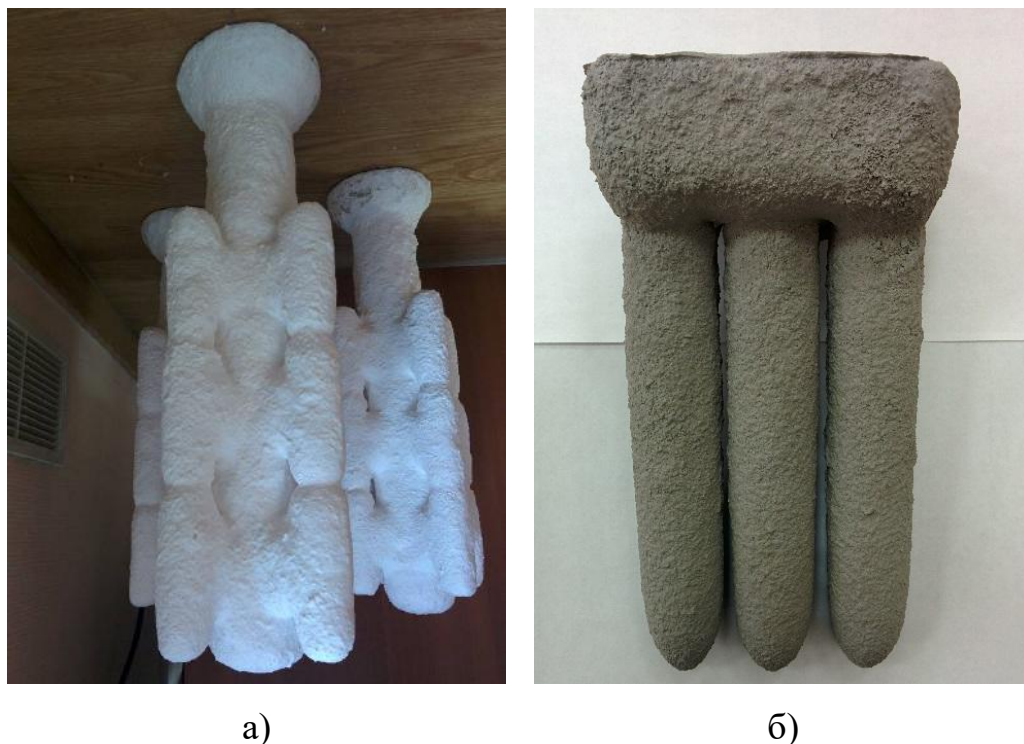


Рисунок 17 - Литниковые формы для выплавки заготовок СО ЖНС методами
а) равноосной кристаллизации, б) направленной кристаллизации.

В процессе отработки технологии получения СО литейных ЖНС с использованием технологии НК проведены исследования выплавки заготовок при разных скоростях кристаллизации $R = 5$ и 20 мм/мин [213]. Обнаружены следующие особенности выплавки материала СО ЖНС методом НК:

- при $R = 5$ мм/мин – неравномерное распределение некоторых элементов по объему отливки, в частности возникновение сегрегаций тяжелых тугоплавких металлов, неравномерное распределение РЗМ из-за образования фаз типа $Ni_3PЗМ$, сильный угар легкоплавких примесей Ca, Mg, P, Pb, Bi, Sn;

- при $R = 20$ мм/мин – равномерное распределение легирующих элементов по объему слитка, относительно равномерное распределение низких содержаний РЗМ, сильный угар легкоплавких примесей Ca, Mg, P, Pb, Te, Bi, Sn.

Надо отметить, что технология НК позволяет получить хорошую однородность по легирующим элементам, однако при этом трудно ввести запланированные содержания РЗМ и некоторых примесей. При большом суммарном содержании РЗМ (более 0,5 % масс.) возможно образование фаз типа Ni_3PZM и вследствие этого неравномерное распределение РЗМ по объему отливки [214]. Введение удобных для градуировки спектрометров примесей Ca, Mg, P, Pb, Bi, Te, Sn практически невозможно из-за их возгонки в вакуумной установке направленной кристаллизации.

Методы порошковой металлургии, такие как ГИП, позволяют получить хорошую однородность по всем примесям и РЗМ, однако этот способ ещё более трудоемкий и многостадийный (выплавка металла, последующая атомизация, рассеивание, прессование), а также требует изготовления дополнительной оснастки.

Таким образом, выплавку материала заготовок СО сплавов типа ВЖМ с суммарным содержанием РЗМ менее 0,5 % масс. и без примесей Ca, Mg, Pb, Bi, Te, Sn проводили по технологии НК, сходной с получением промышленных сплавов ВЖМ, но небольшими партиями в виде слитков длиной 200-250 мм, диаметром до 45 мм и общей массой 7-15 кг.

Затем проводили механическую обработку слитков и разделяли их на части-экземпляры СО в соответствии со схемой (Рисунок 18).

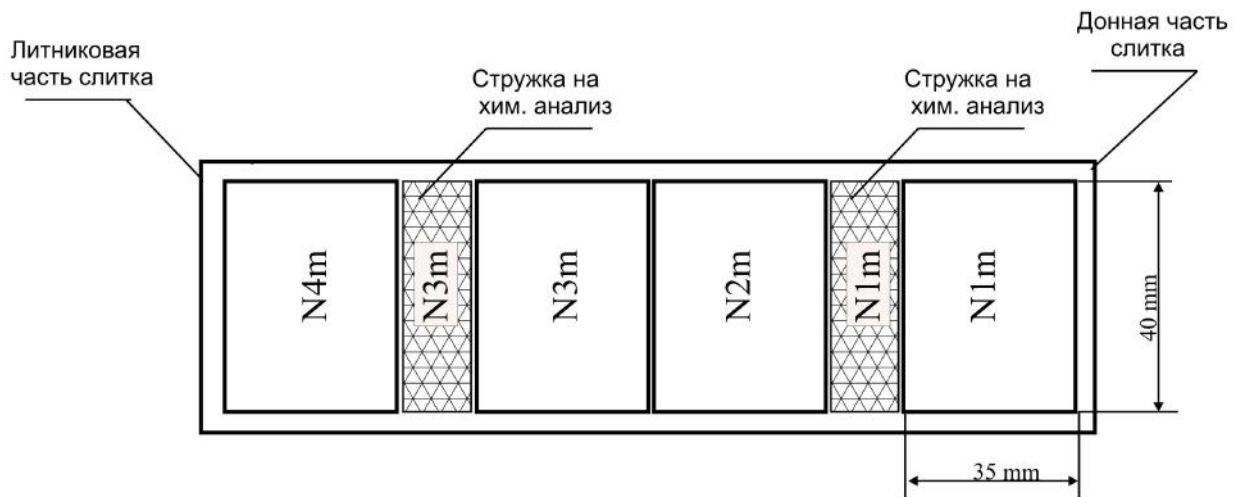


Рисунок 18 - Пример схемы разрезки заготовки СО ЖНС:

N – номер СО в комплекте, m – номер слитка.

6.4 Исследования пористости, однородности и установление аттестуемых значений стандартных образцов ЖНС

Далее полученные образцы подвергали следующим операциям:

- подготовка верхней и нижней аналитических поверхностей (шлифовка и полировка);
- исследование на пористость и наличие дефектов (раковин, трещин, неметаллических включений, обособленных зон, отличающихся содержанием легирующих элементов и примесей), как визуально, так и с использованием оптической и электронной микроскопии;
- исследование однородности;
- установление аттестуемых значений СО ЖНС.

При разработке способов получения СО ЖНС обнаружено, что на некоторых участках образцов с видимым отсутствием каких-либо пор или дефектов при анализе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым пробоотбором происходит неполный «прожиг» металла. То есть, после воздействия высоковольтной искрой на поверхности металла остаются кратеры,

отличающиеся как размером, так и окантовкой поверхности – она становится матовая, а не черная (Рисунок 19). Предположительно, неполный прожиг металла происходит за счет вскрытия микропор и контакта искры с высвободившимися газовыми включениями.

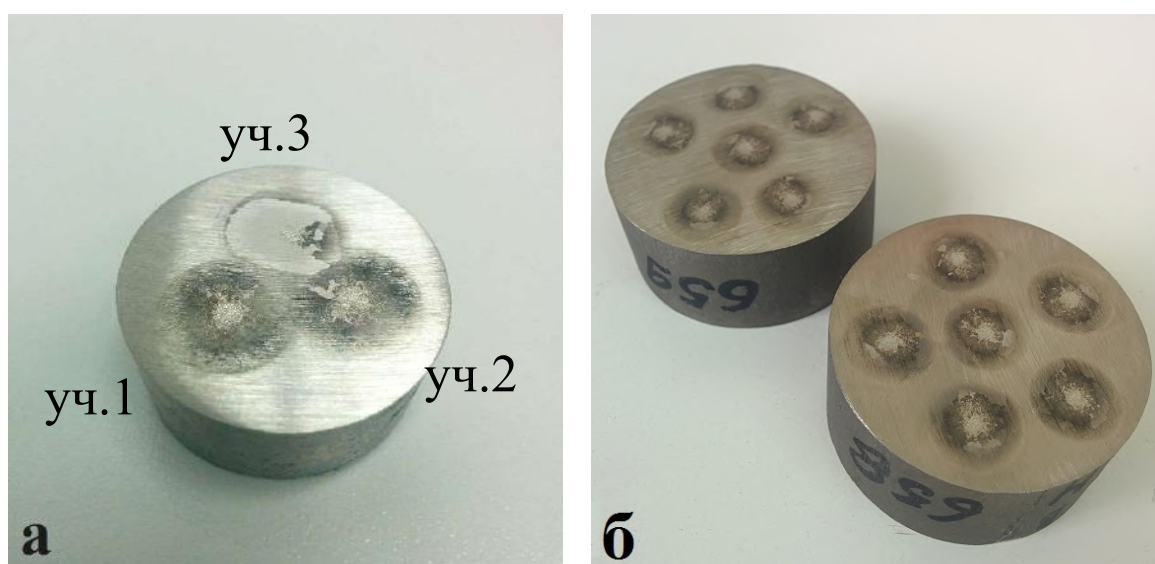


Рисунок 19 - образцы после ИАЭС: а) образец с участком с неполным прожигом.

На этих участках результаты определения некоторых элементов существенно занижены или завышены относительно участков с полным прожигом. На участке 3 образца ЖНС содержания всех элементов отличаются от участков 1 и 2 (Таблица 29, Рисунок 20).

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 имелись микропоры (не менее 0,3% от площади участка), расположенные на стыке осей дендритов или на границах эвтектических выделений и твердого раствора (Рисунок 21).

Таблица 29 - Результаты атомно-эмиссионного с искровым способом возбуждения анализа образца сплава ВЖМ4, масс. %

Сплав ВЖМ4	Среднее значение $\pm \Delta$ (n=4, P=0,95).				
	Co	Ta	W	Ru	Re
уч. 1	5,81 $\pm 0,06$	5,30 $\pm 0,07$	3,82 $\pm 0,05$	3,87 $\pm 0,10$	5,67 $\pm 0,11$
уч. 2	5,78 $\pm 0,06$	5,32 $\pm 0,07$	3,81 $\pm 0,05$	3,82 $\pm 0,10$	5,61 $\pm 0,11$
уч. 3	5,51 $\pm 0,09$	5,79 $\pm 0,09$	3,69 $\pm 0,08$	3,29 $\pm 0,12$	4,75 $\pm 0,13$

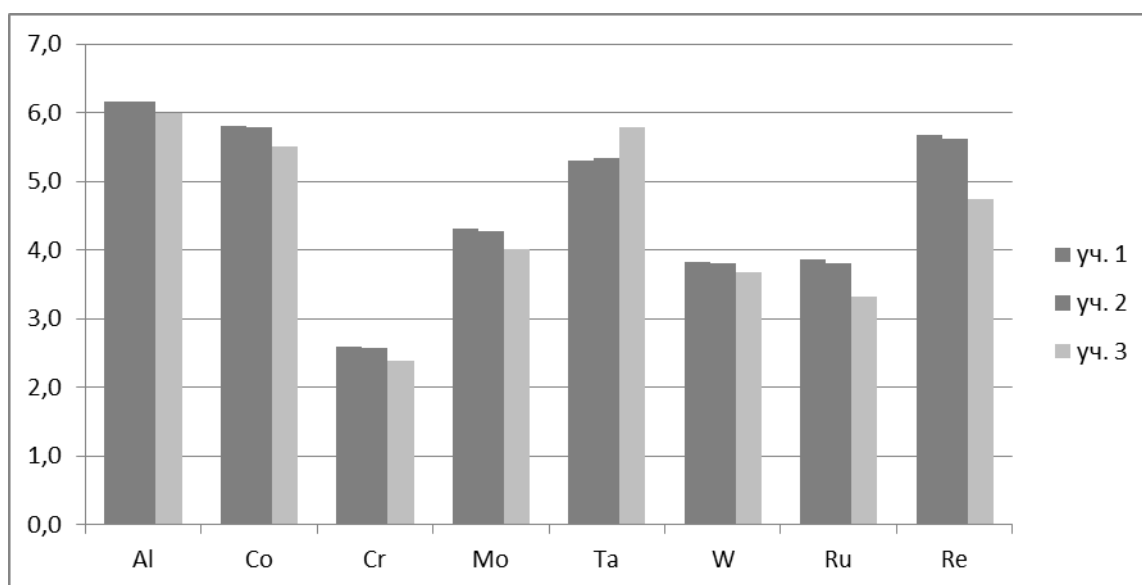


Рисунок 20 - Гистограмма распределения элементов при анализе разных участков образца

При изготовлении СО ЖНС для спектрального анализа такие эффекты недопустимы. В таком случае, если обнаруживается крупная зона пористости в объеме отливки, образцы бракуются и переплавляются, при этом при необходимости корректируют режимы выплавки.

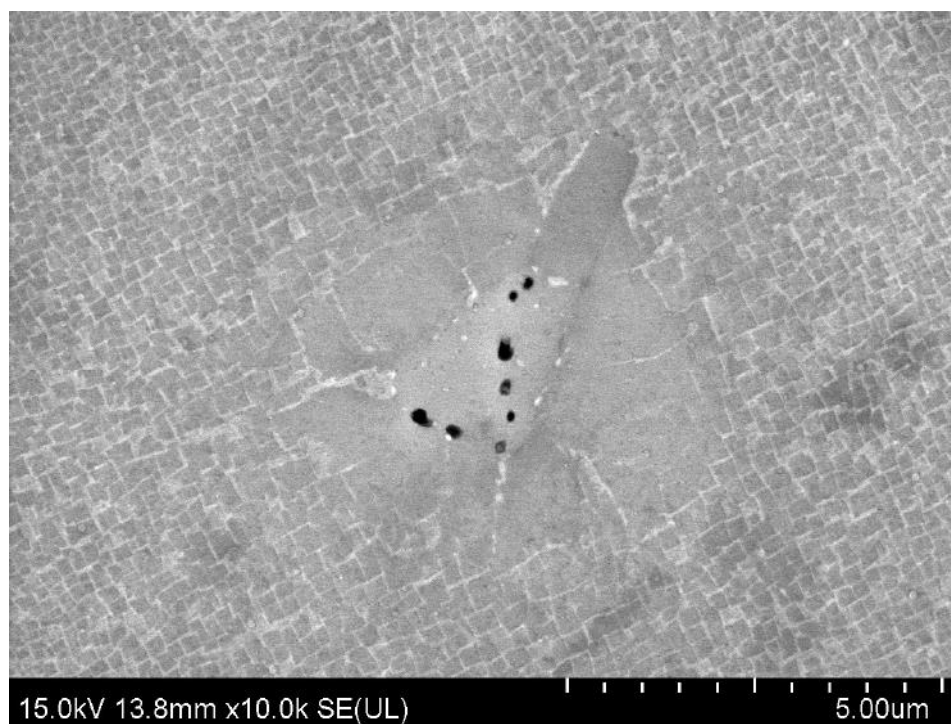


Рисунок 21 - Микропоры в литейном ЖНС, увеличение $\times 10\,000$.

Одной из составляющих величины погрешности аттестованного значения СО является погрешность от неоднородности материала СО (Sn). Характеристика однородности Sn (среднее квадратическое отклонение погрешности, обусловленное неоднородностью СО) для всех элементов материала СО сплавов типа ВЖМ оценивалась по ГОСТ 8.531-2002 [215].

Рассмотрим процедуру оценки однородности на примере сплава ВЖМ5У. Для расчета Sn использовалась 100% выборка всех изготовленных экземпляров СО одного состава. В случае ВЖМ5У получилось 16 экземпляров СО диаметром 40 мм и высотой 30 мм. На двух подготовленных аналитических поверхностях каждого экземпляра проводили по два измерения методом рентгенофлуоресцентного анализа без изменения положения места возбуждения и затем по два измерения методом атомно-эмиссионного с искровым возбуждением анализа со случайным выбором места возбуждения. По результатам анализа, полученных двумя методами, для каждого метода рассчитывали характеристику

однородности Sn поэлементно. При расчете погрешности аттестованного значения СО выбрана максимальная из двух методов величина Sn. Для ВЖМ5У такой оказалась Sn для искрового атомно-эмиссионного анализа (Таблица 30).

Таблица 30 - Результаты расчета характеристик однородности Sn для легирующих элементов сплава ВЖМ5У

Индекс СО в комплекте	Характеристика однородности Sn, масс. %							
	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

Из таблицы 30 видно, что наибольшие величины Sn характерны для элементов с относительно низкой температурой плавления Al и Co, а у тугоплавких элементов W, Mo, Re величина Sn существенно меньше, что связано с междендритной ликвацией легкоплавких элементов при кристаллизации расплава.

Определение элементов в СО сплава ВЖМ5У проводили в соответствии с аттестованными методиками определения элементов ЖНС методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Varian 730 ES, а также на установках, входящих 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, находящихся во ФГУП «ВНИИОФИ». На основании результатов определения массовой доли элементов в материалах СО рассчитывались погрешности аттестованных значений элементов СО.

Испытания СО других марок сплавов ВЖМ, ВКНА и т.д. в целях утверждения типа (СОП, ОСО или ГСО) проводились двумя способами:

- 1) межлабораторной аттестации с привлечением аккредитованных испытательных лабораторий ИМЕТ УрО РАН, ФГУП «ЦНИИЧермет» 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 погрешностей аттестованных значений массовых долей элементов в СО и обеспечил метрологическую прослеживаемость СО ЖНС к Государственному первичному эталону [216].

Методический подход к производству и аттестации стандартных образцов ЖНС, описанный в данной главе, позволил разработать СО, необходимые для искрового атомно-спектрального и рентгенофлуоресцентного анализа ЖНС последних поколений (Приложение Б).

ГЛАВА 7 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС - МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Применение стандартных образцов ЖНС позволяет разработать высокоточные экспресс-методы анализа ЖНС, необходимые для управления процессом выплавки и проведения корректировки состава выплавляемого материала.

7.1 Исследование и разработка атомно-эмиссионного с искровым источником возбуждения метода анализа ЖНС

Подготовка к анализу проб методом АЭС с искровым способом возбуждения проведена посредством очистки поверхности металла от загрязнений и заточки на плоскость. Поскольку от качества аналитической поверхности зависит эффективность взаимодействия искрового разряда с металлом, проведено исследование влияния шероховатости поверхности (R_z) на результаты определения содержания легирующих элементов и примесей в пробе жаропрочного никелевого сплава ВЖМ5 [217].

Определение элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с искровым способом возбуждения ARL 4460. Условия проведения измерений при градуировке и анализе проб: время предварительной продувки аргоном перед измерением 2 с, частота генератора 1 кГц, время предварительного обжига 8 с, время экспозиции 5 с.

7.1.1 Исследование влияния шероховатости поверхности на результаты определения элементов ЖНС методом атомно-эмиссионного анализа с искровым способом возбуждения

Отбор проб проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 14284 «Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава». С помощью наждачной бумаги разной зернистости готовили поверхность пробы никелевого сплава ВЖМ5 и измеряли величину шероховатости на профилометре. Затем проводили определение элементов в подготовленной пробе. Результаты определения легирующих элементов и примесей в пробе ВЖМ5 при разной пробоподготовке представлены в Таблице 31; рассчитанные стандартные среднеквадратические отклонения (СКО) полученных результатов в Таблице 32.

Таблица 31 - Результаты определения элементов в пробе сплава ВЖМ5

Rz, мкм	Содержание элементов, масс. % (n=4, P=0,95)										
	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Re	Si	Ta	Ti	W
40,2	7,28 ±0,16	8,91 ±0,11	4,49 ±0,06	0,20 ±0,03	1,98 ±0,03	0,055 ±0,002	3,74 ±0,10	0,039 ±0,004	5,30 ±0,13	0,79 ±0,02	6,30 ±0,09
17,2	7,25 ±0,38	8,88 ±0,10	4,51 ±0,05	0,19 ±0,01	1,98 ±0,02	0,055 ±0,001	3,71 ±0,09	0,039 ±0,002	5,37 ±0,07	0,80 ±0,01	6,26 ±0,09
14,6	7,15 ±0,22	8,88 ±0,04	4,50 ±0,04	0,19 ±0,02	1,97 ±0,02	0,054 ±0,001	3,73 ±0,11	0,036 ±0,002	5,34 ±0,02	0,78 ±0,01	6,31 ±0,06
14,7	7,17 ±0,15	8,82 ±0,07	4,49 ±0,04	0,18 ±0,01	1,97 ±0,02	0,053 ±0,001	3,73 ±0,06	0,036 ±0,002	5,36 ±0,08	0,78 ±0,01	6,32 ±0,07
14,5	7,29 ±0,15	8,84 ±0,13	4,49 ±0,02	0,18 ±0,01	1,97 ±0,02	0,053 ±0,001	3,77 ±0,10	0,036 ±0,002	5,36 ±0,04	0,78 ±0,01	6,35 ±0,11
6,5	7,42 ±0,27	8,70 ±0,10	4,44 ±0,06	0,20 ±0,02	1,94 ±0,03	0,052 ±0,001	3,84 ±0,14	0,036 ±0,001	5,27 ±0,08	0,77 ±0,01	6,36 ±0,06
5,8	7,61 ±0,25	8,81 ±0,06	4,46 ±0,04	0,19 ±0,02	1,96 ±0,03	0,051 ±0,003	3,96 ±0,11	0,035 ±0,005	5,30 ±0,07	0,77 ±0,02	6,43 ±0,15

Таблица 32 - Влияние шероховатости поверхности на СКО результатов определения элементов в производственной пробе сплава ВЖМ5

Rz, мкм	Значения СКО по элементам, % отн. (n=4)										
	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Re	Si	Ta	Ti	W
40,2	1,4	0,8	0,8	8,7	1,1	2,8	1,7	6,5	1,5	1,4	0,9
17,2	3,3	0,7	0,7	4,6	0,5	1,2	1,6	3,8	0,8	0,6	0,9
14,6	1,9	0,3	0,5	5,4	0,6	1,1	1,8	3,6	0,2	0,5	0,6
14,7	1,3	0,5	0,6	4,0	0,5	1,1	1,0	2,7	0,9	0,7	0,7
14,5	1,3	0,9	0,3	3,8	0,7	1,6	1,6	3,4	0,5	0,9	1,1
6,5	2,3	0,7	0,8	5,2	0,9	1,1	2,3	2,5	0,9	0,5	0,6
5,8	2,1	0,4	0,6	5,2	1,1	3,5	1,8	9,0	0,8	1,7	1,5

При $Rz \leq 6,5$ мкм наблюдается некорректное определение содержания массовой доли ряда элементов (Al, Re, Ta, W), что не позволяет использовать данные значения в разрабатываемой методике определения легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах искровым атомно-эмиссионным методом. Кроме того, при Rz выше 17,2 и меньше 6,5 происходит существенное возрастание СКО результатов отдельных элементов, что в свою очередь увеличивает случайную составляющую погрешности результатов определения легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах искровым атомно-эмиссионным методом.

Принимая во внимание результаты определения содержания легирующих элементов и примесей и СКО полученных результатов, оптимальная используемая величина шероховатости поверхности образцов Rz должна находиться в пределах от 7 до 17 мкм. Для обеспечения таких параметров шероховатости рекомендуется использовать абразивные диски на бумажной основе с нанесенным слоем из окиси алюминия и кремния или окиси циркония зернистостью 80, 60 и 40 ед.

7.1.2 Выбор аналитических линий для определения элементов ЖНС методом атомно-эмиссионного анализа с искровым источником возбуждения

На основании библиотеки спектральных линий искрового атомно-эмиссионного спектрометра ARL 4460 и данных из научно-технической справочной литературы выбраны аналитические линии для определения легирующих элементов и примесей (Таблица 33) [218, 219].

Таблица 33 - Аналитические линии для определения содержания легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах методом АЭС с искровым источником возбуждения

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Al	308,22	Nb	319,50
B	182,64	Ni	243,79
C	193,09	P	178,29
Ca	396,85	Re	346,43
Ce	399,92	S	180,73
Co	228,62; 258,03	Sb	217,58
Cr	267,72; 298,92	Si	212,41
Cu	224,26; 327,40	Sn	189,99
Fe	371,99; 273,07	Ta	240,06
Hf	277,33	Ti	377,28
La	394,91	V	311,07
Mg	279,08	W	220,45
Mn	293,31; 263,82	Y	360,07
Mo	281,62; 369,26	Zr	349,62

7.1.3 Исследование метрологических характеристик методики атомно-эмиссионного с искровым источником возбуждения анализа ЖНС

Проведена оценка прецизионности и правильности разрабатываемой методики с использованием стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов, в т.ч. ГСО сплавов ВЖМ, ВКНА и т.д., а также зарубежных стандартных образцов категории CRM (Таблица 34).

Таблица 34 - Наименования СО ЖНС, использованных для оценки метрологических показателей методики искрового АЭС анализа элементов ЖНС

Марка сплава	Тип и № СО	Марка сплава	Тип и № СО
ВЖМ4-ВИ	ГСО 09928–2011	PYRO 60A	CRM
ВЖМ5У	ГСО 10124–2012	ALLOY 600 IARM 53E	CRM
ВЖ172	ГСО 10125–2012	MBH 28X 6253	CRM
ВЖ175-ИД	ГСО 10126–2012	BS 625A	CRM
ВКНА-25	ГСО 9573–2010	MBH 212X 4006	CRM
ВКНА-1В	ГСО 9930–2011	ALLOY X IARM 69D	CRM
ВКНА-4У	СОП 1-04/5–04	MHB 219X 1867	CRM
ЖС32	СОП 25-05/29–05	MHB 215X HB3	CRM
ЖС6УМ	СОП 16-04/20–04	MHB 212X 4007	CRM
ЖС36ВН	СОП 11-04/15–04	MBN 24X WASP3	CRM

Эксперименты по оценке прецизионности и правильности методики проводились с участием разных операторов в разное время на искровом атомно-эмиссионном спектрометре ARL 4460. Оценку показателей прецизионности и правильности при определении элементов в никелевых сплавах методом ИАЭС проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 и РМГ 61-2010. Метрологические показатели методики ИАЭС анализа ЖНС - Таблица 35.

Таблица 35 - Метрологические показатели методики атомно-эмиссионного с искровым способом возбуждения анализа жаропрочных никелевых сплавов.

№	Элемент	Диапазоны* масс. долей, %	Показатель повторяемости, S_r , %, не более	Показатель промежуточной прецизионности $S_{I(ТО)}$, %, не более	Границы погрешности Δ , %, не более
а		б	в	г	д
1	Al	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 15,0	1	2	3,5

Продолжение Таблицы 35

а		б	в	г	д
2	В	0,0001 - 0,001	1	10	12
		0,001 - 0,01	1	5	6
		0,01 - 5,0	1	2	3,5
3	С	0,001 - 0,01	5	15	20
		0,01 - 2,5	1	2	3,5
4	Ca	0,0001 - 0,001	2	10	12
		0,001 - 0,05	1	6	7
5	Ce	0,001 - 0,01	5	15	20
		0,01 - 0,2	3	6	10
6	Co	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 30,0	0,5	2	3
7	Cr	0,001 - 0,01	3	6	10
		0,01 - 40,0	0,5	2	3
8	Cu	0,001 - 0,01	3	10	12
		0,01 - 0,1	2	5	7
		0,1 - 35,0	0,5	2	3
9	Fe	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 50,0	1	2	3,5
10	Hf	0,001 - 0,01	5	15	20
		0,01 - 0,1	2	5	7
		0,1 - 2,0	1	2	3,5
11	La	0,001 - 0,5	3	6	10
12	Mg	0,0001 - 0,001	2	10	12
		0,001 - 0,01	1	6	7
13	Mn	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 25,0	0,5	2	3
14	Mo	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 35,0	1	2	3,5
15	Nb	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 10,0	1	2	3,5
16	Ni	50,0 - 90,0	0,5	2	3
17	P	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 0,1	1	4	5
18	Re	0,02 - 12,0	1	3	4
19	S	0,001 - 0,01	5	10	18
		0,01 - 0,2	3	6	10
20	Sb	0,0001 - 0,001	4	8	15
		0,001 - 0,01	3	6	10
21	Si	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 0,1	1	2	3,5
		0,1 - 8,0	0,5	1	3
22	Sn	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 0,1	1	2	3,5

Продолжение Таблицы 35

а		б	в	г	д
23	Ta	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 8,0	1	2	3,5
24	Ti	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 6,0	1	2	3,5
25	V	0,005 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 5,0	0,5	1	3
26	W	0,001 - 0,01	5	10	18
		0,01 - 20,0	1	2	3,5
27	Y	0,001 - 0,01	5	10	18
		0,01 - 1,0	3	6	10
28	Zr	0,001 - 0,01	2	5	7
		0,01 - 2,0	0,5	1	3

*Для промежуточных значений массовых долей элементов расчет значений S_r , $S_{I(TO)}$, Δ проводят методом линейной интерполяции.

7.2 Исследование и разработка рентгенофлуоресцентного метода анализа жаропрочных никелевых сплавов

Исследовали влияние шероховатости поверхности Rz в диапазоне от 0,3 мкм до 29 мкм на уровень фонового сигнала и соотношение сигналов фон/пик при рентгенофлуоресцентном анализе пробы сплава ВЖМ5. В ходе исследования влияния шероховатости поверхности на уровень фонового сигнала и соотношение сигналов фон/пик не выявлено.

Определение содержания элементов в материале СО (Таблица 34) 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 объемных % метана. С учетом рекомендаций производителя прибора и справочной научно-технической литературы [220, 221]

использованы следующие рабочие параметры для определения элементов ЖНС (Таблица 36).

Таблица 36 - Условия определения элементов ЖНС на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Счетчик: проточный – П; сцинтилляционный - С)

Элемент	Линия	Пик, 2 θ	Напряжение, кВ	Ток, мА	Коллиматор, мкм	Кристалл	Счетчик
1	2	3	4	5	6	7	8
Al	K $_{\alpha 1}$	144,677	30	135	0,46	PET	П
Co	K $_{\alpha 1}$	52,803	50	10	0,23	LiF200	С
Cr	K $_{\alpha 1}$	69,367	50	10	0,46	LiF200	С
Cu	K $_{\alpha 1}$	45,014	50	81	0,46	LiF200	С
Fe	K $_{\alpha 1}$	57,525	60	60	0,46	LiF200	С
Hf	L $_{\alpha 1}$	66,895	60	60	0,23	LiF220	С
La	L $_{\alpha 1}$	82,970	20	170	0,46	LiF200	П
Mn	K $_{\alpha 1}$	95,159	60	60	0,12	LiF220	С
Mo	K $_{\alpha 1}$	20,321	60	60	0,12	LiF200	С
Nb	K $_{\alpha 1}$	21,382	60	60	0,12	LiF200	С
Ni	K $_{\alpha 1}$	48,666	50	10	0,12	LiF200	С
P	K $_{\alpha 1}$	140,980	30	135	0,46	XS-Ge-C	П
Re	L $_{\alpha 1}$	60,423	60	60	0,23	LiF220	С
Ru	L $_{\alpha 1}$	67,289	30	135	0,23	PET	П
Si	K $_{\alpha 1}$	109,026	30	135	0,23	PET	П
Ta	L $_{\beta 1}$	55,545	60	60	0,23	LiF220	С
Ti	K $_{\alpha 1}$	86,157	60	60	0,46	LiF200	П
V	K $_{\alpha 1}$	123,165	50	81	0,23	LiF220	П

Продолжение Таблицы 36

1	2	3	4	5	6	7	8
W	L _{β1}	53,518	60	60	0,23	LiF220	C
Y	K _{α1}	33,879	60	60	0,46	LiF220	C
Zr	K _{α1}	32,093	60	60	0,23	LiF220	C

Оценку показателей прецизионности и правильности при определении элементов в никелевых сплавах с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 и РМГ 61-2010. Метрологические показатели методики рентгенофлуоресцентного анализа ЖНС представлены в Таблице 37.

Таблица 37 - Метрологические показатели методики рентгенофлуоресцентного анализа жаропрочных никелевых сплавов.

№	Элемент	Диапазоны* масс. долей, %	Показатель повторяемости, S _r , %, не более	Показатель промежуточной прецизионности S _{1(ТО)} , %, не более	Границы погрешности Δ, %, не более
а		б	в	г	д
1	Al	0,05 - 0,1	5	15	20
		0,1 - 1,0	2	10	12
		1,0 - 5,0	1	6	7
		5,0 - 15,0	0,5	2	3
2	Co	0,05 - 0,5	2	10	12
		0,5 - 3,0	1	6	7
		3,0 - 25,0	0,5	2	3
3	Cr	0,05 - 1,0	1	6	7
		1,0 - 40,0	0,5	2	3
4	Cu	0,05 - 0,5	1	6	10
		0,5 - 30,0	0,5	2	3
5	Fe	0,01 - 0,1	1	6	7
		0,1 - 50,0	0,5	2	3
6	Hf	0,05 - 2,0	1	4	6
7	La	0,01 - 0,05	5	15	20
		0,05 - 0,1	2	10	12
		0,1 - 1,2	1	6	7

Продолжение Таблицы 37

а		б	в	г	д
8	Mn	0,01 - 0,2	1	6	7
		0,2 - 15,0	0,5	2	3
9	Mo	0,005 - 0,1	1	6	7
		0,1 - 30,0	0,5	2	3
10	Nb	0,005 - 1,0	1	6	7
		1,0 - 6,0	0,5	2	3
11	Ni	30 - 99	0,5	3	4
12	P	0,005 - 0,010	5	15	20
		0,010 - 0,020	2	10	12
		0,020 - 0,1	1	6	7
13	Re	0,1 - 8,0	0,5	2	3
14	Ru	2,0 - 8,0	0,5	2	3
15	Si	0,01 - 0,05	5	15	20
		0,05 - 0,1	2	10	12
		0,1 - 0,5	1	6	8
		0,5 - 7,0	0,5	3	4
16	Ta	0,05 - 0,2	2	10	12
		0,2 - 1,0	1	6	7
		1,0 - 8,0	0,5	2	3
17	Ti	0,02 - 0,05	2	10	12
		0,05 - 0,5	1	6	8
		0,5 - 7,0	0,5	2	4
18	V	0,02 - 0,05	2	10	12
		0,05 - 0,2	1	6	8
		0,2 - 2,0	0,5	2	4
19	W	0,05 - 0,1	2	10	12
		0,1 - 1,0	1	6	8
		1,0 - 16,0	0,5	2	4
20	Y	0,005 - 0,01	5	15	20
		0,01 - 0,03	2	10	12
		0,03 - 0,1	1	6	7
		0,1 - 1,5	0,5	2	3
21	Zr	0,003 - 0,01	5	15	20
		0,01 - 0,03	2	10	12
		0,03 - 0,1	1	6	8
		0,1 - 1,5	0,5	2	4

*Для промежуточных значений массовых долей элементов расчет значений S_r , $S_{I(ТО)}$, Δ проводят методом линейной интерполяции.

Таким образом, применение новых СО для градуировки искровых атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров позволило расширить диапазоны определяемых элементов и улучшить метрологические характеристики результатов определения количественного химического состава ЖНС в несколько раз по сравнению с существующими стандартизованными методиками, а также сократить время анализа в несколько раз по сравнению с методами «мокрой химии».

7.1 Заключение к Главе 7

Разработан методический подход к многоэлементному экспресс-анализу ЖНС с использованием методов атомно-эмиссионной с искровым способом возбуждения спектрометрии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Проведено исследование влияния шероховатости поверхности на результаты определения элементов ЖНС методом АЭС с искровым источником возбуждения. Выбраны аналитические линии для определения содержания легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах методом АЭС с искровым источником возбуждения. Исследовано влияние шероховатости поверхности на уровень фонового сигнала и соотношение сигналов фон/пик при рентгенофлуоресцентном анализе ЖНС. Выбраны рабочие параметры и условия определения элементов ЖНС при рентгенофлуоресцентном анализе.

Проведена разработка и проверка правильности методик экспресс-анализа ЖНС с использованием ГСО жаропрочных никелевых сплавов (Таблица 38).

Экспресс-методики, указанные в Таблице 38, аттестованы 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, находящегося во ФГУП «ВНИИОФИ». Свидетельства об аттестации разработанных методик представлены в Приложении А.

Таблица 38 - Наименования разработанных экспресс-методик определения элементов ЖНС.

МИ 1.2.061- 2014	Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа
МИ 1.2.071- 2015	Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа

ГЛАВА 8 ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ

8.1 Применение разработанных методик АЭС ИСП

для анализа ЖНС разных марок

Используя разработанные и аттестованные методики АЭС ИСП анализа ЖНС проводили определение легирующих элементов в пробах сплава ВЖМ4-ВИ. Для контроля правильности результатов использовали зарубежный стандартный образец IMZ-187 категории CRM и стандартный образец ВЖМ4-ВИ из комплекта ГСО №9928-2011, разработанный в данной работе (Рисунок 22, Таблица 39).

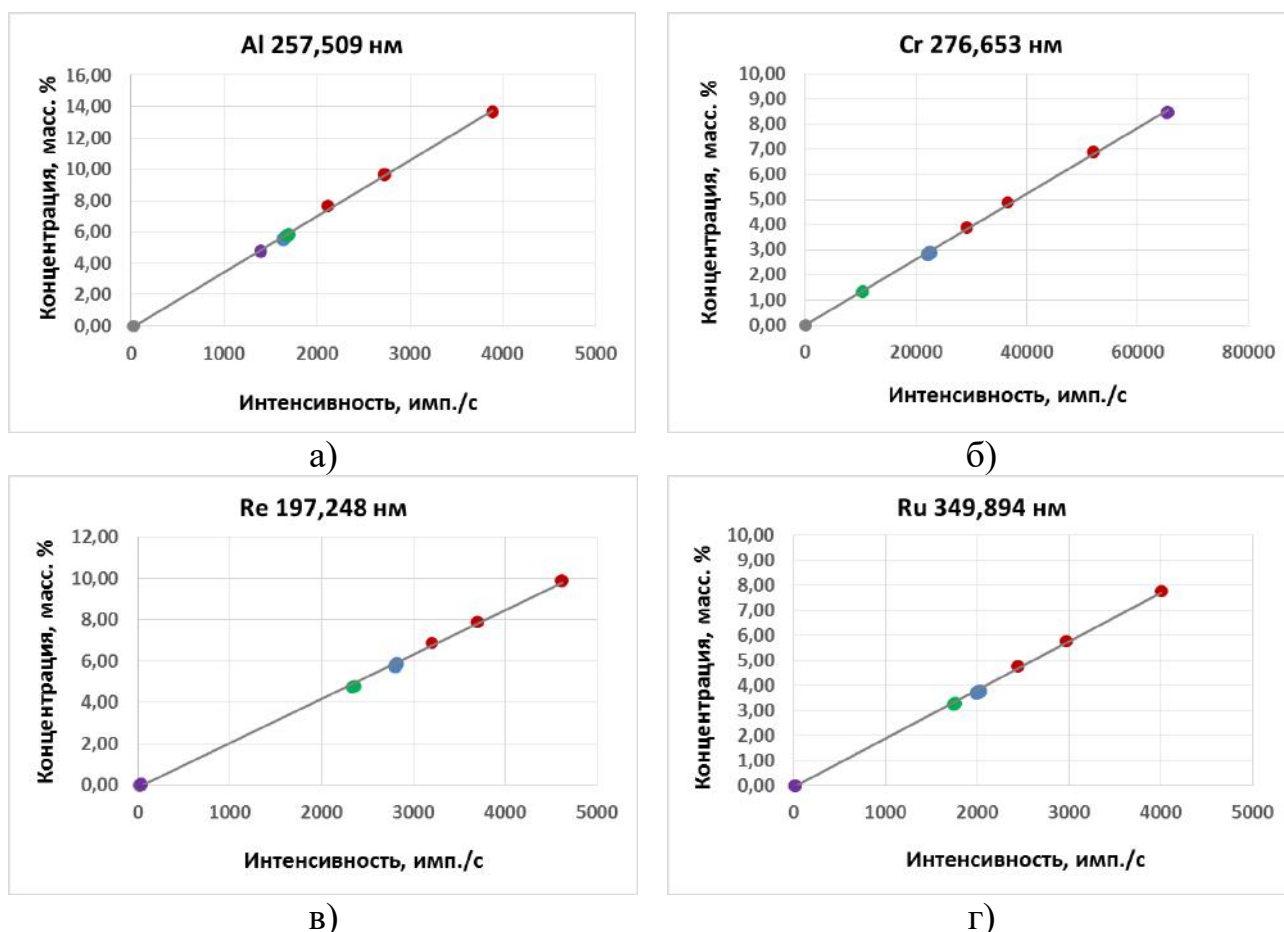


Рисунок 22 - Примеры градуировочных графиков, полученных при АЭС ИСП определении элементов: а - Al; б - Cr, в - Re; г - Ru; (красный - добавки, синий - пробы, зеленый - СО ВЖМ4; фиолетовый – СО IMZ-187; серый - холостой опыт).

Таблица 39 - Аттестованные значения стандартных образцов, использованных при АЭС ИСП определении состава проб сплава ВЖМ4-ВИ.

Стандартный образец	Содержание элементов, масс. %							
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru
ВЖМ4-ВИ	5,73 ±0,02	1,34 ±0,03	5,13 ±0,02	4,46 ±0,07	4,11 ±0,03	6,60 ±0,03	4,73 ±0,15	3,29 ±0,05
IMZ-187	4,90 ±0,07	8,78 ±0,08	1,82 ±0,02	6,93 ±0,13	3,79 ±0,03	9,70 ±0,09	-	-

В таблице 40 представлено сравнение результатов анализа 1 и 2 проб сплава ВЖМ4-ВИ, растворенных разными операторами в разные дни с использованием разного набора посуды, реактивов из разных партий и проанализированных на разных спектрометрах Varian 730 ES и Agilent 5100.

Таблица 40 - Сравнение результатов двух экспериментов по определению элементов в пробах сплава ВЖМ4-ВИ и СО.

Анализ	Образец	Содержание элементов, масс. %							
		Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru
1	Проба ВЖМ4	5,67 (0,04)*	2,89 (0,01)	3,86 (0,02)	3,93 (0,02)	4,64 (0,01)	5,92 (0,03)	5,88 (0,02)	3,77 (0,01)
	СО ВЖМ4	5,81 (0,04)	1,34 (0,01)	5,17 (0,03)	4,51 (0,02)	4,13 (0,02)	6,65 (0,02)	4,78 (0,02)	3,29 (0,02)
	СО IMZ-187	4,85 (0,02)	8,76 (0,03)	1,78 (0,02)	7,02 (0,04)	3,74 (0,03)	9,68 (0,01)	-	-
2	Проба ВЖМ4	5,71 (0,05)	2,85 (0,02)	3,89 (0,02)	3,90 (0,04)	4,68 (0,03)	5,96 (0,05)	5,92 (0,03)	3,80 (0,02)
	СО ВЖМ4	5,78 (0,03)	1,36 (0,01)	5,12 (0,03)	4,52 (0,03)	4,11 (0,01)	6,65 (0,03)	4,72 (0,03)	3,32 (0,02)
	СО IMZ-187	4,84 (0,03)	8,72 (0,03)	1,80 (0,01)	7,01 (0,03)	3,76 (0,03)	9,63 (0,03)	-	-

* В скобках указаны значения СКО.

Проверка с использованием t-критерия показала, что между полученными в двух экспериментах значениями содержания элементов в пробах сплава ВЖМ4-

ВИ, а также между полученными значениями содержания элементов в СО и аттестованными значениями отсутствуют значимые расхождения.

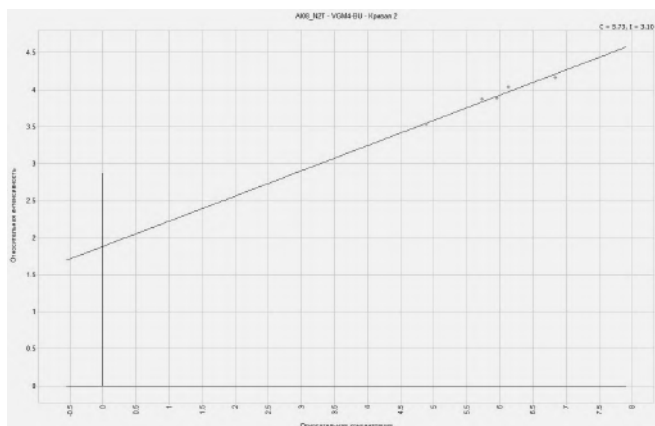
8.2 Применение экспресс-методик атомно-эмиссионной с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентной спектрометрии для анализа ЖНС

Используя разработанную и аттестованную экспресс-методику анализа ЖНС для атомно-эмиссионного спектрометра с искровым способом возбуждения ARL 4460 проводили анализ пробы сплава ВЖМ4-ВИ (Таблица 41) с помощью двух базовых заводских градуировок, заложенных в памяти прибора ARL 4460, и с использованием градуировки, построенной по комплекту ГСО сплава ВЖМ4-ВИ (Рисунок 23 а-г).

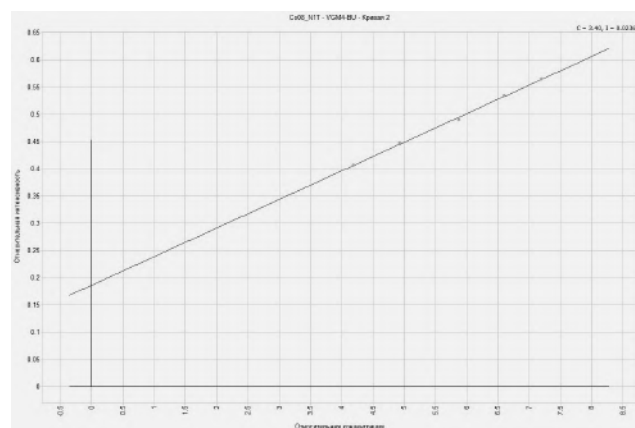
Таблица 41 – Результаты определения легирующих элементов в пробе сплава ВЖМ4-ВИ, полученные с помощью разных градуировок на спектрометре ARL 4460.

Сплав ВЖМ4-ВИ	Содержание элементов, масс. %							
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru
Заводская градуировка «NISRNI»	5,41 (0,04)*	2,25 (0,03)	4,12 (0,03)	3,98 (0,03)	6,38 (0,04)	6,56 (0,03)	-	-
Заводская градуировка «NIGEN»	4,93 (0,05)	2,17 (0,02)	4,35 (0,04)	1,21 (0,02)	7,14 (0,04)	6,89 (0,04)	2,98 (0,06)	-
Градуировка по ГСО ВЖМ4-ВИ	5,75 (0,05)	2,83 (0,02)	3,93 (0,03)	3,86 (0,04)	4,56 (0,03)	6,01 (0,05)	5,95 (0,04)	3,83 (0,03)
Результаты, полученные методом АЭС ИСП	5,67 (0,04)	2,89 (0,01)	3,86 (0,02)	3,93 (0,02)	4,64 (0,01)	5,92 (0,03)	5,88 (0,02)	3,77 (0,01)

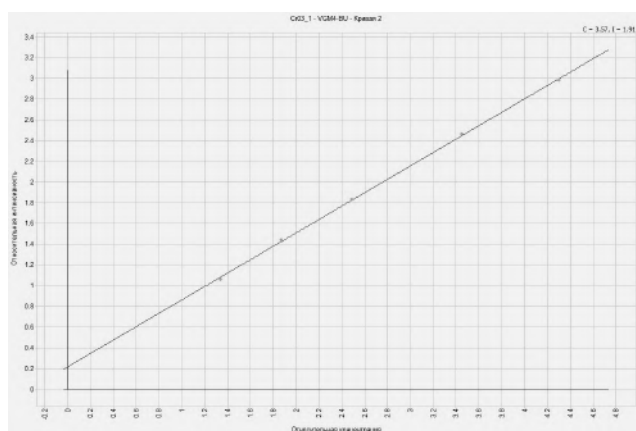
* В скобках указаны значения СКО.



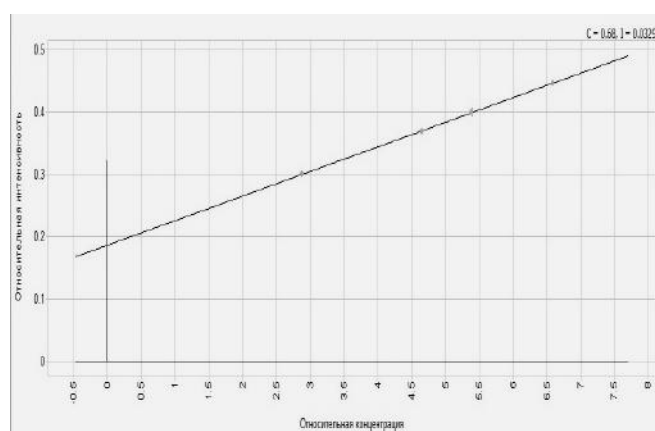
а)



б)



в)



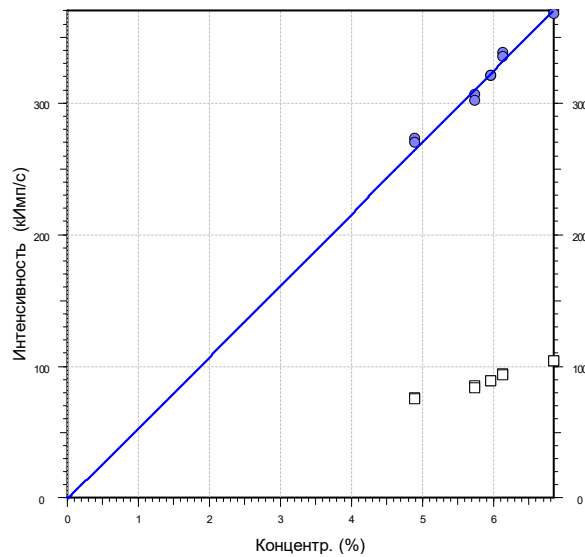
г)

Рисунок 23 - Примеры градуировочных графиков, построенных с помощью программного обеспечения спектрометра ARL 4460 и с использованием комплекта ГСО сплава ВЖМ4-ВИ: а - Al; б - Co, в - Cr; г - Ta.

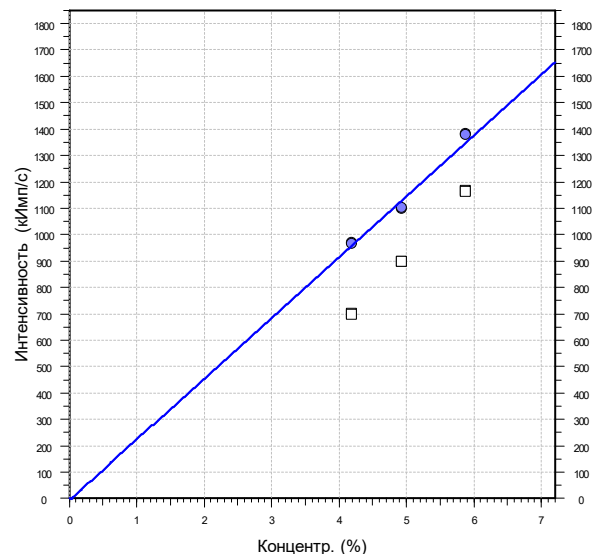
Проверка с использованием t-критерия показала, что между полученными значениями содержания элементов в пробах сплава ВЖМ4-ВИ методом ИАЭС с использованием градуировки по комплекту стандартных образцов ВЖМ4-ВИ, а также между значениями, полученными методом АЭС ИСП, отсутствуют значимые расхождения.

Используя разработанную и аттестованную экспресс-методику анализа ЖНС для рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger проводили анализ проб сплава ВЖМ4-ВИ с помощью метода фундаментальных параметров и с

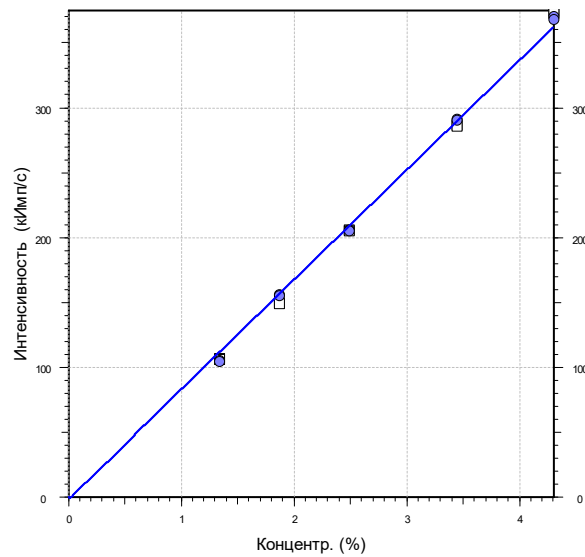
использованием градуировки, построенной по комплекту ГСО сплава ВЖМ4-ВИ (Таблица 42, Рисунок 24 а-г).



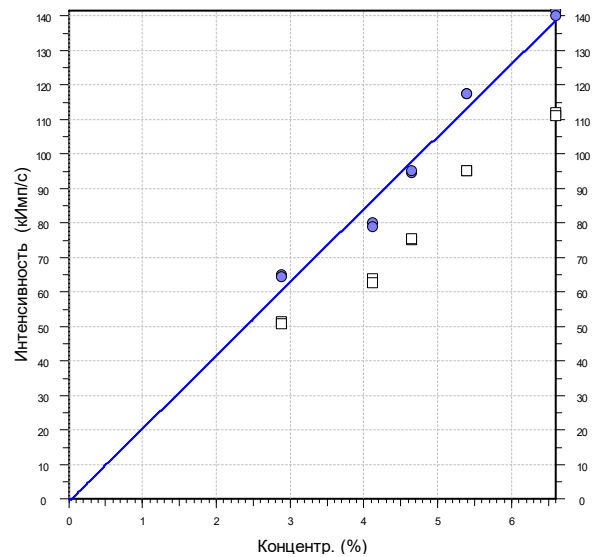
а)



б)



в)



г)

Рисунок 24 - Примеры градуировочных графиков, построенных с помощью программного обеспечения спектрометра S8 Tiger и с использованием комплекта ГСО сплава ВЖМ4-ВИ: а - Al; б - Co; в - Cr; г – Ta; (синим цветом выделены результаты с учетом фона; концентрация в масс.%).

Таблица 42 – Результаты определения легирующих элементов в пробе сплава ВЖМ4-ВИ, полученные на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger.

Сплав ВЖМ4-ВИ	Содержание элементов, масс. %							
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru
Метод фундаментальных параметров	5,49 (0,05)*	2,88 (0,03)	4,05 (0,03)	3,42 (0,03)	4,67 (0,03)	5,76 (0,03)	5,62 (0,04)	3,86 (0,04)
Градуировка по ГСО ВЖМ4-ВИ	5,78 (0,03)	2,87 (0,02)	3,88 (0,03)	3,85 (0,04)	4,62 (0,03)	5,94 (0,04)	5,96 (0,03)	3,78 (0,03)
Результаты, полученные методом АЭС ИСП	5,67 (0,04)	2,89 (0,01)	3,86 (0,02)	3,93 (0,02)	4,64 (0,01)	5,92 (0,03)	5,88 (0,02)	3,77 (0,01)

* В скобках указаны значения СКО.

Проверка с использованием t-критерия показала, что между полученными значениями содержания элементов в пробах сплава ВЖМ4-ВИ методом РФА с использованием градуировки по комплекту стандартных образцов ВЖМ4-ВИ, а также между значениями, полученными методом АЭС ИСП, отсутствуют значимые расхождения.

Учитывая полученные результаты (Таблицы 40-42), за счет применения новых аттестованных СО для градуировки искровых атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров метрологические характеристики результатов определения количественного химического состава материалов из ЖНС улучшаются в несколько раз.

Применение выпущенных стандартных образцов ЖНС позволяет проводить экспресс-анализ материалов из ЖНС без сложной пробоподготовки с высокой точностью, что позволяет проводить корректировку состава выплавляемого металла и управлять процессом выплавки.

8.3 Применение АЭС ИСП для анализа электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов

Универсальность, робастность и широкие возможности разработанного метода АЭС ИСП анализа применительно к никелевым сплавам позволяют использовать данный метод для определения элементов ЖНС в таких специфических объектах как электролиты.

Для повышения точности количественной оценки фазового состава высоколегированных сплавов применяют электролитическую экстракцию фаз, которая включает анодное растворение образца сплава в специально подобранном для пассивации соответствующих компонентов электролите, исследование фазового и химического состава запассивированного анодного осадка и по результатам этих исследований расчет массовой доли фаз в образце сплава и распределения элементов между фазами.

В научно-технической литературе такой метод исследования также называется электрохимическим дифференцированием или изолированием фаз, а также физико-химическим фазовым анализом (ФХФА) и др. [222-224]. Методики электролитической экстракции фаз разных марок сталей и сплавов описаны в публикациях и нормативных документах, например, ASTM E963-95 [225].

Нами предложена схема исследования количественного фазового состава никелевых сплавов с использованием электролитической экстракции фаз при которой химический состав анодного осадка определяется по разнице концентраций элементов в сплаве и в электролите после проведения экстракции (Рисунок 25). При этом для определения элементов, растворенных в электролите, использован разработанный комплекс методик атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.



Рисунок 25 - Схема исследования количественного фазового состава ЖНС с применением электролитической экстракции и АЭС ИСП для анализа электролитов.

В качестве электролитов, применяемых для экстракции интерметаллидных фаз ЖНС типа Ni_3Al и Ni_3Ti , используют составы электролитов типа Э1 и Э2; в качестве электролитов, применяемых для экстракции карбидных, боридных или ТПУ-фаз ЖНС используют составы типа Э3-Э4 [226-231]:

- Э1. Вода, лимонная кислота, сульфат аммония;
- Э2. Вода, лимонная кислота, ортофосфорная кислота;
- Э3. Вода, хлорид натрия, винная кислота;
- Э4. Вода, бромид калия, цитрат натрия, лимонная кислота;
- Э5. Этиловый спирт, лимонная кислота, йод, соляная кислота, этиленгликоль.

Компоненты электролитов могут оказывать существенное влияние на аналитический сигнал в АЭС ИСП. При определении в исследуемых электролитах элементов методом АЭС ИСП при выбранных выше условиях анализа, чтобы

избежать некорректных результатов использовали соответствующие линии элементов для внутренней стандартизации (Таблица 18) и растворы близких по составу СО ЖНС для компенсации влияния состава электролитов на аналитический сигнал элементов.

Электролитическая экстракция фаз проведена для деформируемого сплава ВЖ159 (литые образцы без термообработки). В электролите Э1 проведена экстракция упрочняющей γ' -фазы и карбидных фаз, в электролите Э5 – только карбидных фаз. Условия анодного растворения: плотность тока 0,05–0,1 А/см², продолжительность процесса 45–60 мин. Определение состава образца сплава и элементов, растворившихся в электролитах, выполняли методом АЭС ИСП. Содержание элементов в электролитах рассчитывали на общую убыль массы образца после анодного растворения (Таблица 43).

Таблица 43 - Результаты определения элементов в образцах сплава ВЖ159 в растворах электролитов Э1 и Э5 после электролиза

Образец	Содержание элементов, % масс.					
	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	C
Состав образца сплава ВЖ159	61,1 ±0,5	26,5 ±0,2	1,50 ±0,005	7,80 ±0,05	3,24 ±0,02	0,08 ±0,003
Электролит Э1 с γ -фазой	50,3 ±0,6	25,6 ±0,4	0,42 ±0,01	6,56 ±0,07	0,68 ±0,05	–
Электролит Э5 с γ - и γ' -фазами	61,5 ±0,7	25,8 ±0,3	1,63 ±0,01	7,10 ±0,07	2,52 ±0,07	–

Химический состав карбидной фазы вычисляли по разнице состава сплава и электролита Э5, затем химический состав γ' -фазы вычисляли по разнице составов сплава, электролита Э1 и карбидной фазы. Качественный фазовый состав анодных осадков определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Количество фаз в сплавах рассчитывали по сумме содержащихся в них элементов (Таблица 44).

Таблица 44 - Количество и состав фаз образца сплава ВЖ159

Фазы сплава ВЖ159	Содержание элементов, % (по массе)							Состав анодных осадков
	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	C	Σ	
γ -фаза	50,3	25,6	0,42	6,56	0,68	—	84	—
Карбидная фаза	—	0,66	—	0,70	0,72	0,08	2	Cr_{23}C_6 , NbC, Mo_6C
γ' -фаза	10,7	0,26	1,08	0,54	1,84	—	14	Ni_3Al

Полученные данные сопоставили с исследованием образца сплава ВЖ159 с помощью растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Отшлифованный образец из сплава ВЖ159 протравлен в течение 10–15 с в электролитах Э1 и Э5 при тех же условиях, что и при электролитической экстракции фаз, и исследован с помощью электронного микроскопа. Микроструктура отшлифованной поверхности сплава ВЖ159 представлена на Рисунке 26; после электролитического травления в электролите Э1 на Рисунке 27а; в электролите Э5 на Рисунке 27б.

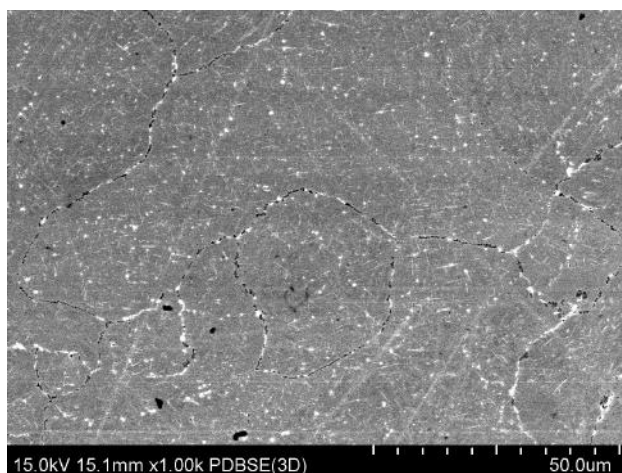


Рисунок 26 - Микроструктура ($\times 1\,000$) сплава ВЖ159
(отшлифованная поверхность)

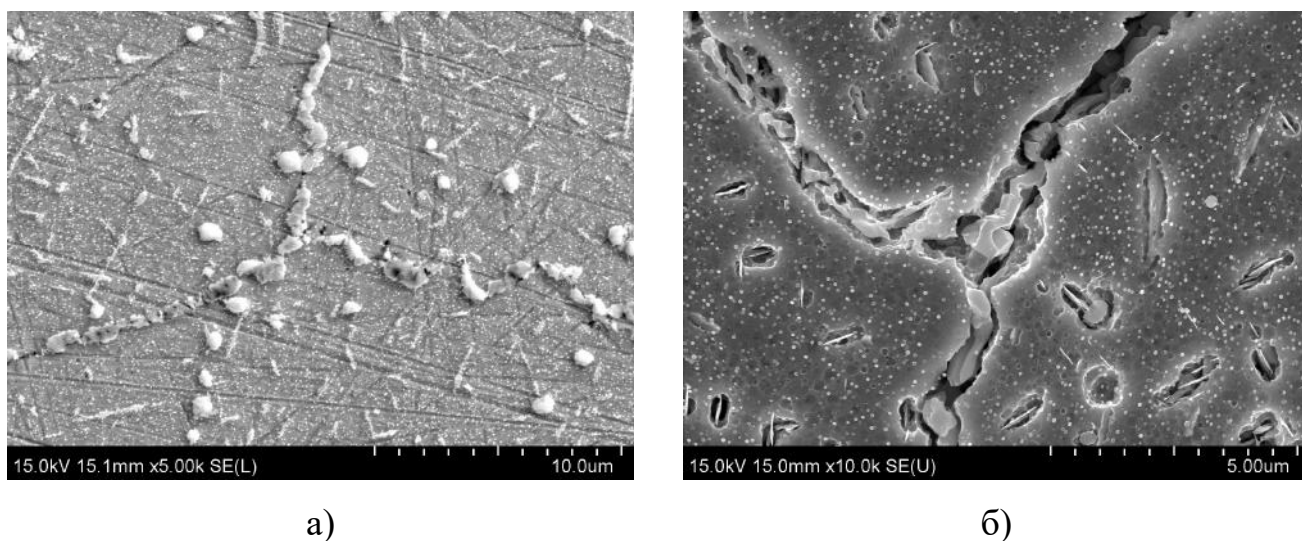


Рисунок 27 - Микроструктура сплава ВЖ159 после травления:

a – электролит Э1 ($\times 5\,000$); *б* – электролит Э5 ($\times 10\,000$)

Видно, что после электролитического травления на поверхности сплава остаются нерастворившиеся фракции, причем после применения электролита Э1 таких фракций и мелких частиц больше, так как в этом случае преимущественно растворяется γ -матрица сплава, а карбидные фазы и упрочняющая γ' -фаза сохраняют пассивное состояние.

Электронно-зондовый микроанализ с помощью ЭДС-спектрометра подтверждает наличие нерастворившихся карбидов Cr, Mo и Nb на поверхности сплава ВЖ159 после электролитического травления в электролите Э1 (Рисунок 28). Карбидная фаза в литом образце из сплава ВЖ159 частично распределена по границам зерен и представляет собой смесь карбидов Cr, Mo и Nb, а также присутствует в объеме сплава в виде субмикронных частиц карбидов Mo и Nb.

ЭДС-картирование показывает, что состав карбидов по границам зерен и в объеме сплава неоднороден и меняется в широком диапазоне значений. Частицы γ' -фазы равномерно распределены в матрице и их размер < 100 нм (Рисунок 29). Определить точное содержание легирующих элементов в γ' -фазе не позволяет разрешение ЭДС-спектрометра.

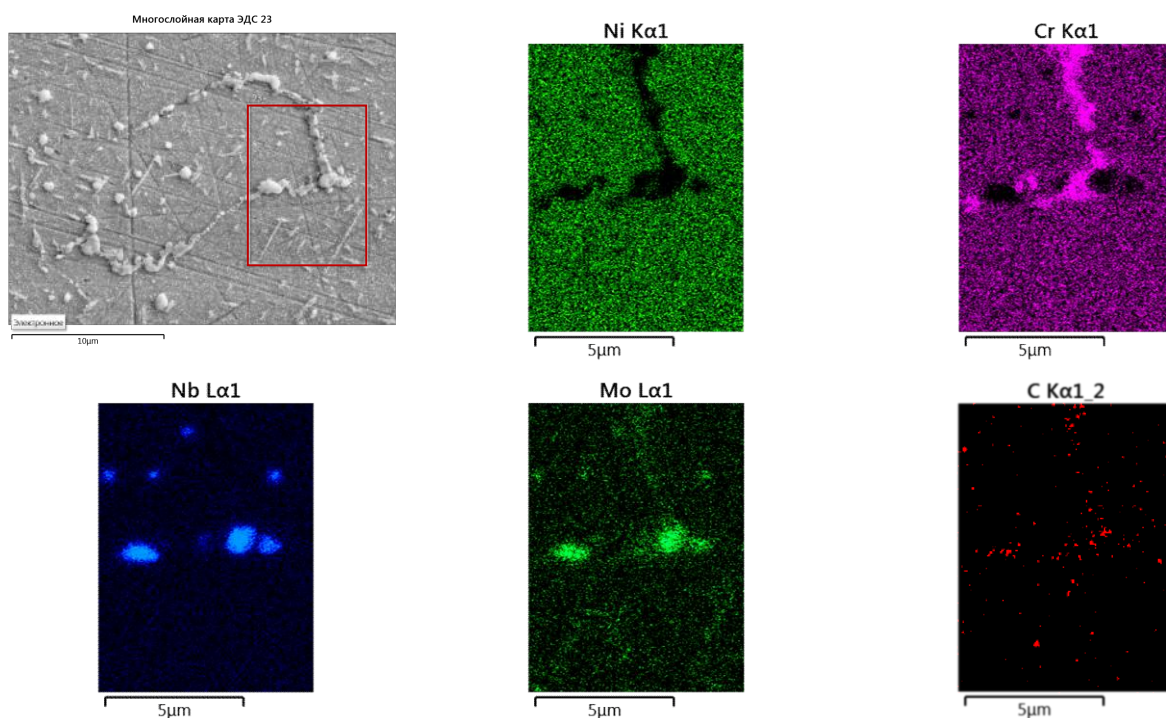


Рисунок 28 - Микрокартирование участка поверхности образца сплава ВЖ159, протравленной в электролите Э1 ($\times 2\,500$)

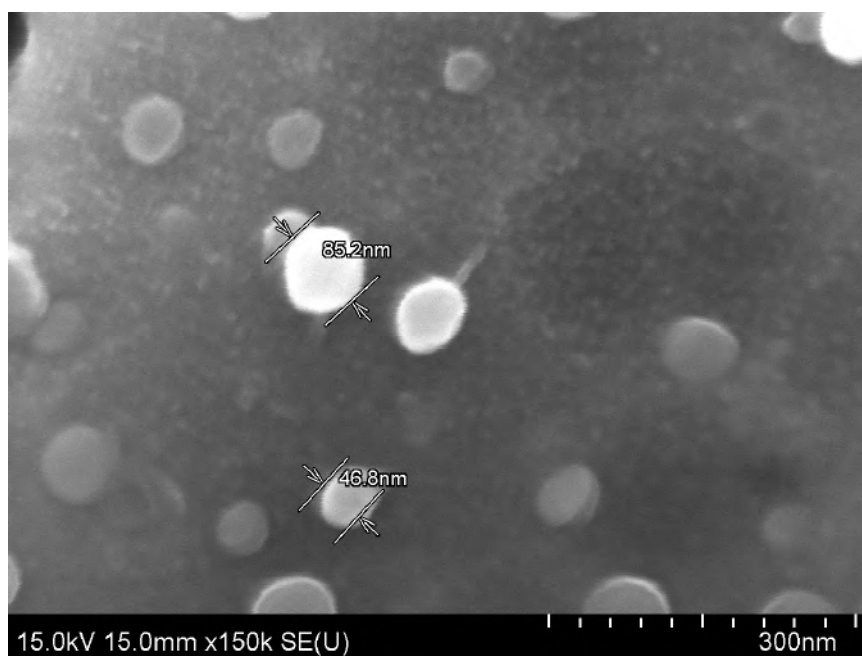


Рисунок 29 - Наноразмерные частицы γ' -фазы в микроструктуре сплава ВЖ159 после травления в электролите Э1 (a ; $\times 150\,000$)

Таким образом, в отличие от локального ЭДС-анализа, при использовании электролитической экстракции с использованием методики АЭС ИСП для анализа электролитов получена информация о массовой доле фаз и среднем валовом химическом составе фаз в образце сплава ВЖ159.

По полученным данным (Таблица 44) для образца сплава ВЖ159 рассчитано соотношение карбидов в карбидной фазе $39\text{Cr}_{23}\text{C}_6/36\text{Mo}_6\text{C}/25\text{NbC}$; рассчитан состав γ' -фазы $(\text{Ni}_{0,97}\text{Cr}_{0,03})_3(\text{Al}_{0,61}\text{Nb}_{0,30}\text{Mo}_{0,09})$. С учетом компенсационного механизма изоморфного замещения атомов Ni и Al легирующими элементами состав γ' -фазы близок к стехиометрическому составу интерметаллидного соединения Ni_3Al .

Использование методик АЭС ИСП анализа состава ЖНС для определения элементов ЖНС в растворах электролитов позволяет существенно сократить длительность и трудоемкость исследования при электролитической экстракции фаз ЖНС.

ВЫВОДЫ

1. Обобщена информация о разных марках жаропрочных сплавов на основе никеля. Сформулированы требования к перечню определяемых элементов, диапазонам их содержаний и метрологическим характеристикам. Охарактеризованы особенности ЖНС как объекта аналитического контроля: многокомпонентный состав, одновременно включающий матричные элементы, легирующие элементы, микродобавки и примеси.

2. Предложен и реализован методический подход к многоэлементному АЭС ИСП анализу ЖНС, включающий изучение основных факторов, влияющих на аналитический сигнал, и исследование пробоподготовки ЖНС в микроволновой системе, гармонизированной с методом конечного определения элементов.

3. Предложен и реализован способ микроволновой пробоподготовки применительно к ЖНС для последующего АЭС ИСП определения 25 элементов из растворов: подобран состав кислотных смесей для растворения – предложено два варианта растворения в разбавленных кислотах - с HF и без HF, в зависимости от определяемых методом АЭС ИСП элементов ЖНС; исследован способ микроволновой подготовки ЖНС для растворения проб разных марок ЖНС.

4. Исследованы спектральные интерференции элементов ЖНС, влияние матричного эффекта и неспектральных помех, при этом выбраны свободные от влияний аналитические линии и предложены элементы внутреннего стандарта In и Sc для коррекции аналитического сигнала и уменьшения случайной составляющей погрешности при АЭС ИСП анализе всех 25 определяемых в данной работе элементов ЖНС.

5. Проведено исследование метрологических характеристик метода АЭС ИСП при анализе ЖНС с использованием модельных растворов и стандартных образцов состава никелевых сплавов.

6. Разработаны методики: определения бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных

жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС ИСП; определения алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом АЭС ИСП; определения хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом АЭС ИСП; определения легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах атомно-эмиссионным методом анализа с искровым источником возбуждения; определения легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа

7. Предложен, разработан и реализован способ изготовления комплектов многоэлементных стандартных образцов, соответствующих по составу ЖНС нового поколения.

8. Изготовлены и аттестованы стандартные образцы сплавов ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5, ВЖМ5У, ВЖМ7, ВЖМ8. Аттестованные СО применены для разработки экспресс-методик атомно-эмиссионного спектрального с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентного анализа в ходе технологического процесса.

9. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного центра Федерального государственного унитарного предприятия Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ) Государственного научного центра РФ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГТД	газотурбинный двигатель
ЖНС	жаропрочный никелевый сплав
ИМ-сплавы	интерметаллидные сплавы
РЗМ	редкоземельный металл (элемент)
АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия
АЭС ИСП	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ИАЭС	искровая атомно-эмиссионная спектрометрия
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
ВС	внутренний стандарт
C_{lim}	предел определения
C_{min}	предел обнаружения
ХО	холостой опыт
МСПП	микроволновая система пробоподготовки
МВПП	микроволновая пробоподготовка
СО	стандартный образец
ГСО	государственный стандартный образец
ОС	образец сравнения
CRM	certified reference material (категория зарубежных СО)
СКО	стандартное квадратическое отклонение
НК	направленная кристаллизация (метод)
РК	равноосная кристаллизация (метод)
ГИП	горячее изостатическое прессование
ЭДС	энергодисперсионный спектрометр
ТПУ	топологически плотноупакованные (фазы)

ЛИТЕРАТУРА

1. Оспенникова О.Г. Создание нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей - залог успешного развития отечественного двигателестроения // *Металлургия машиностроения*. - 2017. - № 4. - С. 17-20.
2. 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. 3-27.
3. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012-2016 гг // *Авиационные материалы и технологии*. - 2017. - №S. - С. 17-23.
4. Герасимов В.В. От монокристаллических неохлаждаемых лопаток к лопаткам турбин с проникающим (транспирационным) охлаждением, изготовленным по аддитивным технологиям (Обзор по технологии литья монокристаллических лопаток ГТД) // *Труды ВИАМ*. - 2016. - № 10 (46). - С. 3-28.
5. Назаркин Р.М., Петрушин Н.В., Рогалев А.М. Структурно-фазовые характеристики сплава ЖС32-ВИ, полученного методами направленной кристаллизации, гранульной металлургии и селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ*. - 2017. - № 2 (50). - С. 11-17.
6. 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.
7. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. - 2018. - № 3. - С. 19-35.

8. Алексеев А.В., Якимович П.В., Лейкин А.Ю. Анализ никелевых сплавов методом ИСП-МС с лазерной абляцией // Труды ВИАМ. - 2017. - № 5 (53). - С. 104-109.

9. Карачевцев Ф.Н. Возможности современных методов химического анализа авиационных материалов // ТестМат-2013. Сборник докладов. Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов. - 2013. - С. 3.

10. Hill S.J. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. - Blackwell Publishing Ltd. – 2006. – P. 1-8.

11. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1989. – С. 9-43.

12. Эрхардт Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сборник научных трудов. - М.: Металлургия, 1985. - 256 с.

13. Полежаев Ю.М. Оптический атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный методы спектрального анализа. - Екатеринбург: УПИ, 1991. - 92 с.

14. Симс Ч., Хагель В., Жаропрочные сплавы. - М.: Металлургия, 1976, 568 с.

15. Кудрявцев И.В. Материалы в машиностроении. Выбор и применение. Том 3. Специальные стали и сплавы. - М.: Машиностроение, 1968. - 448 с.

16. <http://www.haynesintl.com/company-information/our-heritage/our-company-history>

17. Franz Bollenrath The Further Development of Heat-Resistant Materials for Aircraft Engines. // Nasa Technical Reports Server (Ntrs)- BiblioGov.: 2013. - P. 24

18. Беттеридж У. Жаропрочные сплавы. - М.: Металлургиздат, 1961. - 381 с.

19. Bill Gunston, Patrick Stephens Rolls-Royce Aero Engines. – Limited. – 1989. – P.111 - (ISBN 1-85260-037-3)

20. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. - М. Машиностроение, 1987. - 116 с.
21. Туманов А. Т., Шалин Р. Е., Старков Д. П. Авиационное материаловедение. - в кн.: Развитие авиационной науки и техники в СССР. Историко-технические очерки. - М.: Наука, 1980. - С. 332-334.
22. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. - М.: Наука, 2006. - 632 с.
23. Симс Ч.Т. и др. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Книга 2. - М.: Металлургия, 1995. - 384 с.
24. Никулин С.А. Материаловедение. Специальные стали и сплавы. - М.: МИСиС, 2013. - 123 с.
25. Беттеридж У. Жаропрочные сплавы М.: Metallurgizdat, 1961. - 381 с.
26. Болтон У. Конструкционные материалы металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. - М.: Додэка-XXI, 2004. - 320 с.
27. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Морозова Г.И., Светлов И.Л. Физико-химические факторы жаропрочности никелевых сплавов, содержащих рений // Авиационные материалы и технологии. - 2004. - № 1. - С. 37-47.
28. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. - М.: Машиностроение, 1998. - 464 с.
29. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Попов Н.А. Структура и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов. - Екатеринбург: Изд-во Уральского федерального университета, 2016. - 160 с.
30. Ломберг Б.С., Овсеян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. - 2011. - № S2. - С. 98-103.

31. 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.

32. Родионов А.И., Ефимочкин И.Ю., Буякина А.А., Летников М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // Авиационные материалы и технологии. - 2016. - № S1 (43). -С. 60-64.

33. Разуваев Е.И., Бубнов М.В., Бакрадзе М.М., Сидоров С.А. ГИП и деформация гранулированных жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. - 2016. - № S1 (43). - С. 80-86.

34. Волкогон Г.М. Производство слитков никеля и никелевых сплавов. - М.: Металлургия, 1976. - 96 с.

35. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. - М.: МИСиС, 2008. – 328 с.

36. Рахманкулов М.М., Паращенко В.М. Технология литья жаропрочных сплавов. - М.: Интермет Инжиниринг, 2000. - 464 с.

37. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов. - М.: МИСИС, 2005. - 432 с.

38. Шалин Р.Е., Светличный И.Л. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. - М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.

39. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Литые лопатки из интерметаллида никеля (Ni_3Al) для высокотемпературных газовых турбин // Конверсия в машиностроении. - 2004. - № 4. - С. 57-59.

40. Логунов А.В., Разумовский И.М., Строганов Г.Б., Рубан А.В., Разумовский В.И., Ларионов В.Н., Оспенникова О.Г., Поклад В.А. Теоретический

анализ системы легирования и разработка новых жаропрочных никелевых сплавов // Доклады Академии наук. - 2008. - Т. 421. - № 5. - С. 621-624.

41. Береснев А.Г., Разумовский В.И., Лозовой А.Ю., Логачева А.И., Разумовский И.М. Развитие теории легирования для создания нового поколения жаропрочных никелевых сплавов, получаемых методами порошковой металлургии // Технология легких сплавов. - 2012. - № 2. - С. 52-61.

42. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. - М.: Металлургия, 1984. - 200 с.

43. Симс Ч.Т. и др. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Книга 1. - М.: Металлургия, 1995. - 384 с.

44. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. - М.: Металлургия, 1969. - 752 с.

45. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Особенности легирования и термообработки литейных жаропрочных никелевых сплавов. Часть I // Материаловедение. - 2001. - № 4. - С. 26-30.

46. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Особенности легирования и термообработки литейных жаропрочных никелевых сплавов. Часть II // Материаловедение. - 2001. - № 5. - С. 30-36.

47. Бунтушкин В.П., Бронфин М.Б., Базылева О.А., Тимофеева О.Б. Влияние легирования и структуры отливок на жаропрочность интерметаллида Ni_3Al при высокой температуре // Металлы. - 2004. - № 2. - С. 107-110.

48. Каблов Е.Н., Самойлов А.И., Морозова Г.И., Петрушин Н.В. Расчетная корректировка состава для фазово-стабильных жаропрочных никелевых сложнолегированных систем // Авиационные материалы и технологии. - 2001. - № 1. - С. 16-24.

49. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. - 2004. - № 1. - С. 3-21.

50. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование. - М.: ВИАМ, -2016. 351 с.

51. Петрушин Н.В., Логунов А.В., Должанский Ю.М., Ковалев А.И., Шпунт К.Я. Прогнозирование закономерностей изменения свойств жаропрочных сплавов на никелевой основе в зависимости от легирования их хромом, кобальтом, ниобием и вольфрамом. - Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами. Сборник. АН СССР. Институт металлургии им. А.А. Байкова. - М.: 1979, С. 63-73.

52. Бутрим В.Н. Совершенствование хромоникелевых сплавов для изделий космической техники // Конструкции из композиционных материалов. - 2017. - № 2 (146). - С. 26-38.

53. Масленков С.Б. Кобальт в никелевых сплавах // Технология металлов. - 2008. - № 9. - С. 5-7.

54. Красноперова Ю.Г., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И., Воронова Л.М. Влияние хрома на эволюцию структуры однофазных сплавов системы Ni-Cr при деформации сдвигом под давлением // Деформация и разрушение материалов. - 2017. - № 4. - С. 38-42.

55. Масленков С.Б. Высокотемпературные алюминиды никеля и сплавы на их основе // Технология металлов. - 2008. - № 7. - С. 11-19.

56. Масленков С.Б. Физико-химические основы легирования высокопрочных и жаропрочных сплавов // Технология металлов. - 2008. - № 6. - С. 12-16.

57. Носов В.К., Кононов С.А., Перевозов А.С., Нестеров П.А., Щугорев Ю.Ю., Гладков Ю.А. Реологические свойства сплава ЭП742-ИД в контексте интегрированного вычислительного материаловедения и инжиниринга (ICME)

часть I. Результаты экспериментальных исследований // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2018. - № 1. - С. 30-42.

58. Носов В.К., Кононов С.А., Перевозов А.С., Нестеров П.А., Щугорев Ю.Ю., Гладков Ю.А. Реологические свойства сплава ЭП742-ИД в контексте интегрированного вычислительного материаловедения и инжиниринга (ICME) часть II. Моделирование процесса сжатия образцов и виртуальных заготовок // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2018. - № 1. - С. 43-52.

59. Петрушин Н.В., Рогалев А.М., Раевских А.Н., Елютин Е.С., Аргинбаева Э.Г., Прагер С.М. Структура интерметаллидного сплава системы Ni-Al-Ta-C, полученного методами гранульной металлургии и направленной кристаллизации // VII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". Сборник материалов. - 2017. - С. 368-371

60. Алиханов В.А., Худоян М.В. Получение и исследование жаростойкости направленно кристаллизованной эвтектики $\text{Ni}_3\text{AlNi}_3\text{NbNi}_3\text{Ta}$ // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2018. - № S25. - С. 86-92.

61. Евгенов А.Г., Щербаков С.И., Рогалев А.М. Применение порошков свариваемых и литейных жаропрочных сплавов производства ФГУП "ВИАМ" для ремонта деталей ГТД лазерной газопорошковой наплавкой // Новости материаловедения. - Наука и техника. - 2016. - № 4 (22). - С. 4.

62. Евгенов А.Г., Морозова Г.И., Лукин В.И. Особенности фазовых превращений в сплаве системы Ni-Cu-Si-Fe-Mn // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2006. - № 8 (614). - С. 36-39.

63. Мин П.Г., Сидоров В.В., Вадеев В.Е. Закономерности поведения кремния при выплавке и направленной кристаллизации монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ. - 2017. - № 4 (52). - С. 3.

64. Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Бер Л.Б., Заводов А.В. Определение химического состава частиц основных фаз в изделиях из гранулируемого никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП // Труды ВИАМ. - 2016. - № 9 (45). - С. 8.

65. Лысенко Н.А., Педаш А.А., Коломойцев А.Г., Цивирко Э.И. Структура и свойства модифицированных бором и цирконием жаропрочных никелевых сплавов, прошедших ВТОР // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2014. - № 4 (706). - С. 7-12.

66. Абраимов Н.В., Шкретов Ю.П., Лукина В.В. Влияние ванадия на высокотемпературное окисление никелевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. - 2014. - № 1. - С. 01-06.

67. Перевалова О.Б. Влияние легирования гафнием и бором на параметры зеренной структуры интерметаллида Ni_3Al // Физика металлов и металловедение. - 2005. - Т. 100. - № 2. - С. 84-90.

68. Кабанов И.В., Буцкий Е.В., Григорович К.В., Арсенкин А.М. Моделирование образования сульфидных фаз в сплаве ХН60ВТ // Электрометаллургия. - 2017. - № 3. - С. 13-21.

69. Востриков А.В., Волков А.М., Бакрадзе М.М. Разработка и исследование нового гранулируемого дискового сплава ВЖ178П для перспективных авиационных ГТД // Цветные металлы. - 2018. - № 8. - С. 80-84.

70. Галоян А.Г., Мубояджян С.А., Кашин Д.С. Термодиффузионные процессы насыщения тугоплавкими элементами и углеродом поверхности внутренней полости лопаток турбины высокого давления ГТД из перспективных никелевых жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. - 2014. - № S5. - С. 45-55.

71. Овсепян С.В., Ахмедзянов М.В., Мазалов И.С., Расторгуева О.И. Легирование углеродом сплава системы Ni-Co-Cr-W-Ti, упрочняемого химико-

термической обработкой // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 21-24.

72. Мин П.Г., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Вадеев В.Е. Исследование серы и фосфора в литейных жаропрочных никелевых сплавах и разработка эффективных способов их рафинирования // Технология металлов. - 2015. - № 12. - С. 2-9.

73. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Зайцев Д.В., Алексеева М.С. Исследование межфазных границ γ/γ' монокристалла ЖС36, содержащего примеси, высокоразрешающими методами просвечивающей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа // Авиационные материалы и технологии. - 2017. - № 4 (49). - С. 3-10.

74. Мин П.Г., Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Вадеев В.Е. Влияние примесей на структуру и свойства монокристаллических жаропрочных литейных никелевых сплавов и разработка эффективных методов их рафинирования // В книге: авиадвигатели XXI века. Сборник тезисов докладов. ФГУП "Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова". - 2015. - С. 662-664.

75. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. - 2005. - Т. 46. - №3. С. 1.

76. Чабина Е.Б., Ломберг Б.С., Филонова Е.В., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Изменение структурно-фазового состояния жаропрочного деформируемого никелевого сплава при легировании танталом и рением // Труды ВИАМ. - 2015. - № 9. - С. 3.

77. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Алексеев А.А. Особенности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением // Металлы. - 2006. - № 5. - С. 47-57.

78. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением // Авиационные материалы и технологии. - 2004. - № 1. - С. 80-90.

79. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И.П., Попов Н.А., Квасницкая Ю.Г. Структурные и фазовые превращения в монокристаллическом никелевом сплаве, легированном рением и рутением, в условиях испытаний на длительную прочность // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2015. - № 8 (722). - С. 55-59.

80. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Назаркин Р.М., Пахомкин С.И., Колодочкина В.Г., Фесенко Т.В., Джиева Е.С. Сегрегация легирующих элементов в направленно закристаллизованных жаропрочных никелевых сплавах, содержащих рений и рутений // Вопросы материаловедения. - 2015. - № 1 (81). - С. 27-37.

81. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. - 2004. - № 1. - С. 107-118.

82. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Демонис И.М., Орехов Н.Г. Направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов // Технология легких сплавов. - 2007. - № 2. - С. 60-70.

83. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. - 2011. - № S2. - С. 38-52.

84. Толорайя В.Н., Орехов Н.Г., Чубарова Е.Н. Безуглеродистые Ренсодержащие никелевые сплавы для турбинных лопаток // Литейное производство. - 2012. - № 6. - С. 25-30.

85. Базылева О.А., Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А. Редкоземельные металлы в сплавах на основе алюминидов никеля. III. Структура и свойства многокомпонентных сплавов на основе Ni_3Al // Металлы. - 2009. - № 2. - С. 69-76.

86. Базылева О.А., Шестаков А.В., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Возможность повышения характеристик жаропрочности и жаростойкости конструкционного интерметаллидного сплава на основе алюминида никеля // Металлы. - 2016. - № 1. - С. 93-100.

87. Шеин Е.А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) // Труды ВИАМ. - 2016. №3(39). - С. 10-22.

88. Мин П.Г., Сидоров В.В., Вадеев В.Е. Поведение примесей и лантана при направленной кристаллизации монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ. - 2017. - № 7 (55). - С. 4.

89. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2012. - № 6. - С. 22-27.

90. Келли А. Высокопрочные материалы. - М.: Мир, 1976. - 261 с.

91. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. - 2013. - № 3. - С. 47-54.

92. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ - современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // Перспективные материалы. - 2001. - № 1. - С. 23-34.

93. Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Перспективные разработки ВИАМ в области наноматериалов и нанотехнологий // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2012. - № 6. - С. 9-15.

94. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Зайцев Д.В., Тимофеева О.Б. Закономерности образования наноструктурированного состояния в монокристаллах высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ при его микролегировании лантаном // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2016. - № 9 (735). - С. 40-44.

95. Горюнов А.В., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Зайцев Д.В. Формирование наноструктурированного состояния в литейном жаропрочном сплаве ВЖМ4-ВИ при микролегировании его лантаном // Авиационные материалы и технологии. - 2013. - № 3 (28). - С. 39-43.

96. Superalloys Report. Technical Report. - 2016. (https://www.researchgate.net/publication/291336421_Superalloys_Report)

97. Jacqueline Wahl, Ken Harris New single crystal superalloys - overview and update // MATEC Web of Conferences. - 2014. - DOI: 10.1051/matecconf/20141417002

98. Ping Li, Shu-suo Li, Ya-fang Han Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX // Intermetallics. 2011. №19. P. 182-186

99. Satyanarayana D.V.V., Eswara Prasad N., Prasad N., Wanhill R. Nickel-Based Superalloys. Aerospace Materials and Material Technologies. – Springer. – 2016. - DOI:https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3_9

100. Niranjana Das Advances in nickel-based cast superalloys. - Trans Indian Inst Met. - 2010. – DOI:<https://doi.org/10.1007/s12666-010-0036-7>

101. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Взгляд на историю развития и современные исследования процесса направленной кристаллизации литейных жаропрочных сплавов с управляемым градиентом на фронте роста // Электрометаллургия. - 2018. - № 7. - С. 33-40.

102. Бакрадзе М.М., Аргинбаева Э.Г., Петрушин Н.В., Овсепян С.В. Аспекты развития литейных никелевых и интерметаллидных сплавов. Технология

изготовления деталей ГТД // Новости материаловедения. Наука и техника. - 2017. - № 5-6 (28). - С. 3-13.

103. Yu X. X., Wang C. Y., Zhang X. N., Yan P., Zhang Z. Synergistic effect of rhenium and ruthenium in nickel-based single-crystal superalloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. - V. 582. - P. 299-304

104. Delong S., Sugui T., Ning T., Lirong L., Baoshuai Zh. Influence of Re/Ru on concentration distribution in the γ/γ' phases of nickel-based single crystal superalloys // Materials & Design. - 2017. - V. 132. P. 198-207

105. Pyczak F., Neumeier S., Göken M. Temperature dependence of element partitioning in rhenium and ruthenium bearing nickel-base superalloys // Materials Science and Engineering. - 2010. - V. 527. - Is. 29-30. - P. 7939-7943

106. Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Летникова (Туренко) Е.Ю., Шестаков А.В. Интерметаллидные никелевые сплавы для авиационных газотурбинных двигателей // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. - 2017. - № 4 (96). - С. 107-114.

107. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Колядов Е.В. Структурные параметры и механические свойства интерметаллидного сплава на основе никеля, полученного методом направленной кристаллизации // Труды ВИАМ. - 2015. - № 12. - С. 3.

108. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Высокотемпературные интерметаллидные сплавы для деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии. - 2013. - № 3 (28). - С. 26-31.

109. Kazushige I., Yasuyuki K., Satoshi S., Takayuki T. Effect of transition metal addition on microstructure and hardening behavior of two-phase Ni_3Al - Ni_3V intermetallic alloys // Materialia. - 2019. – V. 5. - <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.11.022>

110. Frage N., Kalabukhov S., Wagner A., Zaretsky E. B. High temperature dynamic response of SPS-processed Ni_3Al // Intermetallics. - 2018. - V. 102. - P. 26-33

111. Шарова Н.А., Тихомирова Е.А., Барабаш А.Л., Живушкин А.А., Брауэр В.Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва. - 2009. - № 3-3 (19). - С. 249-255.

112. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. - 2012. - № 5. - С. 36-52.

113. Висик Е.М., Герасимов В.В., Петрушин Н.В., Колядов Е.В., Филонова Е.В. Технологическое опробование литья монокристаллических лопаток из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ20 пониженной плотности // Литейщик России. - 2018. - № 5. - С. 17-21.

114. Герасимов В.В. От монокристаллических неохлаждаемых лопаток к лопаткам турбин с проникающим (транспирационным) охлаждением, изготовленным по аддитивным технологиям (Обзор по технологии литья монокристаллических лопаток ГТД) // Труды ВИАМ. - 2016. - № 10 (46). - С. 1.

115. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Фесенко Т.В. Структура и свойства интерметаллидного сплава на основе алюминиды никеля, микролегированного редкоземельными металлами // Вопросы материаловедения. 2018. № 1 (93). С. 35-49.

116. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Горюнов А.В. Высокотемпературные структурные превращения и свойства монокристаллов интерметаллидного сплава ВКНА-25-ВИ при микролегировании редкоземельными элементами // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2014. - № 5 (707). - С. 7-10.

117. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г. Влияние термической обработки на структуру и жаропрочность ренийсодержащего интерметаллидного сплава на основе никеля // Авиационные материалы и технологии. - 2014. - № 2 (31). - С. 21-26.

118. Под общей редакцией Каблова Е.Н. Авиационные материалы. Справочник. Т. 2. Деформируемые жаропрочные стали и сплавы. Сплавы на основе тугоплавких металлов. - М.: ВИАМ, 2018. - 248 с.
119. Зубченко А.С. Марочник сталей и сплавов. – М.: Машиностроение, - 2003. - 784 с.
120. Сорокин В.Г. Стали и сплавы. Марочник. - М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, - 2001. - 608 с.
121. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. Справочник. - М.: Металлургия, - 1983. – 192 с.
122. Шлямнев А.П., Свистунова Т.В., Лапшина О.Б, Сорокина Н.А. и др. Коррозионные, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. Справочник. - М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, - 2000. - 232 с.
123. Петрунин И.Е., Маркова И.Ю, Гржимальский Л.Л., Губин А.И. Краткий справочник паяльщика. – М.: Машиностроение, - 1991. – 224 с.
124. Арзамасов Б.Н., Соловьева Т.В., Герасимов С.А., Мухин Г.Г. и др. Справочник по конструкционным материалам. - М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2005. - 640 с.
125. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. - 2011. - № S2. - С. 68-78.
126. Бабичева Е.А. Определение массовой доли вольфрама в сплавах на никелевой основе, содержащих ниобий, гравиметрическим методом // Аналитика и контроль. - 2004. - Т. 8. - № 4. - С. 339-341.
127. Amina A.S., Mohammeda T.Y., Mousab A.A. Spectrophotometric studies and applications for the determination of yttrium in pure and in nickel base alloys //

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2003. – V. 59, Iss. 11., P. 2577-2584

128. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Спектрофотометрическое определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих тантал // Труды ВИАМ. - 2014. - № 8. - С. 10.

129. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В. Определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих до 30% (по массе) молибдена // Труды ВИАМ. - 2015. - № 7. - С. 5.

130. Махмудов К.Т., Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Фотометрическое определение меди (II) в никелевых сплавах азопроизводными этилацетоацетата // Журнал аналитической химии. - 2008. - Т. 63. - № 5. - С. 479-482.

131. Алпысбаева Г.Ж., Антонова М.С. Химический анализ медно-никелевых сплавов // Академия педагогических идей Новация. Серия: Студенческий научный вестник. - 2017. - № 5. - С. 258-266.

132. Горский Е.В., Лившиц А.М., Маврин Н.Б., Марков В.Н., Палкин Ю.А. Опыт работы по сервисному обслуживанию эмиссионных спектрометров типа ПАПУАС-4 в условиях современного металлургического производства // Датчики и системы. - 2009. - № 9. - С. 68-70.

133. Колпаков А.А., Разова Н.А. Применение оптико-эмиссионного спектрометра ARL QUANTODESK (Thermo Scientific) для спектрального анализа сплавов на основе черных и цветных металлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. - Т. 74. - № 9. - С. 22-25.

134. Проценко О.М. Использование на современных оптико-эмиссионных спектрометрах стержневых стандартных образцов состава сплавов для спектрального анализа // Труды ВИАМ. - 2015. - № 1. - С. 9.

135. Машин Н.И., Леонтьева А.А., Туманова А.Н., Ершов А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni-Fe-Mn/Cr // Журнал прикладной спектроскопии. - 2010. - Т. 77. - № 5. - С. 768-773.

136. Мелконян М.В., Лаштабега О.О., Темердашев З.А., Лаштабега О.О. Рентгенофлуоресцентный анализ медных сплавов // Заводская лаборатория. - 1990. - Т. 56. - № 12. - С. 37-38.

137. Ломакина Г.Е., Карпов Ю.А., Вернидуб О.Д. Рентгенофлуоресцентный анализ монолитных проб ферротитана и ферромolibдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2007. - Т. 73. - № 9. - С. 18-21.

138. Степанова Т.В., Смагунова А.Н., Коржова Е.Н. Выбор порошканошителя аналитов для приготовления градуировочных образцов при рентгенофлуоресцентном анализе сварочных аэрозолей // Аналитика и контроль. - 2015. - Т. 19. - № 2. - С. 139-145.

139. Марьина Г.Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии: дис. ... канд. техн. наук. - М., 2012.

140. 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.

141. 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.

142. Машин Н.И., Беляева И.В., Машин А.И., Ершов А.В., Рудневский Н.К. Учет взаимного влияния элементов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе систем Ni-Co/Cr // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. - 2000. - № 1. - С. 177-182.

143. Mohammad Wasim, Sajjad Ahmad Comparison of two semi-absolute methods: K0-instrumental neutron activation analysis and fundamental parameter

method X-ray fluorescence spectrometry for Ni-based alloys // *Radiochimica Acta*. - V. 103. – Iss. 7. – P. 533–540

144. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах) Том I. - М.: Техносфера, 2003. – 416 с.

145. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. - 186 с.

146. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2010. - Т. 76. - № 11. - С. 20-26.

147. Барановская В.Б. Атомно-эмиссионный анализ вторичного сырья, содержащего благородные металлы: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2003

148. Перельгин А.С., Карпов Ю.А., Харьков Н.Е., Миловзоров Н.Г. Методика идентификации продуктов производства компании "Норильский Никель" и процедура ее международного признания (валидации) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. - Т. 74. - № 5. - С. 66-69.

149. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000 г. – 480 с.

150. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.

151. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.: Наука, 1966. – 328 с.

152. Карпов Ю.А., Гимельфарб Ф.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль металлургического производства. – М.: Металлургия, 1995. - 400 с.

153. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.

154. Еремин Е.Н., Филиппов Ю.О., Маталасова А.Е., Пономарев И.А., Гуржий А.С. Структура и состав карбидных фаз в литых сплавах на никелевой основе // В сборнике: Металлургия: технологии, управление, инновации, качество. Труды XVIII Всероссийской научно-практической конференции. - 2014. - С. 219-224.

155. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. - 2007. - Т. 11. - № 2-3. - С. 131-181.

156. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. - 432 с.

157. Романова Н.Б., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Титов В.И., Гундобин Н.В., Полева Т.Г., Симонова Н.И., Власова О.Я., Борзенко А.Г. Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2013. - Т. 79. - № 3. - С. 3-7.

158. Романова Н.Б., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Титов В.И., Гундобин Н.В. Определение низких содержаний Zr, Ce, La, Y в жаропрочных никелевых сплавах методом атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2011. - Т. 77. - № 7. - С. 5-9.

159. Xiao ying Y.E., Fan L.I. Determination of normal and impurity elements in Ni based superalloys by ICP-AES // Journal of Materials Engineering. – 2002. – V.12 - (http://www.en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-CLGC200212008.htm)

160. Yûetsu Danzaki Determination of silicon in high siliconnickel alloys by ICP-AES after dissolving in nitric-hydrofluoric acids // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1994. – V. 348. – Iss. 12. - P. 836–836

161. Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayam A.C. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES) // Talanta. – 2015. - V. 131. – P. 505-509

162. FENG Yan Qiu YANG Bing Wen Determination of Trace B in Nickel Base, Iron-Nickel Base High Temperature Alloy and Structure Steel // Chinese journal of spectroscopy laboratory. – 2000. – V.02 –
(http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-GPSS200002020.htm)

163. LI Fen, YE Jian-ping, ZHOU Xi-lin ICP-AES Determination of Trace Amount of Boron in High Temperature Alloy // Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis). – 2013. – V. 08
(http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-LHJH201308023.htm)

164. Якубенко Е.В. Совершенствование схем анализа материалов металлургического производства методами атомной спектроскопии: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2015

165. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2013. - Т. 79. - № 8. - С. 3-7.

166. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2007. - Т. 73. - № 1. - С. 4-11.

167. Тормышева Е.А. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферросплавов, магниевых огнеупоров и наплавочных порошков методом АЭС ИСП: дис. ... канд. техн. наук. – М.: 2011

168. Черникова И.И., Остроухова У.А., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2018. - Т. 84. - № 2. - С. 11-17.

169. Пупышев А.А., Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – Техносфера. - 2009. - 784 с.

170. Троеглазова А.В., Злобина Е.В., Кириллов А.Д., Кудрявцева Г.С., Карпов Ю.А. Совершенствование способов химической пробоподготовки при анализе ренийсодержащего сырья // Успехи в химии и химической технологии. - 2012. - Т. 26. - № 2 (131). - С. 21-24.

171. Вячеславов А.В., Мосичев В.И., Ивахнюк Г.К. Возможности микроволновой пробоподготовки для анализа металлокерамических твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2013. - № 19 (45). - С. 089-092.

172. Титов В.И., Гундобин Н.В., Котиков В.Н. Определение рутения в жаропрочных никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Журнал прикладной спектроскопии. - 2013. - Т. 80. - № 4. - С. 489-493.

173. Каблов Е.Н., Карпов Ю.А., Титов В.И., Карфидова К.Е., Кудрявцева Г.С., Гундобин Н.В. Определение рения и рутения в наноструктурированных жаропрочных никелевых сплавах для авиационно-космической техники // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2014. - Т. 80. - № 1. С. 6-12.

174. Todoli J.L., Mermet J.M. Fundamentals and Practical Aspects of Nonspectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma Atomic Spectrometry // Encyclopedia of Analytical Chemistry. - John Wiley & Sons, Ltd. - 2011. DOI: 10.1002/9780470027318.a9184

175. Jose Luis Todoli, Luis Gras, Vicente Hernandis and Juan Mora Elemental matrix effects in ICP-AES // J. Anal. At. Spectrom. – 2002 – V.17. – P. 142–169 DOI: 10.1039/b009570m

176. Томпсон М., Уолш Д.Н Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. - М.: Недра, 1988. - 288 с.

177. Q.-Y. Zhang, G.-J. Zheng Study on determination of tantalum in superalloys by ICP-AES // Metallurgical Analysis. – 2005 – V. 04 – (http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-YJFX200504006.htm)

178. Колмыков Р.П. Элементный анализ нанопорошков твердорастворной системы кобальт-никель методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Вестник Кемеровского государственного университета. - 2014. - № 3-3 (59). - С. 217-223.

179. Helmar Wiltse, Isaac B. Brenner, Karl Prattes, Günter Knapp Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES // J. Anal. At. Spectrom. – 2008. – V.23. – P. 1253-1262

180. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. - 2001. - Т. 5. - № 2. - С. 112-136.

181. Grotti M., Todoli J.L., Mermet J.M. Influence of the operating parameters and of the sample introduction system on time correlation of line intensities using an axially viewed CCD-based ICP-AES system // Spectrochimica Acta. - 2010. - Part B. №65. - P. 137-146.

182. Velitchkova N.S., Velichkov S.V., Karadjov M. G., Daskalova N. N. Optimization of the operating conditions in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Bulgarian Chemical Communications. - 2017. - V. 49. - Special Issue G. - P. 152-159.

183. Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А., Арак М.Н., Шихарева Н.П. Анализ катодной меди на спектрометрах серии ICAP 6000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2011. - Т. 77. - № 3. - С. 11-13.

184. Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И. Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. - 2016. - Т. 71. - № 2. - С. 185-190.

185. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Многофакторное планирование эксперимента при выборе оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного анализа с применением дугового двухструйного плазмотрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2011. - Т. 77. - № 3. - С. 66-70.

186. Доронина М.С. Многокомпонентный анализ возвратного металлосодержащего сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2014

187. Novaes C.G., Bezerra M.A., et.al. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) // Microchemical Journal. – 2016. - №128. P. 331-346.

188. Moore G.L. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. - Elsevier Science. 1989. - DOI <https://doi.org/10.1016/C2009-0-12073-1>

189. Майорова А.В., Печищева Н.В., Воронцова К.А., Щепеткин А.А. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Бутлеровские сообщения. - 2013. - Т. 35. - № 9. - С. 47-54.

190. Евдокимова О.В., Майорова А.В., Печищева Н.В., Карачевцев Ф.Н., Шуняев К.Ю. Теоретический выбор внутреннего стандарта при ИСП-АЭС определении легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов // Новости материаловедения. Наука и техника. - 2014. - № 2. - С. 5.

191. Печищева Н.В., Майорова А.В., Евдокимова О.В., Шуняев К.Ю., Титов В.И. Выбор внутреннего стандарта для ИСП-АЭС определения легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов с помощью термодинамического моделирования // Труды ВИАМ. - 2016. - № 12 (48). - С. 11.

192. Алексеев А.В., Якимович П.В. Определение меди, цинка, мышьяка и селена в сложнолегированных жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС // Новости материаловедения. Наука и техника. - 2016. - № 5 (23). - С. 3.

193. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. - С. 58.

194. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. - 2012. - № 5. - С. 393-398.

195. Шаевич А.Б. Стандартные образцы химического состава веществ и материалов в СССР и России: аспекты истории // Стандартные образцы. - 2012. - № 3. - С. 7-14.

196. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка и применение стандартных образцов перспективных сплавов авиационного назначения // Труды ВИАМ. - 2016. - № 10 (46). - С. 8.

197. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка стандартных образцов состава авиационных сплавов // Стандартные образцы. - 2013. - № 4. - С. 30-34.

198. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов // Мир измерений. - 2012. - № 8. - С. 31-35.

199. ЗАО ИСО «Каталог Государственных стандартных образцов». Ноябрь 2017. <http://icrm-ekb.ru/catalog/>

200. 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.

201. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Разработка стандартных образцов никелевых сплавов // В сборнике: Стандартные образцы в измерениях и технологиях материалы I-ой Международной научной конференции. - 2013. - С. 208-211.

202. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Разработка стандартных образцов металлических материалов // Фундаментальные научные основы современных комплексных методов исследований и испытаний материалов, а также элементов конструкций. Сборник материалов молодежной конференции. ФГУП «ВИАМ». - 2015. - С. 25.

203. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль - неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2017. - Т.83. - №1. - С. 5-12.

204. ГОСТ 24231-80 «Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа» – Дата введения 1980-07-01 с изм. 1, 2

205. ГОСТ 7565-81 «Чугун, сталь и сплавы. Методы отбора проб для определения химического состава» - Дата введения 1982-01-01 с изм. 1, 2

206. ГОСТ Р ИСО 14284-2009 «Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава» - Дата введения 2011-01-01

207. ГОСТ 13047.1-2014 «Никель. Кобальт. Общие требования к методам анализа» - Дата введения 2016-01-01

208. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2015. – (<http://www.vniiofi.ru/depart/d4/get196-2015.html>)

209. 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-я Международная научная конференция

"Стандартные образцы в измерениях и технологиях". Сборник трудов. - 2015. - С. 46.

210. Смагунова А.Н., Пашкова Г.В., Белых Л.И. Математическое планирование эксперимента в методических исследованиях аналитической химии: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», - 2017. - 120 с.

211. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1994. – 268 с.

212. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. - 47 с.

213. Карачевцев Ф.Н., Рассохина Л.И., Герасимов В.В., Висик Е.М. Получение стандартных образцов для экспресс-анализа жаропрочных никелевых сплавов // Металлургия машиностроения. - 2013. - № 6. - С. 18-19.

214. 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.

215. Ерошкин С.Г., Орлов Г.В. Исследование однородности материала стандартных образцов деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ. - 2015. - № 8. - С. 11-12.

216. Муравская Н.П., Иванов А.В., Ермакова Я.И., Зябликова И.Н. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений состава алюминиевых сплавов // Новости материаловедения. Наука и техника. - 2014. - № 6. - С. 5

217. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Орлов Г.В. Разработка и исследование метрологических характеристик экспресс-методики анализа жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ. - 2015. - №11. - С. 9-10.

218. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. Учебник для техникумов. - М.: Высшая школа, 1982. - 375 с.

219. Зайдель А.Н. Физика и техника спектрального анализа. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. - 324 с.
220. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. - М.: Химия, 1982. - 208 с.
221. Абрамов А.В., Пупышев А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. - 2017. - 96 с.
222. Морозова Г.И. Значение метода физико-химического фазового анализа в развитии авиационного металловедения и создании жаропрочных никелевых сплавов (к 125-летию со дня рождения Н.И. Блок) // Труды ВИАМ. - 2016. - №1 (37). - С. 50-55.
223. Титов В.И., Тарасенко Л.В., Уткина А.Н., Шалькевич А.Б. Фазовый анализ новой композиции высокопрочной конструкционной стали // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015. - Т. 81. - №2. - С. 35–39.
224. Голубцова Р.Б. Фазовый анализ никелевых сплавов. - М.: Наука, 1969. - 234 с.
225. ASTM E963–95 «Standard Practice for Electrolytic Extraction of Phases from Ni and Ni–Fe Base Superalloys Using a Hydrochloric-Methanol Electrolyte». - 2017. – (URL: <https://www.astm.org/Standards/E963.htm>)
226. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н. и др. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. - М.: Металлургия, 1970. - 476 с.
227. Lee H.-Y., Demura M., Xub Y. et al. Selective dissolution of the γ phase in a binary Ni(γ)/Ni₃Al(γ') two-phase alloy // Corrosion Science. - 2010. - V. 52. - P. 3820-3825.
228. Bellot C., Lamesle P. Quantitative measurement of gamma prime precipitates in two industrial nickel-based superalloys using extraction and high resolution SEM imaging // Journal of Alloys and Compounds. - 2013. - V. 570. - P. 100-103.

229. Roy G. Baggerly Electrolytic phase extraction: A useful technique to evaluate precipitates in nitinol // Powder Diffraction. - 2012. - V. 27. - №2. - P. 136-139.

230. Chylinska R., Garbiak M., Piekarski B. Electrolytic Phase Extraction in Stabilised Austenitic Cast Steel // Materials Science. - 2005. - V.11. - №4. - P. 348-351.

231. Li R.B., Yao M., Liu W.C., He X.C. Isolation and determination for δ , γ' , γ'' phases in Inconel 718 alloy // Scripta Materialia. - 2002. - V. 46. - P. 635-638.



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

(ФГУП «ВНИИОФИ»)

119361, г. Москва, ул. Озерная, 46

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 42/11- 01.00276-2008

«Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой» МИ 1.2.036-2011

устанавливает методику измерений массовых долей бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. (2011 г., 16 стр.).

Разработана сотрудниками ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками: *приложение 1 к свидетельству*



Директор

В.С. Иванов

27 октября 2011 г.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**



ВНИИМС

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ"**

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (495) 437 9419

Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.00225/205-76-11

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

**МАССОВОЙ ДОЛИ АЛЮМИНИЯ, КОБАЛЬТА, РЕНИЯ, РУТЕНИЯ, ТАНТАЛА И
ВОЛЬФРАМА В СПЛАВАХ И МАТЕРИАЛАХ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-
СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (количество страниц – 16), разработанная Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), адрес: 105005 Москва, ул. Радио, 17, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности.

Дата выдачи 27 октября 2011 года

Заместитель директора



В.Н. Яншин

• ФГУП ВНИИОФИ •

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

(ФГУП «ВНИИОФИ»)

119361, г. Москва, ул. Озерная, 46

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 41/11- 01.00276-2008

«Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой» МИ 1.2.038-2011

устанавливает методику измерений массовых долей хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. (2011 г., 15 стр.).

Разработана сотрудниками ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками: приложение 1 к свидетельству



[Handwritten signature]

В.С. Иванов

Октябрь 2011 г.



Федеральное агентство
по техническому регулированию
и метрологии



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

119361, Москва, ул. Озерная, 46; Телефон: 8(495) 437 56 33; факс: (495) 437 31 47

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики {метода} измерений

№ 06/04.09.14-01.00276-2014

«Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа. МИ 1.2.061-2014» устанавливает совокупность операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах методом оптико-эмиссионной спектроскопии. (2014 г., 13 стр.).

Разработана ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»). Российская федерация 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками: *смотри в обязательном приложении.*

Директор



В.Н. Крутиков

14 СЕНТЯБРЯ 2014 г.

ОА № XIV 002013



**Федеральное агентство
по техническому регулированию
и метрологии**



**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

119361, Москва, ул. Оверная, 46; Телефон: 8 (495) 437 56 33; факс: (495) 437 31 47

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 06/20.05.15-01.00276-2014

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

устанавливает совокупность операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа. (2015 г., 18 стр.).

Разработана ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»). Российская федерация 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17., аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками: *смотри в обязательном приложении на оборотной стороне.*



Директор

В.Н. Крутиков

20 мая 2015 г.

ОА № XIV 002046

Приложение Б

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)
105005, г. Москва, ул. Радио, д.17**

лист № 1
всего листов 4

ПАСПОРТ утвержденного типа стандартного образца СО 9928 - 2011

Партия №1

Наименование стандартного образца

Утвержденного типа стандартные образцы состава литейного жаропрочного рений-рутений содержащего сплава на никелевой основе ВЖМ4-ВИ (комплект).

Назначение

Комплект стандартных образцов предназначен для градуировки спектрального оборудования при проведении анализа сплавов типа ВЖМ4-ВИ оптико-эмиссионным и рентгено-флюоресцентным методами.

Метрологические характеристики

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента, в процентах:

Индекс СО	Элементы					
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co
ВЖМ4-ВИ-1	5,73	1,34	5,13	4,46	4,11	6,60
ВЖМ4-ВИ-2	6,84	1,87	3,38	3,83	5,39	4,19
ВЖМ4-ВИ-3	5,96	2,49	3,99	3,65	4,65	5,88
ВЖМ4-ВИ-4	6,13	4,30	2,51	4,57	2,88	7,20
ВЖМ4-ВИ-5	4,89	3,45	4,40	3,14	6,59	4,93

Индекс СО	Элементы					
	Re	Ru	Fe	Mn	Si	P
ВЖМ4-ВИ-1	4,73	3,29	0,355	0,2818	(0,2016)	(0,0149)
ВЖМ4-ВИ-2	5,86	6,03	0,574	0,0067	(0,0057)	(0,001)
ВЖМ4-ВИ-3	5,76	4,05	(0,007)	(0,0003)	(0,0090)	(0,0006)
ВЖМ4-ВИ-4	7,70	2,77	0,113	0,0184	(0,0116)	(0,042)
ВЖМ4-ВИ-5	5,15	3,47	0,066	0,1136	(0,2690)	(0,0004)

Значения в скобках - справочные.

Абсолютная погрешность аттестованных значений СО (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элементы					
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co
ВЖМ4-ВИ-1	0,02	0,03	0,02	0,07	0,03	0,03
ВЖМ4-ВИ-2	0,13	0,03	0,01	0,07	0,12	0,03
ВЖМ4-ВИ-3	0,08	0,03	0,01	0,08	0,08	0,03
ВЖМ4-ВИ-4	0,08	0,02	0,01	0,08	0,08	0,05
ВЖМ4-ВИ-5	0,08	0,02	0,01	0,08	0,13	0,05

Индекс СО	Элементы					
	Re	Ru	Fe	Mn	Si	P
ВЖМ4-ВИ-1	0,15	0,05	0,020	0,0020		
ВЖМ4-ВИ-2	0,15	0,05	0,030	0,0020		
ВЖМ4-ВИ-3	0,19	0,05				
ВЖМ4-ВИ-4	0,19	0,03	0,056	0,0060		
ВЖМ4-ВИ-5	0,15	0,02	0,048	0,0080		

Срок годности экземпляра
10 лет.

Описание стандартного образца

Комплект СО состоит из пяти монолитных образцов состава литейного жаропрочного рений-рутений содержащего сплава на никелевой основе ВЖМ4-ВИ, упакованных в картонную коробку с этикеткой.

Каждый образец представляет собой цилиндр диаметром 40 мм, длиной 35 мм.

Стандартные образцы маркированы следующим образом:

первая строка: номер партии – номер комплекта;

вторая строка: индекс СО.

Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик стандартного образца

Метрологические характеристики устанавливались методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Утверждение о прослеживаемости

Способ установления прослеживаемости аттестованного значения СО - с применением государственных стандартных образцов, имеющих установленную прослеживаемость и входящих в рабочий эталон потока атомно-эмиссионного излучения, энергетической освещенности, оптической плотности (атомной абсорбции и массовой концентрации) компонентов в жидких и твердых средах на длинах волн от 0,19 мкм до 0,80 мкм - ВЭТ 162-1-2002.

Дополнительные сведения

Система менеджмента качества изготовителя: Стандарт предприятия.
Система качества «Разработка стандартных образцов состава сплавов для спектральных методов анализа» СТП 1-595-21-352-2001.

Инструкция по применению

Инструкция по применению комплекта Государственных стандартных образцов состава литейного жаропрочного рений-рутений содержащего сплава на никелевой основе ВЖМ4-ВИ для проведения оптико-эмиссионного спектрального и рентгено-флуоресцентного анализов.

Условия хранения и транспортирования

Комплект ГСО состава литейного жаропрочного рений-рутений содержащего сплава на никелевой основе ВЖМ4-ВИ хранится в сухом отапливаемом помещении. ГСО не следует подвергать воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ. Комплект ГСО допускается транспортировать любыми видами транспорта.

Требования безопасности

Специальных требований к обеспечению безопасности при использовании ГСО состава литейного жаропрочного рений-рутений содержащего сплава на никелевой основе ВЖМ4-ВИ не предъявляется.

Комплект поставки

Комплект из 5 стандартных образцов, паспорт.

Дата выпуска (последняя дата повторного определения метрологических характеристик) экземпляра (партии)
июль 2011 г.

Выпущен в соответствии со свидетельством об утверждении типа
стандартных образцов № 2216

Ответственный за выпуск СО



А.Ф.Летов

Начальник Испытательного центра
ФГУП «ВИАМ»




М.Р.Орлов

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)
105005, г. Москва, ул. Радио, д.17**

лист № 1
всего листов 4

ПАСПОРТ
утвержденного типа стандартного образца
ГСО 10124-2012



Партия №1

Наименование стандартного образца: Утвержденного типа стандартные образцы состава сплава ВЖМ5У (комплект).

Назначение: стандартные образцы предназначены для аттестации методик (методов) измерений химического состава сплавов типа ВЖМ5У, калибровки средств измерений, контроля точности измерений химического состава сплавов типа ВЖМ5У.

Метрологические характеристики

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента, в процентах:

Индекс СО	Элементы							
	Al	Cr	Co	W	Mo	Ti	Ta	Re
ВЖМ5У-1	5,15	5,36	7,52	7,11	2,57	0,412	7,07	3,34
ВЖМ5У-2	5,43	4,90	7,93	5,87	2,14	0,665	5,95	3,55
ВЖМ5У-3	5,79	4,42	9,06	5,62	2,13	0,97	6,07	4,08
ВЖМ5У-4	6,39	4,01	9,60	4,81	1,69	1,15	5,24	4,41
ВЖМ5У-5	7,15	3,58	10,92	4,57	1,50	1,18	5,08	4,99

Индекс СО	Элементы								
	La	Ce	Y	B	Nb	Si	Fe	Mn	P
ВЖМ5У-1	0,00013	0,00047	0,00025	0,00100	0,019	0,051	0,36	0,043	0,0040
ВЖМ5У-2	0,97	0,083	0,062	0,0030	0,26	0,152	0,90	0,457	0,062
ВЖМ5У-3	0,036	0,0088	0,0093	0,00170	0,11	0,086	0,128	0,042	0,0044
ВЖМ5У-4	0,056	0,0081	0,0097	0,0047	0,027	0,378	0,229	0,115	0,0337
ВЖМ5У-5	0,0007	0,00034	0,00052	0,00008	0,039	0,269	0,052	0,0024	0,0037

Абсолютная погрешность аттестованных значений СО (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элементы							
	Al	Cr	Co	W	Mo	Ti	Ta	Re
ВЖМ5У-1	0,17	0,09	0,10	0,09	0,03	0,009	0,10	0,05
ВЖМ5У-2	0,16	0,11	0,11	0,07	0,03	0,013	0,08	0,05
ВЖМ5У-3	0,16	0,09	0,12	0,07	0,03	0,02	0,08	0,06
ВЖМ5У-4	0,25	0,11	0,12	0,06	0,02	0,03	0,07	0,06
ВЖМ5У-5	0,15	0,07	0,13	0,06	0,02	0,02	0,07	0,06

Индекс СО	Элементы								
	La	Ce	Y	B	Nb	Si	Fe	Mn	P
ВЖМ5У-1	0,00003	0,00002	0,00003	0,00006	0,001	0,001	0,03	0,001	0,0021
ВЖМ5У-2	0,05	0,003	0,005	0,0001	0,02	0,016	0,04	0,025	0,004
ВЖМ5У-3	0,002	0,0009	0,0014	0,00007	0,02	0,003	0,008	0,004	0,0003
ВЖМ5У-4	0,002	0,0004	0,0016	0,0002	0,001	0,013	0,019	0,009	0,0029
ВЖМ5У-5	0,0001	0,00002	0,00013	0,00001	0,009	0,001	0,005	0,0001	0,0003

Срок годности комплекта: 30 лет (при условии соблюдения условий хранения и применения), периодичность контроля стабильности значений аттестованных характеристик: 10 лет.

Описание стандартного образца: материал стандартного образца приготовлен из сплава марки ВЖМ5Ув виде цилиндров диаметром 40 мм, высотой 30 мм с двумя рабочими плоскостями.

Стандартные образцы маркированы следующим образом:

- первая строка: номер партии – номер комплекта;
- вторая строка: индекс СО.

Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик стандартного образца:

Метрологические характеристики устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой по аттестованным методикам измерений:

МИ 1.2.036-2011 «Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформируемых

жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой»;

МИ 1.2.037-2011 «Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой»;

МИ 1.2.038-2011 «Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформируемых жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой».

Утверждение о прослеживаемости: Способ установления прослеживаемости аттестованного значения СО - с применением государственных стандартных образцов, имеющих установленную прослеживаемость и входящих в Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2011.

Дополнительные сведения: В стандартном образце ВЖМ5У-1 ориентировочное значение массовой доли меди составляет 0,0010 %, цинка – 0,0005 %, селена – 0,0024 %, кадмия – 0,0042 %, олова – 0,0012 %, висмута – 0,000011 %; в ВЖМ5У-2 меди – 0,0018 %, олова – 0,0036 %, теллура – 0,0261 %, висмута – 0,000011 %; в ВЖМ5У-3 теллура – 0,0101 %; в ВЖМ5У-4 олова – 0,0005 %, теллура – 0,0045 %; в ВЖМ5У-5 цинка – 0,0010 %, селена – 0,0012 %, кадмия – 0,0027 %, олова – 0,00008 %, висмута – 0,000007 %, теллура – 0,00001 %. Система менеджмента качества изготовителя: Стандарт предприятия. Система качества «Разработка стандартных образцов состава сплавов для спектральных методов анализа» СТП 1-595-21-352-2001.

Инструкция по применению: Порядок применения СО описан в ПИ 1.2.417-89 «Количественный спектральный анализ никелевых сплавов с фотоэлектрической и фотографической регистрацией спектра», МИ 1.2.027-2011 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов в жаростойких сплавах рентгено-флюоресцентным методом»

Условия хранения и транспортирования: Комплект СО хранится в сухом отапливаемом помещении. СО не следует подвергать воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ. Комплект СО допускается транспортировать любыми видами транспорта при температуре от минус 50 °С до плюс 50 °С.

Требования безопасности: Работающие с СО должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты от воздействия химических факторов в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.011-89 «Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация».

Комплект поставки: Комплект СО состоит из пяти стандартных образцов упакованных в коробку с этикеткой. К комплекту прилагается паспорт, инструкция.

Дата выпуска (последняя дата повторного определения метрологических характеристик) экземпляра (партии)

Июнь 2012г.

Выпущен в соответствии со свидетельством об утверждении типа стандартных образцов № 2775

Ответственный за выпуск СО

А.Ф.Летов

И.о. начальника Испытательного центра
ФГУП «ВИАМ»

А.Н. Луценко

М.П.



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)
105005, г. Москва, ул. Радио, д.17**

лист № 1
всего листов 4

ПАСПОРТ
утвержденного типа стандартного образца
ГСО 10624-2015



Партия №1

Наименование стандартного образца: Утвержденного типа стандартные образцы состава жаропрочного никелевого сплава ВЖМ7 (комплект).

Назначение: стандартные образцы предназначены для аттестации методик (методов) измерений химического состава жаропрочного никелевого сплава типа ВЖМ7, калибровки средств измерений, контроля точности измерений химического состава жаропрочного никелевого сплава типа ВЖМ7.

Метрологические характеристики

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента, в процентах:

Индекс СО	Элемент							
	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Re	Ti
ВЖМ7-1	4,89	4,69	7,98	2,59	2,69	3,03	3,29	1,50
ВЖМ7-2	6,70	3,95	5,86	2,98	3,37	4,20	3,86	0,87
ВЖМ7-3	6,17	5,44	6,59	2,02	3,99	3,60	2,62	1,30
ВЖМ7-4	7,18	6,07	4,99	1,54	4,65	4,92	1,99	0,54
ВЖМ7-5	5,58	6,71	7,23	1,00	5,22	2,40	1,29	1,90

Индекс СО	Элемент						
	Si	Mn	Fe	P	B	Ce	La
ВЖМ7-1	0,101	0,060	0,686	0,0127	0,0126	0,042	0,066
ВЖМ7-2	0,0229	0,0192	0,173	0,0039	0,0030	0,129	0,031
ВЖМ7-3	0,013	0,0021	0,019	0,0007	0,00033	0,0033	0,026
ВЖМ7-4	0,245	0,0082	0,383	0,029	0,0220	0,0107	0,0069
ВЖМ7-5	0,060	0,198	0,040	0,0065	0,0065	0,094	0,109

Абсолютная погрешность аттестованных значений СО (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элемент							
	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Re	Ti
ВЖМ7-1	0,14	0,12	0,19	0,11	0,12	0,16	0,17	0,08
ВЖМ7-2	0,17	0,09	0,10	0,11	0,07	0,14	0,20	0,04
ВЖМ7-3	0,18	0,16	0,26	0,09	0,15	0,11	0,09	0,06
ВЖМ7-4	0,22	0,11	0,11	0,06	0,14	0,23	0,08	0,03
ВЖМ7-5	0,22	0,19	0,24	0,05	0,12	0,09	0,05	0,14

Индекс СО	Элемент						
	Si	Mn	Fe	P	B	Ce	La
ВЖМ7-1	0,008	0,002	0,029	0,0012	0,0008	0,005	0,008
ВЖМ7-2	0,0026	0,0009	0,010	0,0003	0,0003	0,007	0,002
ВЖМ7-3	0,003	0,0003	0,002	0,0001	0,00003	0,0008	0,002
ВЖМ7-4	0,018	0,0011	0,016	0,004	0,0013	0,0008	0,0004
ВЖМ7-5	0,005	0,009	0,003	0,0004	0,0006	0,006	0,011

Срок годности комплекта: 30 лет.

Описание стандартного образца: материал стандартного образца приготовлен из жаропрочного никелевого сплава типа ВЖМ7 в виде цилиндров диаметром 40 мм, высотой 20 мм с одной рабочей плоскостью.

Стандартные образцы маркированы следующим образом:

первая строка: номер партии – номер комплекта;

вторая строка: индекс СО.

Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик стандартного образца:

Метрологические характеристики устанавливались методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии по аттестованным методикам измерений:

МИ 1.2.036-2011 Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

МИ 1.2.037-2011 Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

МИ 1.2.038-2011 Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

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

ГОСТ 6689.5-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа.

ГОСТ 6689.6-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения марганца.

ГОСТ 6689.8-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения алюминия.

ГОСТ 6689.9-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения кобальта.

ГОСТ 6689.14-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения хрома.

Утверждение о прослеживаемости: Способ установления прослеживаемости аттестованного значения СО – с применением государственных стандартных образцов, имеющих установленную прослеживаемость и входящих в Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2011.

Дополнительные сведения: Система менеджмента качества изготовителя: СТП 1-595-21-352-2001 Система качества. Разработка стандартных образцов состава сплавов для спектральных методов анализа.

Инструкция по применению: Порядок применения ГСО описан в МИ 1.2.061-2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа», МИ 1.2.071-2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа».

Условия хранения и транспортирования: Комплект СО хранится в сухом отапливаемом помещении. СО не следует подвергать воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ. Комплект СО допускается транспортировать любыми видами транспорта при температуре от минус 50 °С до плюс 50 °С.

Требования безопасности: Работающие с СО должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты от воздействия химических факторов в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.011-89 «Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация».

Комплект поставки: Комплект СО состоит из пяти экземпляров стандартных образцов, упакованных в коробку с этикеткой. К комплекту прилагается паспорт, инструкция.

Дата выпуска (последняя дата повторного определения метрологических характеристик) экземпляра (партии)

Март 2015 г.

Свидетельство об утверждении типа № 4544
сроком действия до 13.08.2020 г.

Ответственный за выпуск СО

Начальник Испытательного центра
ФГУП «ВИАМ»


А.Ф. Летов


А.Н. Луценко



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)
105005, г. Москва, ул. Радио, д.17**

лист № 1
всего листов 4

ПАСПОРТ
утвержденного типа стандартного образца
ГСО 10625-2015



Партия №1

Наименование стандартного образца: Утвержденного типа стандартные образцы состава высокожаропрочного никелевого сплава ВЖМ8 (комплект).

Назначение: стандартные образцы предназначены для аттестации методик (методов) измерений химического состава высокожаропрочного никелевого сплава типа ВЖМ8, калибровки средств измерений, контроля точности измерений химического состава высокожаропрочного никелевого сплава типа ВЖМ8.

Метрологические характеристики

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента, в процентах:

Индекс СО	Элемент							
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru
ВЖМ8-1	4,75	2,30	4,59	5,04	4,31	7,07	7,29	4,97
ВЖМ8-2	6,04	1,49	2,97	5,59	5,03	3,97	7,48	6,53
ВЖМ8-3	5,55	2,86	3,41	4,35	5,74	5,63	6,69	5,99
ВЖМ8-4	6,81	3,72	2,36	3,69	6,41	4,78	5,76	6,92
ВЖМ8-5	5,25	4,40	3,99	3,12	7,19	6,26	6,14	3,64

Индекс СО	Элемент				
	Si	Mn	Fe	P	B
ВЖМ8-1	0,095	0,0177	0,641	0,0104	0,0099
ВЖМ8-2	0,0227	0,0491	0,123	0,0021	0,0032
ВЖМ8-3	0,0126	0,0011	0,012	0,00010	0,0018
ВЖМ8-4	0,214	0,0103	0,381	0,0199	0,0204
ВЖМ8-5	0,026	0,138	0,112	0,00020	0,0055

Абсолютная погрешность аттестованных значений СО (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элемент							
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru
ВЖМ8-1	0,22	0,05	0,11	0,16	0,11	0,17	0,19	0,21
ВЖМ8-2	0,19	0,05	0,09	0,23	0,11	0,11	0,18	0,16
ВЖМ8-3	0,19	0,12	0,08	0,20	0,14	0,12	0,21	0,24
ВЖМ8-4	0,17	0,17	0,08	0,11	0,09	0,09	0,13	0,14
ВЖМ8-5	0,13	0,10	0,16	0,11	0,15	0,13	0,16	0,08

Индекс СО	Элемент				
	Si	Mn	Fe	P	B
ВЖМ8-1	0,009	0,0009	0,015	0,0005	0,0017
ВЖМ8-2	0,0016	0,0012	0,011	0,0002	0,0006
ВЖМ8-3	0,0009	0,0001	0,002	0,00001	0,0003
ВЖМ8-4	0,011	0,0006	0,014	0,0008	0,0021
ВЖМ8-5	0,002	0,004	0,007	0,00001	0,0008

Срок годности комплекта: 30 лет

Описание стандартного образца: материал стандартного образца приготовлен из высокожаропрочного никелевого сплава типа ВЖМ8 в виде цилиндров диаметром 40 мм, высотой 20 мм с одной рабочей плоскостью.

Стандартные образцы маркированы следующим образом:

первая строка: номер партии – номер комплекта;

вторая строка: индекс СО.

Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик стандартного образца:

Метрологические характеристики устанавливались методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии по аттестованным методикам измерений:

МИ 1.2.036-2011 Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

МИ 1.2.037-2011 Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

МИ 1.2.038-2011 Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

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

ГОСТ 6689.5-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа.

ГОСТ 6689.6-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения марганца.

ГОСТ 6689.8-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения алюминия.

ГОСТ 6689.9-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения кобальта.

ГОСТ 6689.14-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения хрома.

Утверждение о прослеживаемости: Способ установления прослеживаемости аттестованного значения СО – с применением государственных стандартных образцов, имеющих установленную прослеживаемость и входящих в Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2011.

Дополнительные сведения: Система менеджмента качества изготовителя: СТБ 1-595-21-352-2001 Система качества. Разработка стандартных образцов состава сплавов для спектральных методов анализа.

Инструкция по применению: Порядок применения ГСО описан в МИ 1.2.061-2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа», МИ 1.2.071-2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа».

Условия хранения и транспортирования: Комплект СО хранится в сухом отапливаемом помещении. СО не следует подвергать воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ. Комплект СО допускается транспортировать любыми видами транспорта при температуре от минус 50 °С до плюс 50 °С.

А.Ф. Летов

А.Н. Луценко

М.П.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)
105005, г. Москва, ул. Радио, д.17**

лист № 1
всего листов 4



ПАСПОРТ
утвержденного типа стандартного образца
ГСО 9930-2011

Партия №1

Наименование стандартного образца
Утвержденного типа стандартные образцы состава жаропрочного
интерметаллидного сплава ВКНА-1В (комплект).

Назначение

Комплект стандартных образцов предназначен для градуировки
спектрального оборудования при проведении анализа сплавов типа ВКНА-1В
оптико-эмиссионным и рентгено-флюоресцентным методами.

Метрологические характеристики

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента, в процентах:

Индекс СО	Элементы					
	Al	Cr	W	Mo	Ti	Zr
ВКНА-1В-1	6,97	4,67	4,91	4,20	0,508	0,0155
ВКНА-1В-2	9,08	3,92	2,71	4,88	1,478	0,0721
ВКНА-1В-3	8,13	5,54	3,22	3,58	1,180	0,0445
ВКНА-1В-4	9,82	6,11	2,00	2,79	0,793	0,1810
ВКНА-1В-5	7,93	6,92	3,88	2,09	2,048	(0,0002)

Индекс СО	Элементы						
	P	Fe	Sn	Si	Co	Hf	La
ВКНА-1В-1	0,0100	0,6158	0,0179	0,5633	0,630	0,0586	0,0169
ВКНА-1В-2	0,0019	0,0583	0,0660	0,0492	0,134	0,0054	0,0018
ВКНА-1В-3	0,0104	0,1340	0,0441	0,1776	0,226	0,0481	0,0138
ВКНА-1В-4	0,0269	0,3765	0,1536	0,3240	0,502	0,0343	0,1223
ВКНА-1В-5	0,0021	(0,0037)	0,0164	0,0064	0,137		(0,0012)

Абсолютная погрешность аттестованных значений ГСО (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элементы					
	Al	Cr	W	Mo	Ti	Zr
ВКНА-1В-1	0,10	0,03	0,06	0,05	0,017	0,0024
ВКНА-1В-2	0,19	0,03	0,03	0,05	0,024	0,0030
ВКНА-1В-3	0,29	0,03	0,08	0,04	0,043	0,0038
ВКНА-1В-4	0,18	0,08	0,03	0,06	0,002	0,0016
ВКНА-1В-5	0,17	0,06	0,12	0,08	0,064	

Индекс СО	Элементы						
	P	Fe	Sn	Si	Co	Hf	La
ВКНА-1В-1	0,0006	0,0066	0,0010	0,0048	0,002	0,0026	0,0088
ВКНА-1В-2	0,0002	0,0012	0,0010	0,0008	0,002	0,0026	0,0004
ВКНА-1В-3	0,0008	0,0012	0,0020	0,0056	0,002	0,0006	0,0004
ВКНА-1В-4	0,0008	0,0062	0,0020	0,0026	0,003	0,0010	0,0316
ВКНА-1В-5	0,0008		0,0008	0,0026	0,002		

Срок годности экземпляра
10 лет.

Описание стандартного образца

Комплект ГСО состоит из пяти монолитных образцов состава жаропрочного интерметаллидного сплава ВКНА-1В, упакованных в картонную коробку с этикеткой.

Каждый образец представляет собой цилиндр диаметром 40 мм, длиной 35 мм.

Стандартные образцы маркированы следующим образом:

первая строка: номер партии – номер комплекта;

вторая строка: индекс ГСО.

Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик стандартного образца

Метрологические характеристики устанавливались методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Утверждение о прослеживаемости

Способ установления прослеживаемости аттестованного значения СО - с применением государственных стандартных образцов, имеющих установленную прослеживаемость и входящих в рабочий эталон потока атомно-эмиссионного излучения, энергетической освещенности, оптической плотности (атомной абсорбции и массовой концентрации) компонентов в жидких и твердых средах на длинах волн от 0,19 мкм до 0,80 мкм - ВЭТ 162-1-2002.

Дополнительные сведения

Система менеджмента качества изготовителя: Стандарт предприятия.
Система качества «Разработка стандартных образцов состава сплавов для спектральных методов анализа» СТП 1-595-21-352-2001.

Инструкция по применению

Инструкция по применению комплекта Государственных стандартных образцов состава жаропрочного интерметаллидного сплава ВКНА-1В для проведения оптико-эмиссионного спектрального и рентгено-флуоресцентного анализов.

Условия хранения и транспортирования

Комплект ГСО состава жаропрочного интерметаллидного сплава ВКНА-1В хранится в сухом отапливаемом помещении. ГСО не следует подвергать воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ. Комплект ГСО допускается транспортировать любыми видами транспорта.

Требования безопасности

Специальных требований к обеспечению безопасности при использовании ГСО состава жаропрочного интерметаллидного сплава ВКНА-1В не предъявляется.

Комплект поставки

Комплект из 5 стандартных образцов, паспорт.

Дата выпуска (последняя дата повторного определения метрологических характеристик) экземпляра (партии)
июль 2011 г.

Выпущен в соответствии со свидетельством об утверждении типа
стандартных образцов № 2218

Ответственный за выпуск СО



А.Ф.Летов

Начальник Испытательного центра
ФГУП «ВИАМ»



М.Р.Орлов

М.П.



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)**



ПАСПОРТ
ГСО 9573-2010
Партия №1

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГСО

НАИМЕНОВАНИЕ ГСО: Стандартные образцы состава жаропрочного интерметаллидного никелевого сплава типа ВКНА-25 (комплект).

ВЫПУСКАЕТСЯ в соответствии со свидетельством № 1497
об утверждении типа ГСО.

НАЗНАЧЕНИЕ ГСО: Комплект стандартных образцов предназначен для градуировки спектральных аналитических приборов и контроля правильности результатов анализа жаропрочных интерметаллидных никелевых сплавов типа ВКНА-25

РАЗРАБОТЧИК И ИЗГОТОВИТЕЛЬ: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента, в процентах

Индексы СО в составе комп- лекта	Элементы								
	Al	Cr	Co	W	Mo	Ti	Re	Fe	Si
553	8,91	6,00	3,92	3,71	3,92	0,59	1,53	0,210	0,295
555	8,98	5,99	2,98	3,82	2,95	0,78	2,01	0,117	0,570
556	7,52	4,03	6,05	2,10	7,03	0,21	0,78	0,550	0,150
558	8,04	4,39	5,17	2,56	5,96	0,30	0,98	0,440	0,160
559	8,33	4,95	4,45	2,97	4,87	0,39	1,26	0,293	0,225

Абсолютная погрешность аттестованных значений СО, %, при доверительной вероятности 0,95

Индексы СО в составе комп- лекта	Элементы								
	Al	Cr	Co	W	Mo	Ti	Re	Fe	Si
553	0,14	0,09	0,06	0,09	0,05	0,04	0,05	0,040	0,005
555	0,05	0,05	0,07	0,08	0,06	0,03	0,05	0,013	0,040
556	0,03	0,07	0,02	0,03	0,08	0,03	0,05	0,030	0,020
558	0,07	0,08	0,05	0,08	0,07	0,02	0,06	0,050	0,009
559	0,05	0,09	0,05	0,05	0,04	0,03	0,06	0,013	0,014

Срок годности комплекта ГСО или периодичность контроля: 10 лет

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ: Комплект ГСО состоит из пяти монолитных стандартных образцов состава жаропрочного интерметаллидного никелевого сплава типа ВКНА-25. Каждый образец представляет собой цилиндр диаметром 40 мм, длиной 37 мм.

Стандартные образцы маркированы следующим образом:

Первая строка: номер партии – номер комплекта;

Вторая строка: наименование ГСО;

Третья строка: индекс образца в комплекте.

4. ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ:

Приложение к паспорту - инструкция по применению комплекта стандартных образцов состава жаропрочного интерметаллидного никелевого сплава типа ВКНА-25.

5. КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ: Комплект из 5 стандартных образцов, паспорт.

6. УПАКОВКА: Комплект ГСО упакован в коробку из полимерных материалов или картона.

7. СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ:

Дата выпуска ГСО: 2010 год.

Контролер



А.Ф. Летов

8. УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ И ХРАНЕНИЯ: ГСО жаропрочного интерметаллидного никелевого сплава типа ВКНА-25 хранят в лабораторном помещении. Условия транспортировки не оговариваются.

9. ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА: Разработчик гарантирует стабильность метрологических характеристик ГСО при соблюдении условий хранения и применения.

Начальник испытательного центра
ФГУП «ВИАМ»



М.Р.Орлов

Приложение В

УТВЕРЖДАЮ

Начальник
Испытательного центра
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

/Славин А.В./

« » 20 г.

АКТ

о внедрении методик количественного химического анализа и стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов

Настоящий акт составлен о том, что в практику работы лаборатории № 621 «Спектральных, химико-аналитических исследований и эталонных образцов» Испытательного центра ФГУП «ВИАМ» для количественного анализа химического состава жаропрочных никелевых сплавов были внедрены следующие стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов категории ГСО: ВКНА-25 №9573-2010, ВЖМ4-ВИ №9928-2011, ВКНА-1В №9930-2011, ВЖМ5У №10124-2012, ВЖМ7-ВИ №10624-2015, ВЖМ8-ВИ №10626-2015 и следующие методики определения химического состава жаропрочных никелевых сплавов:

1. МИ 1.2.036-2011 «Методика измерений массовой доли бора, кремния, церия, иттрия, железа, меди, марганца и фосфора в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой»;
2. МИ 1.2.037-2011 «Методика измерений массовой доли алюминия, кобальта, рения, рутения, тантала и вольфрама в сплавах и материалах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой»;
3. МИ 1.2.038-2011 «Методика измерений массовой доли хрома, молибдена, титана, ниобия и лантана в наноструктурированных деформированных жаропрочных никелевых сплавах методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой»;
4. МИ 1.2.061-2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа»;
5. МИ 1.2.071-2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа».

Начальник лаборатории №621

Летов А.Ф.