



**Politechnika
Śląska**

PRACA DOKTORSKA

**Opracowanie i wytworzenie certyfikowanych materiałów
odniesienia proszków stali i stopów niklu na potrzeby
kontroli jakości procesu produkcji z zastosowaniem
technologii przyrostowych**

PIOTR KNAPIK

Promotor: prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka, Politechnika Gdańska

Praca doktorska została zrealizowana w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy w Łukasiewicz – Górnośląskim Instytucie Technologicznym, pod opieką dr. inż. Michała Kubeckiego

Podziękowania

*Dziękuję **prof. dr hab. inż. Piotrowi Konieczce** za wsparcie merytoryczne, inspirujące wskazówki i cierpliwość, które umożliwiły mi realizację tej rozprawy. Jego zaangażowanie i otwartość na dyskusję stanowiły dla mnie cenne źródło motywacji i pozwoliły nadać badaniom właściwy kierunek.*

*Pragnę podziękować **dr. inż. Michałowi Kubeckiemu** za nadzór nad realizacją części wdrożeniowej oraz za konstruktywne uwagi i wsparcie w trakcie pracy. Jego doświadczenie i praktyczne podejście do problemów badawczych wniosły istotny wkład w ostateczny kształt niniejszej rozprawy.*

*Szczególą wdzięczność kieruję do **mgr inż. Aleksandry Latacz** za aktywny udział w badaniach, wspólne publikacje oraz liczne dyskusje, które znacząco poszerzały perspektywę prowadzonych prac. Jej rzetelność, konsekwencja i otwartość na wymianę wiedzy wniosły istotny wkład w rozwój tej rozprawy.*

*Serdecznie dziękuję **moim koleżankom i kolegom** z Grupy Badawczej: Chemia Analityczna, Łukasiewicz – Górnośląskiego Instytutu Technologicznego za współpracę, wymianę doświadczeń oraz wsparcie w codziennej pracy badawczej. Ich zaangażowanie i profesjonalizm tworzyły środowisko, w którym realizacja tego doktoratu była możliwa i rozwijająca.*

*Najgłębszą wdzięczność składam mojej **rodzinie** za wyrozumiałość, cierpliwość i nieustanne wsparcie. To dzięki ich obecności, motywacji i zrozumieniu mogłem podjąć i zakończyć tę drogę, łącząc wymagania pracy zawodowej i naukowej z życiem osobistym.*

Spis treści

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	8
1.1. Wprowadzenie	8
1.2. Rozwój technologii przyrostowych	8
1.3. Techniki wytwarzania przyrostowego wykorzystujące materiały metaliczne	10
1.4. Stale nierdzewne i stopy niklu jako kluczowe materiały proszkowe w wytwarzaniu przyrostowym	20
1.5. Właściwości proszków metalicznych i metody ich oceny w kontekście technologii przyrostowych	22
1.6. Materiały odniesienia jako podstawa jakości analitycznej i spójności pomiarowej	27
1.7. Dostępność certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych	33
1.8. Nowe wyzwania i kierunki dalszych badań	37
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	38
2.1. Cel i zakres badań	38
2.2. Tezy pracy doktorskiej	39
2.3. Plan postępowania badawczego	40
3. Selekcja i wstępna charakterystyka wyjściowych partii proszków metalicznych	41
4. Podział materiału proszkowego na opakowania jednostkowe	44
5. Walidacja i zapewnienie jakości metod analitycznych	46
6. Badanie jednorodności proszków metalicznych	50
6.1. Przygotowanie materiału badawczego do badań jednorodności	51
6.2. Aparatura badawcza	52
6.2.1 Odczynniki chemiczne	52
6.2.2. Procedura przygotowania roztworów próbek stali do badań techniką ICP- OES	53
6.2.3. Procedura przygotowania roztworów próbek stopów niklu do badań techniką ICP- OES	54
6.2.3. Procedura przygotowania roztworów próbek stopów niklu do badań techniką ICP- OES	54
6.2.4. Przygotowanie próbek proszków stopu do oznaczeń wtrąceń niemetalicznych	54
6.3. Wyniki badania jednorodności	54
6.3.1 Wyniki badania jednorodności proszku stali 316L	55
6.3.2. Wyniki badania jednorodności proszku niklu IN 718	69
6.4. Ocena jednorodności między jednostkami i oszacowanie niepewności jednorodności u_{bb}	85

Spis treści

7. Organizacja badań międzylaboratoryjnych i przypisanie wartości certyfikowanych	93
7.1. Opracowanie wyników porównania międzylaboratoryjnego i przypisanie wartości certyfikowanych oraz oszacowanie niepewności charakterystyki u_{char}	95
8. Ocena trwałości materiałów odniesienia	105
8.1 Badanie stabilności krótkoterminowej (transportowej) i oszacowanie niepewności u_{sts}	106
8.2. Badanie stabilności długoterminowej	109
8.2.1. Analiza regresji liniowej w ocenie stabilności długoterminowej	110
8.2.2. Prognozowanie okresu ważności na podstawie oceny stabilności długoterminowej	113
8.2.3. Oszacowanie niepewności stabilności długoterminowej u_{lts}	125
9. Opracowanie pełnego budżetu niepewności wartości certyfikowanych	128
10. Opracowanie certyfikatu materiału odniesienia	132
11. Standardowa Procedura Operacyjna (SOP) dla certyfikacji CRM proszkowych	133
12. Podsumowanie	135
13. Wnioski	137
14. Literatura	139
ZAŁĄCZNIK 1 Certyfikat wzorca składu chemicznego IMZ 316L PWD	154
ZAŁĄCZNIK 2 Certyfikat wzorca składu chemicznego IMZ IN 718 PWD	159

Spis skrótów i akronimów

Skrót/akronim	Pełna nazwa w języku angielskim	Pełna nazwa w języku polskim
A2LA	American Association for Laboratory Accreditation	Amerykańskie stowarzyszenie akredytacyjne
ACCAB	Accreditation Commission for Conformity Assessment Bodies	Indyjska jednostka akredytacyjna
AM	Additive Manufacturing	Wytwarzanie przyrostowe
ANAB	ANSI National Accreditation Board	Amerykańska jednostka akredytacyjna
ANOVA	Analysis of Variance	Analiza wariancji
ASTM	American Society for Testing and Materials	Amerykańskie Stowarzyszenie ds. Badań i Materiałów
BAS	Bureau of Analyzed Samples	Producent CRM
Brammer	Brammer Standards	Producent CRM
CNRM	China National Research Materials	Producent CRM
CNAS	China National Accreditation Service for Conformity Assessment	Chińska jednostka akredytacyjna
Comb.-IR	Combustion Infrared Detection	Analiza spaleniowa z detekcją w podczerwieni
CRM	Certified Reference Material	Certyfikowany materiał odniesienia
CV	Coefficient of Variation	Współczynnik zmienności
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry	Współpraca w zakresie spójności pomiarowej w chemii analitycznej
DAkkS	Deutsche Akkreditierungsstelle	Niemiecka jednostka akredytacyjna
DED	Directed Energy Deposition	Nanoszenie z wykorzystaniem energii skupionej
DIC	Digital Image Correlation	Cyfrowa korelacja obrazów
EA MLA	European co-operation for Accreditation - Multilateral Agreement	Europejska współpraca w dziedzinie akredytacji, porozumienie wielostronne
EBM	Electron Beam Melting	Topienie wiązką elektronów

Spis skrótów i akronimów

Skrót/akronim	Pełna nazwa w języku angielskim	Pełna nazwa w języku polskim
EIGA	Electrode Induction Melting Gas Atomization	Atomizacja gazowa poprzedzona indukcyjnym topieniem elektrody
HAZ	Heat-Affected Zone	Strefa wpływu ciepła
Haynes 282	Haynes 282 superalloy	Nadstop niklu Haynes 282
HIP	Hot Isostatic Pressing	Prasowanie izostatyczne na gorąco
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	Spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
IGF	Inert Gas Fusion	Stapianie w gazie obojętnym
ILAC MRA	International Laboratory Accreditation Cooperation - Mutual Recognition Arrangement	Międzynarodowa współpraca na rzecz akredytacji laboratoriów, porozumienie o wzajemnym uznawaniu
IN 625	Inconel 625	Nadstop niklu Inconel 625
IN 718	Inconel 718	Nadstop niklu Inconel 718
ISO	International Organization for Standardization	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
JAB	Japan Accreditation Board	Japońska jednostka akredytacyjna
LOD	Limit of Detection	Granica wykrywalności
LOQ	Limit of Quantification	Granica oznaczalności
LPBF	Laser Powder Bed Fusion	Selektywne topienie laserowe proszku
NATA	National Association of Testing Authorities	Australijskie stowarzyszenie jednostek badawczych i wzorcujących
NIST	National Institute of Standards and Technology	Narodowy Instytut Standardów i Technologii
PBF	Powder Bed Fusion	Spiekanie w złożu proszkowym
PCA	-	Polskie Centrum Akredytacji

Spis skrótów i akronimów

Skrót/akronim	Pełna nazwa w języku angielskim	Pełna nazwa w języku polskim
René 41	René 41 superalloy	Nadstop niklu René 41
RM	Reference Material	Materiał odniesienia
SLA	Stereolithography	Stereolitografia
SLM	Selective Laser Melting	Selektywne topienie laserowe
SLS	Selective Laser Sintering	Selektywne spiekanie laserowe
UKAS	United Kingdom Accreditation Service	Brytyjska jednostka akredytacyjna

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Wprowadzenie

Technologie przyrostowe (additive manufacturing, AM), powszechnie określane jako druk 3D, stanowią obecnie jedną z najszybciej rozwijających się metod wytwarzania w przemyśle lotniczym, energetycznym, obronnym i biomedycznym. Istotą tych procesów jest sukcesywne nakładanie warstw materiału, co umożliwia wytwarzanie elementów o złożonej geometrii przy zachowaniu wysokiej efektywności materiałowej. W porównaniu z konwencjonalnymi technikami produkcyjnymi, takimi jak odlewanie czy obróbka skrawaniem, technologie przyrostowe oferują większą swobodę projektową oraz potencjał redukcji odpadów materiałowych. W technologii przyrostowej kluczowe znaczenie mają proszki metaliczne, stanowiące podstawowy materiał wsadowy. Ich jakość bezpośrednio wpływa na stabilność procesu wytwórczego oraz właściwości eksploatacyjne wytworzonych elementów. Brak spójnych i powszechnie uznanych narzędzi metrologicznych, dedykowanych tej grupie materiałowej, ogranicza możliwość prowadzenia jednoznacznej kontroli jakości oraz porównywalności wyników pomiarów międzylaboratoryjnych. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia w kontekście certyfikowanych materiałów odniesienia, które dla proszków metalicznych pozostają obecnie dostępne jedynie w ograniczonym zakresie.

1.2. Rozwój technologii przyrostowych

Technologie przyrostowe, pierwotnie rozwijane jako narzędzie do szybkiego prototypowania [1], obecnie pełnią rolę kompleksowych metod wytwórczych, znajdując zastosowanie nie tylko w prototypowaniu, lecz także w wytwarzaniu narzędzi i części użytkowych [2].

Początki technologii przyrostowych sięgają lat 80. XX wieku, kiedy opracowano stereolitografię (SLA) oraz selektywne spiekanie laserowe (SLS), które po raz pierwszy umożliwiły wytwarzanie elementów poprzez sukcesywne nakładanie kolejnych warstw materiału. W tym okresie ich zastosowania ograniczały się głównie do prototypowania, umożliwiającego weryfikację projektów bez konieczności wykonywania kosztownych form [3]. W latach 90-tych XX wieku oraz na początku XXI wieku rozwinięto kolejne techniki wytwarzania przyrostowego, obejmujące między innymi spiekanie w złożu proszkowym oraz procesy wykorzystujące lepiszcza. Postęp w obszarze technologii przyrostowych umożliwił stopniowe rozszerzenie ich zastosowań od szybkiego prototypowania do wytwarzania elementów funkcjonalnych. Technologie przyrostowe znalazły zastosowanie między innymi

w produkcji specjalistycznych narzędzi, stomatologii oraz medycynie implantologicznej i rekonstrukcyjnej [4]. Kolejny etap rozwoju przypadł na lata 2010, kiedy technologie przyrostowe zaczęły być stosowane w produkcji przemysłowej, w szczególności w sektorach lotniczym i medycznym. W tym okresie po raz pierwszy certyfikowano elementy krytyczne wytworzone w technologii AM. Przykładem było dopuszczenie przez *Federal Aviation Administration* (FAA) obudowy czujnika T25 do silnika GE90-94B, będącej pierwszą częścią wydrukowaną w technologii przyrostowej zatwierdzoną do stosowania w lotnictwie cywilnym [5]. Podobny przykład stanowiło uzyskanie certyfikacji FAA przez firmę Honeywell dla obudowy łożyska, elementu wytworzonego techniką przyrostową, która jest obecnie produkowana i montowana w eksploatowanych silnikach lotniczych [6]. Pojawienie się pierwszych certyfikacji elementów wytwarzanych addytywnie w sektorach krytycznych, takich jak lotnictwo, bywa postrzegane jako istotny krok w kierunku uznania technologii przyrostowych za rozwiązania przemysłowe, a nie tylko prototypowe.

Rozwój technologii przyrostowych ukierunkowany jest nie tylko na poszerzanie gamy materiałów i zwiększanie wydajności procesów, lecz także na wdrażanie zaawansowanych metod monitorowania *in situ*. Celem tych rozwiązań jest bieżące wykrywanie defektów i uzyskanie danych umożliwiających skuteczniejszą kontrolę procesu oraz jakości wytwarzanych elementów [7]. W tym obszarze rozwinięto różnorodne rozwiązania. W technologii *Material Extrusion Additive Manufacturing* (MEAM) integruje się czujniki termiczne, wibracyjne, akustyczne i optyczne z systemami sterowania, tworząc sprzężenie zwrotne pozwalające stabilizować warunki procesu [8]. Metoda *Digital Image Correlation* (DIC), polegająca na śledzeniu zmian wzoru powierzchni w kolejnych obrazach cyfrowych, znajduje zastosowanie w powierzchniowym monitorowaniu odkształceń i geometrii, wspierając proces optymalizacji parametrów procesu wytwarzania przyrostowego [9]. Z kolei techniki impedancyjne, oparte na analizie zmian właściwości elektrycznych podczas osadzania materiału, umożliwiają detekcję nieciągłości i braków w warstwach w procesach *Material Jetting*, czyli technologii polegającej na natryskiwaniu ciekłego materiału w postaci kropli i jego sukcesywnym utwardzaniu warstwa po warstwie [10].

Dynamiczny rozwój technologii przyrostowych przebiegał równolegle ze wzrostem wartości rynku. Według raportu *Grand View Research* globalna wartość sektora AM osiągnęła 20,37 mld USD w 2023 roku, a prognozy przewidują jej wzrost do 88,28 mld USD w 2030 roku, przy średniorocznym tempie wzrostu (*Compound Annual Growth Rate*, CAGR) wynoszącym 23,3% w latach 2024-2030 [11]. Alternatywne szacunki przedstawia raport *Maximize Market Research*, według którego rynek osiągnął 27,45 mld USD w 2024 roku, a do 2032 roku

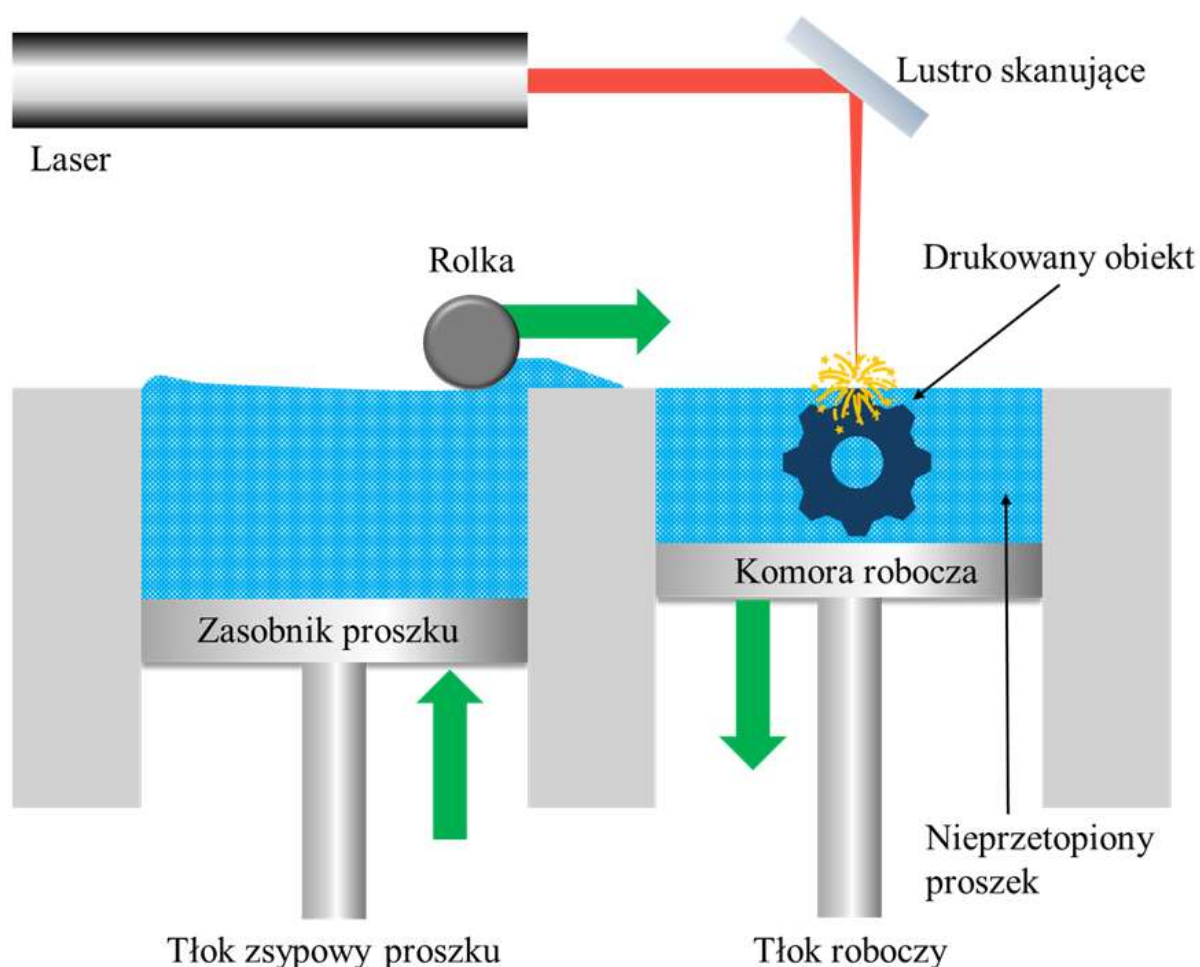
ma wzrosnąć do 133,51 mld USD, przy CAGR równym 21,9% [12]. Zbliżone wartości podaje również analiza *Research and Markets*, prognozując wzrost z 19,34 mld USD w 2024 roku do 50,49 mld USD w 2029 roku, przy średnim tempie wzrostu 21,2% [13]. Tak wysokie tempo ekspansji sprawia, że technologie te w coraz większym stopniu przenikają do sektorów gospodarki o krytycznym znaczeniu, generując potrzebę zapewnienia powtarzalnej jakości i jednoznacznej standaryzacji procesów.

Dotychczasowy rozwój technik addytywnych obejmował szerokie spektrum materiałów od polimerów, przez kompozyty, aż po metale. Szczególne znaczenie dla zastosowań przemysłowych zyskały proszki metaliczne, stanowiące podstawę procesów w sektorach wymagających wysokiej niezawodności i precyzji.

1.3. Techniki wytwarzania przyrostowego wykorzystujące materiały metaliczne

Wśród technik wytwarzania przyrostowego z metali, zgodnie z normą ISO/ASTM 52900:2021 [14] wyróżnia się cztery podstawowe metody: spiekanie w złożu proszkowym (*Powder Bed Fusion*, PBF), napawanie z użyciem źródła energii (*Directed Energy Deposition*, DED), spajanie proszku lepiszczem (*Metal Binder Jetting*, MBJ) oraz ekstruzję materiału metalicznego (*Material Extrusion for Metals*, MME). Każda z tych technologii charakteryzuje się odmiennym mechanizmem działania oraz specyficznymi obszarami zastosowań przemysłowych. Różnice dotyczą także rodzaju stosowanych materiałów wsadowych, wydajności i dokładności procesu, jak również typowych zalet i ograniczeń technologicznych.

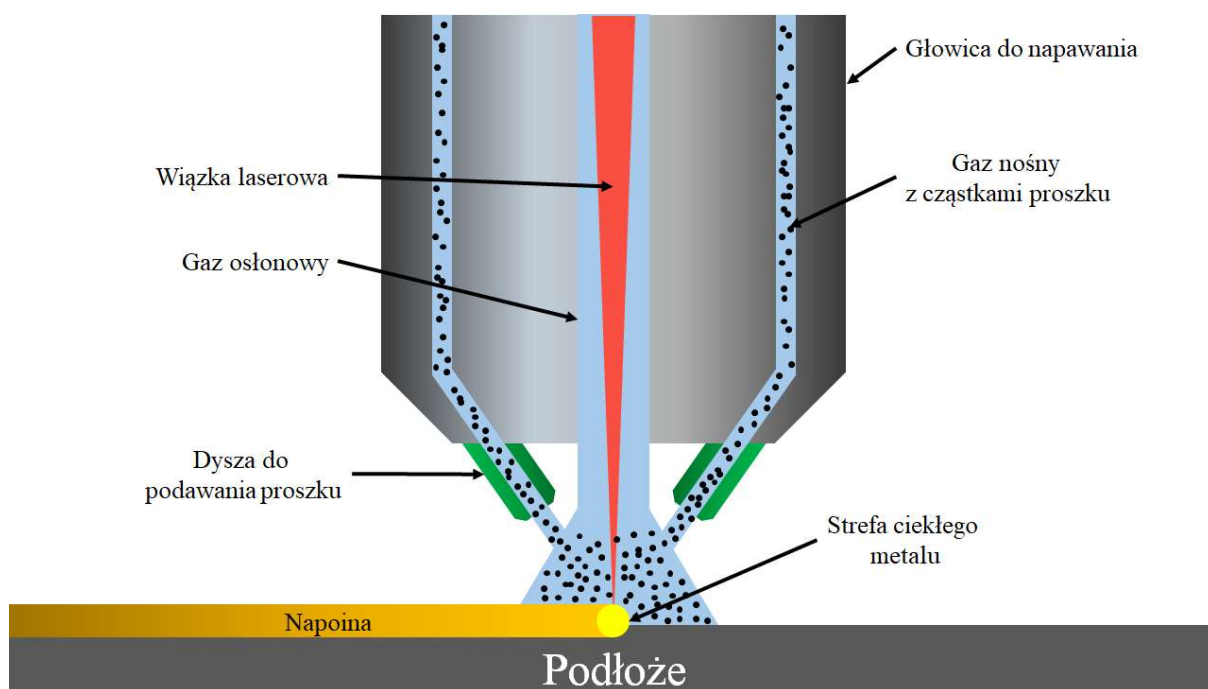
Spiekanie w złożu proszkowym polega na równomiernym rozprowadzeniu cienkiej warstwy proszku metalicznego, a następnie na selektywnym stopieniu lub spieczeniu za pomocą skoncentrowanego źródła energii, stosowanego w postaci lasera (*Laser Powder Bed Fusion*, LPBF, określane również jako *Selective Laser Melting*, SLM) lub wiązki elektronowej (*Electron Beam Powder Bed Fusion*, EB - PBF). Proces wytwarzania przyrostowego wykorzystujący technikę spiekania przedstawiono na Rysunku 1.



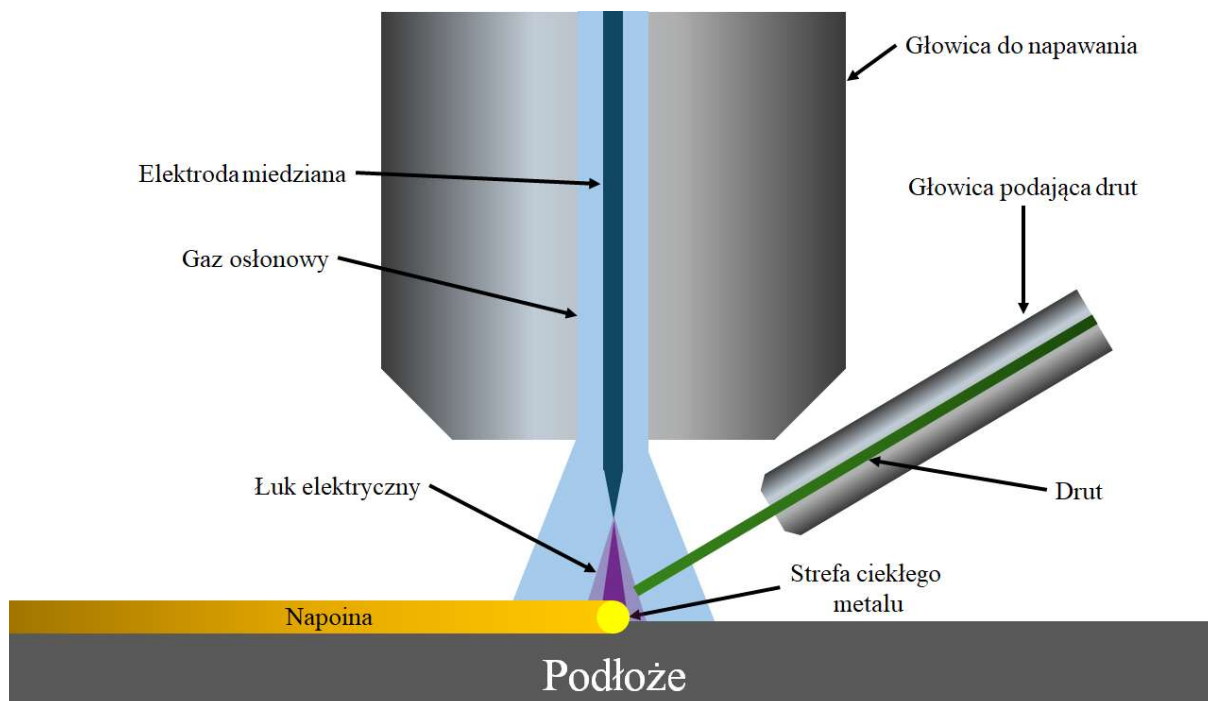
Rys. 1. Schemat stanowiska do wytwarzania elementów w technologii przyrostowej typu PBF z zastosowaniem proszków metalicznych [15]

Proces ten umożliwia wytwarzanie elementów o złożonej geometrii, wysokiej gęstości i kontrolowanej mikrostrukturze, co ma szczególne znaczenie w lotnictwie i medycynie. Zastosowanie tej technologii wiąże się jednak z ograniczeniami, obejmującymi m.in. powstawanie naprężeń własnych prowadzących do deformacji i pęknięć, anizotropię właściwości mechanicznych, porowatość oraz ograniczenia wymiarowe wynikające z konstrukcji komory roboczej. W ostatnich latach wykazano, że stosowanie monitorowania procesu, wstępnego podgrzewania podłoża oraz optymalizacji strategii skanowania pozwala na ograniczenie wpływu wymienionych niedoskonałości [16-18].

Napawanie z użyciem źródła energii (*Directed Energy Deposition*, DED) polega na doprowadzaniu materiału w postaci proszku, jak przedstawiono na Rysunku 2, lub drutu co przedstawiono na Rysunku 3, bezpośrednio do strefy lokalnie roztopionego metalu. Obszar ten jest generowany za pomocą skoncentrowanego źródła energii, takiego jak laser, wiązka elektronów lub łuk elektryczny.



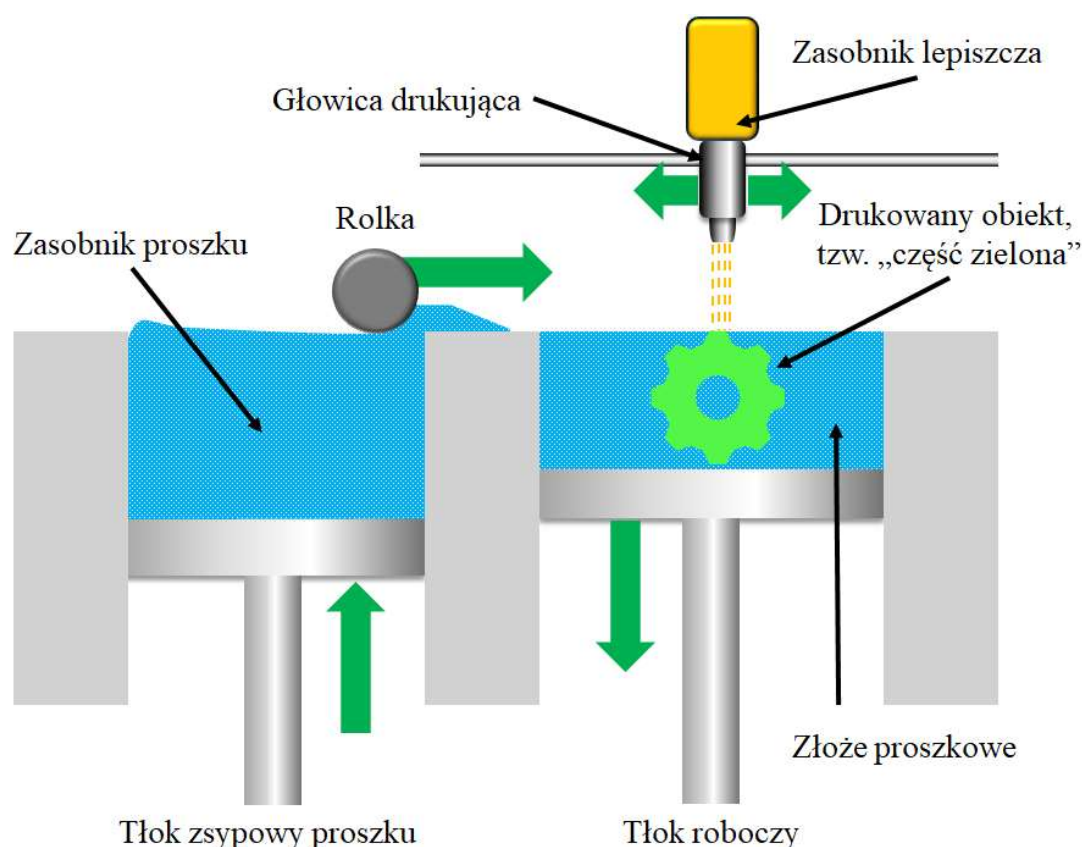
Rys. 2 Schemat stanowiska do wytwarzania elementów w technologii przyrostowej typu DED z zastosowaniem proszku metalicznego jako materiału wsadowego [19]



Rys 3. Schemat stanowiska do wytwarzania elementów w technologii przyrostowej typu DED z zastosowaniem drutu jako materiału wsadowego [19]

Proces ten znajduje zastosowanie w budowie elementów o dużych gabarytach, wykonywaniu napraw oraz wytwarzaniu struktur o stopniowanym składzie chemicznym i funkcjonalności. Do głównych zalet technologii DED zalicza się wysoką wydajność osadzania oraz możliwość integracji w złożonych procesach hybrydowych. Ograniczeniami są natomiast niższa rozdzielczość, zwiększona chropowatość powierzchni oraz zmienność właściwości mechanicznych w porównaniu z technologią PBF. Badania wykazały, że zastosowanie dodatkowego mechanicznego zagęszczania oraz kontrola parametrów cieplnych mogą prowadzić do istotnej poprawy mikrostruktury i właściwości mechanicznych stopów wytwarzanych metodą DED [20-21].

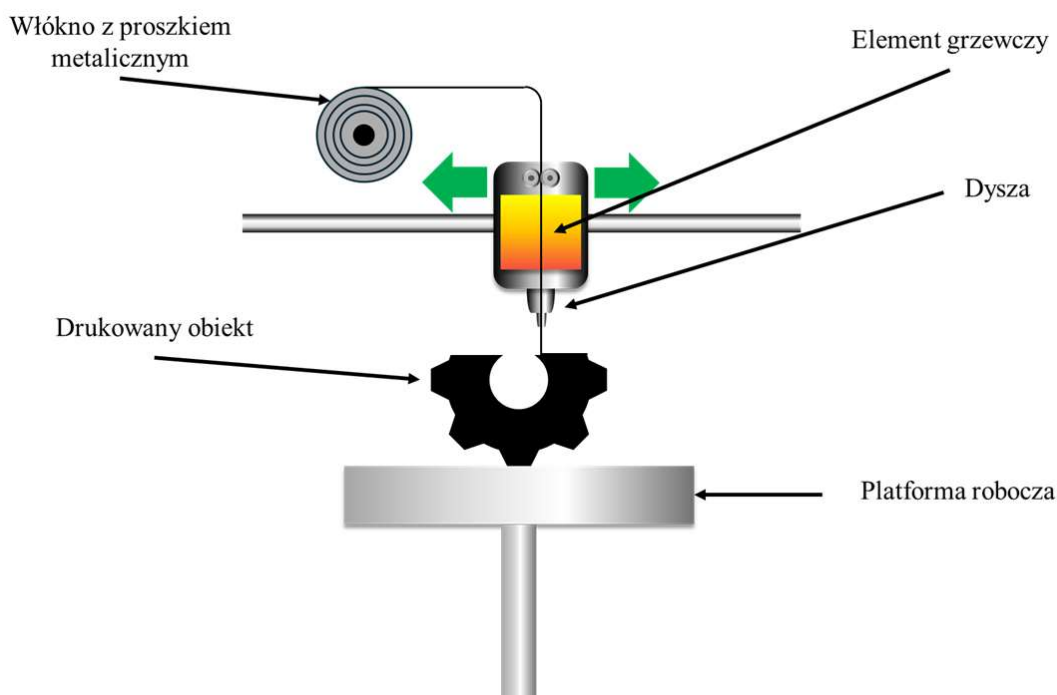
Spajanie proszku lepiszczem (*Metal Binder Jetting*, MBJ) polega na selektywnym nanoszeniu ciekłego lepiszcza na kolejne warstwy proszku metalicznego. Schemat stanowiska do wytwarzania techniką MBJ przedstawiono na Rysunku 4. W wyniku tego procesu powstaje tzw. część „zielona” (*green part*), czyli kształt odpowiadający gotowemu elementowi, lecz pozbawiony wymaganej gęstości i wytrzymałości mechanicznej.



Rys. 4. Schemat stanowiska do wytwarzania w technologii przyrostowej typu MBJ. Drukowany obiekt w tym etapie ma postać tzw. „części zielonej” (*green part*), stanowiącej półprodukt wymagający dalszej obróbki cieplnej [22]

W celu uzyskania właściwości użytkowych część ta poddawana jest kolejnym operacjom: odlepszaniu (*debinding*) oraz spiekaniu. Technologia MBJ charakteryzuje się wysoką wydajnością i niskim kosztem jednostkowym, zwłaszcza przy wytwarzaniu elementów o skomplikowanej geometrii. Ograniczeniem jest jednak porowatość wyrobów, obniżona gęstość końcowa oraz możliwość wystąpienia odkształceń wymiarowych w trakcie procesów termicznych. W praktyce przemysłowej wady te kompensowane są poprzez dodatkowe operacje, takie jak nasycanie porowatej struktury materiału ciekłym metalem lub prasowanie izostatyczne na gorąco [23-27].

Ekstruzja materiału metalicznego (*Material Extrusion for Metals*, MME; określana również jako *Embedded Additive Manufacturing*, EAM), wykorzystuje włókna zbudowane z proszku metalicznego połączonego z polimerowym spoiwem, co zobrazowano na Rysunku 5. Włókno jest osadzone warstwa po warstwie, a powstała w ten sposób część „zielona” poddawana jest następnie procesowi odlepszania i spiekania. Technologia ta charakteryzuje się niskim kosztem aparaturowym, szeroką dostępnością oraz prostotą wdrożenia. Do jej ograniczeń należą skurcz wymiarowy podczas spiekania, trudności w całkowitym usunięciu spoiwa oraz problemy z osiągnięciem wysokiej gęstości i jednorodności mikrostruktury. Gotowe elementy wymagają dodatkowych operacji, takich jak prasowanie izostatyczne na gorąco [28-29].



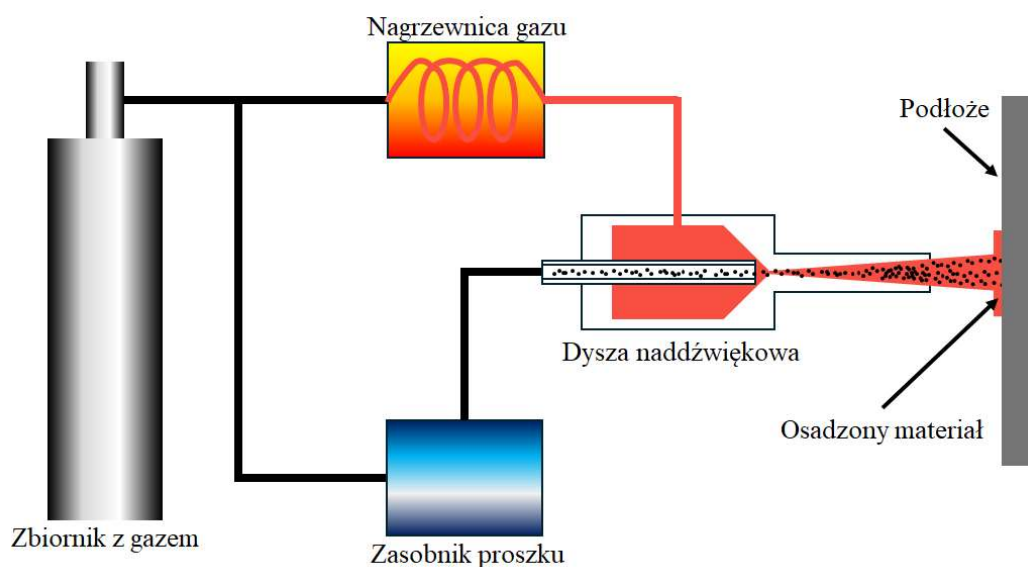
Rys. 5. Schemat stanowiska do wytwarzania elementów metodą MME. Drukowany obiekt na tym etapie obiekt wymagają dalszego utrwalania cieplnego [30]

Wytwarzanie przyrostowe z zastosowaniem metali realizowane jest w ramach czterech podstawowych technologii, z których każda charakteryzuje się odrębnym profilem zalet i ograniczeń, determinującym ich praktyczne obszary zastosowań. PBF umożliwia uzyskanie wysokiej dokładności wymiarowej oraz precyzyjnej kontroli mikrostruktury, jednak wymaga ścisłej stabilizacji parametrów procesu i prowadzenia go w warunkach o wysokim stopniu powtarzalności. DED pozwala na wytwarzanie elementów o dużych gabarytach oraz prowadzenie procesów regeneracyjnych, przy ograniczonej jednorodności właściwości mechanicznych i niskiej jakości powierzchni. Technika MBJ cechuje się wysoką wydajnością oraz stosunkowo niskimi kosztami jednostkowymi, jednak wymaga dodatkowego zagęszczania i obróbki cieplnej w celu uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych. Z kolei MME to technologia o wysokiej dostępności sprzętowej i materiałowej, której zastosowanie ogranicza trudność w osiągnięciu wysokiej gęstości oraz niska powtarzalność właściwości mechanicznych wyrobów końcowych. Oprócz wymienionych metod podstawowych, wykorzystywanych w zastosowaniach przemysłowych, rozwijana jest również grupa technologii uzupełniających, które poszerzają możliwości aplikacyjne wytwarzania przyrostowego w specjalistycznych niszach.

Topienie wiązką elektronową (*Electron Beam Melting*, EBM) jest odmianą technologii *Powder Bed Fusion*, w której selektywne stapianie kolejnych warstw proszku metalicznego odbywa się w warunkach wysokiej próżni przy użyciu skupionej wiązki elektronów. Takie środowisko pracy umożliwia osiąganie temperatur rzędu 600-700 °C, a jednocześnie ogranicza zjawiska utleniania i powstawania wtrąceń gazowych. Dzięki temu EBM znajduje zastosowanie w wytwarzaniu elementów z metali podatnych na utlenianie, takich jak Ti-6Al-4V czy γ -TiAl [31]. Uzyskane w ten sposób komponenty odznaczają się wysoką gęstością i niską porowatością w stanie wyjściowym. Mimo to w ich strukturze mogą występować defekty wewnętrzne, przede wszystkim pustki po niepełnym przetopieniu, które stanowią miejsca inicjacji pęknięć zmęczeniowych. Zastosowanie obróbki hiperbarycznej (*Hot Isostatic Pressing*, HIP) pozwala na znaczącą poprawę tych właściwości. Wykazano, że zastosowanie HIP pozwala ponad dwukrotnie zwiększyć granicę wytrzymałości zmęczeniowej elementów wytwarzanych metodą EBM, przy jednocześnie niewielkich zmianach mikrostruktury [32]. Wolniejsze tempo chłodzenia w porównaniu z technologiami laserowymi sprzyja powstawaniu stabilnych mikrostruktur [33], natomiast kontrola składu proszku [34] oraz wykorzystanie technik powierzchniowych, zwiększają integralność i odporność korozyjną wytwarzanych części [35].

Wire-feed Electron Beam Additive Manufacturing (WEBAM) jest technologią wytwarzania przyrostowego, w której drut metaliczny jest wprowadzany bezpośrednio do strefy ciekłej (*melt pool*) powstającej w wyniku działania skupionej wiązki elektronów. Proces prowadzony jest w komorze próżniowej, co ogranicza utlenianie i stabilizuje pracę źródła energii, a kolejne porcje materiału są osadzone warstwa po warstwie zgodnie z modelem CAD. Warunki próżniowe ograniczają rozpraszanie wiązki i kontakt ciekłego metalu z atmosferą, co umożliwia przetwarzanie stopów reaktywnych (np. tytanu) oraz integrację zabiegów cieplnych in situ podczas budowy elementu. W procesie WEBAM warstwy mają grubość rzędu kilku milimetrów, a wydajność osadzania osiąga wartości istotne z punktu widzenia zastosowań przemysłowych. Badania eksperymentalne potwierdzają możliwość uzyskiwania stabilnego procesu oraz powtarzalnej geometrii napoin w szerokim zakresie parametrów technologicznych [36]. W porównaniu do technologii proszkowych WEBAM charakteryzuje się wyższą wydajnością osadzania oraz możliwością wytwarzania konstrukcji wielkogabarytowych w układzie *near-net shape*. Uzyskiwane elementy cechują się jednak większymi odchyleniami wymiarowymi i podwyższoną chropowatością powierzchni, co w praktyce wymaga zastosowania obróbki wykończeniowej [37].

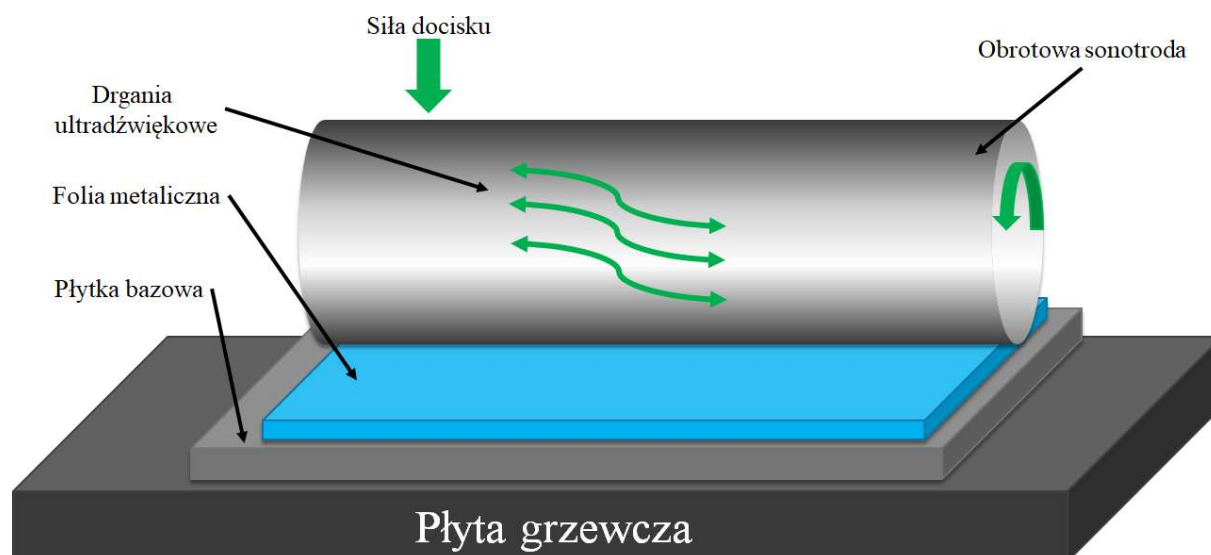
Cold Spray Additive Manufacturing (CSAM) jest procesem osadzania w stanie stałym, w którym cząstki proszku są przyspieszane do prędkości naddźwiękowych w strumieniu gazu, a następnie ulegają plastycznej deformacji po uderzeniu w podłoże, tworząc kolejne warstwy materiału [38] Schemat stanowiska procesu CSAM zaprezentowano na Rysunku 6.



Rys. 6. Schemat stanowiska stosowanego w technologii przyrostowej typu CSAM, w której materiał w postaci proszku osadzany jest na podłożu strumieniem gazu nośnego [39]

Proces ten charakteryzuje się całkowitym brakiem stapiania, co eliminuje ryzyko przemian fazowych i utleniania [40]. Do kluczowych właściwości technologii należą wysoka wydajność i tempo osadzania, szeroki zakres materiałów możliwych do przetwarzania oraz duża adhezja warstw. Z uwagi na brak oddziaływań cieplnych metoda ta znajduje zastosowanie przede wszystkim w przypadku materiałów podatnych na degradację w wysokiej temperaturze oraz w naprawach komponentów w sektorach lotniczym, morskim i motoryzacyjnym [41]. Ograniczeniem technologii pozostaje niska rozdzielczość geometryczna wynikająca z charakterystyki profilu ścieżek osadzania, co uniemożliwia uzyskanie wyrobów ostatecznych bez dodatkowej obróbki wykańczającej z usuwaniem nadmiaru [42]. Technologia CSAM, ze względu na charakter osadzania w stanie stałym, stanowi uzupełnienie metod przyrostowych opartych na przetwarzaniu cieplnym. Jej potencjał dotyczy przede wszystkim zastosowań naprawczych i specjalistycznych, przy równoczesnej konieczności stosowania obróbki mechanicznej i cieplnej w celu osiągnięcia wymagań dotyczących własności mechanicznych i jakości geometrycznej.

Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM) należy do grupy technologii przyrostowych w stanie stałym. Proces, jak przedstawiono na Rysunku 7, polega na łączeniu cienkich folii metalicznych metodą zgrzewania ultradźwiękowego w układzie warstwowym, a następnie na zastosowaniu obróbki mechanicznej z wykorzystaniem obrabiarek CNC w celu uzyskania wymaganej geometrii elementu. [43].



Rys.7. Schemat stanowiska stosowanego w technologii przyrostowej typu UAM, w której kolejne warstwy folii metalicznych łączone są dzięki działaniu drgań ultradźwiękowych i docisku sonotrody [44]

Proces prowadzony jest w temperaturach znacznie niższych od temperatury topnienia materiałów, typowo w zakresie 0,3 - 0,5 wartości T_m . Takie warunki ograniczają wpływ ciepły na strukturę materiału i ograniczają ryzyko deformacji termicznych [45]. Do zalet tej technologii należy niski koszt materiałów wejściowych, możliwość wytwarzania struktur wielomateriałowych oraz integracja funkcjonalnych podzespołów w trakcie procesu budowy [46]. Ograniczeniem pozostaje natomiast niższa wytrzymałość połączeń międzywarstwowych w porównaniu z technologiami opartymi na stapianiu proszków metalicznych, co zawęża zakres zastosowań konstrukcyjnych [47].

Technologie wytwarzania przyrostowego z metali obejmują zestaw metod różniących się mechanizmem przetwarzania materiału oraz zakresem możliwych zastosowań. Procesy oparte na spiekaniu proszków umożliwiają uzyskanie wysokiej dokładności wymiarowej oraz kontroli mikrostruktury. Metody napawania z wykorzystaniem skoncentrowanego źródła energii znajdują zastosowanie w budowie i regeneracji elementów wielkogabarytowych. Spajanie proszku lepiszczem oraz ekstruzja materiału metalicznego pozwalają na wytwarzanie elementów o złożonej geometrii przy niższych kosztach sprzętu i materiałów wsadowych. Technologie uzupełniające, takie jak EBM, WEBAM, CSAM czy UAM, rozszerzają zakres możliwości poprzez prowadzenie procesu w próżni, osadzanie w stanie stałym lub wytwarzanie struktur wielomateriałowych. Wytwarzanie przyrostowe umożliwia zarówno produkcję elementów wymagających wysokiej precyzji i kontrolowanych właściwości mechanicznych, jak i komponentów wielkogabarytowych oraz funkcjonalnych. Zestawienie opisanych technologii przyrostowych przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych technologii wytwarzania przyrostowego z zastosowaniem metali

Technologia	Mechanizm działania	Typowe zastosowania	Zalety	Ograniczenia
PBF	Selektywne stapianie lub spiekanie warstw proszku wiązką lasera lub elektronów w złożu proszkowym	Lotnictwo (elementy turbin, struktury złożone), medycyna (implanty, protezy), narzędzia precyzyjne	Wysoka dokładność i rozdzielczość, swoboda projektowania, duża gęstość, kontrola mikrostruktury	Naprężenia resztkowe, porowatość anizotropia, ograniczenia wymiarowe komory
DED	Podawanie proszku lub drutu do ciekłego metalu tworzonego przez laser, wiązkę elektronów lub łuk elektryczny	Duże elementy konstrukcyjne, naprawy, materiały o stopniowanym składzie, energetyka, lotnictwo	Wysoka wydajność, możliwość napraw, elastyczność materiałowa, możliwość kształtowania własności	Niższa dokładność niż w PBF, duża chropowatość, zmienność własności mechanicznych

Tabela 1. cd. Charakterystyka wybranych technologii wytwarzania przyrostowego z zastosowaniem metali

Technologia	Mechanizm działania	Typowe zastosowania	Zalety	Ograniczenia
MBJ	Selektywne nanoszenie ciekłego lepiszcza na proszek, tworzenie części „zielonej”, następnie oczyszczenie i spiekanie	Produkcja seryjna, elementy o skomplikowanej geometrii, komponenty ze stali, stopów niklu i tytanu	Wysoka wydajność i skalowalność, niski koszt jednostkowy, brak naprężeń resztkowych	Porowatość, niska gęstość końcowa, odkształcenia wymiarowe, konieczność dodatkowego zagęszczania
MME	Osadzanie filamentu z proszku metalicznego i spoiwa polimerowego; część „zielona” poddawana oczyszczeniu i spiekaniu	Produkcja małoseryjna, prototypy, aplikacje niskokosztowe; stale nierdzewne, stopy tytanu, stopy miedzi	Niski koszt sprzętu, szeroka dostępność, prostota wdrożenia	Skurcz przy spiekaniu, trudności w usuwaniu spoiwa, niska gęstość i własności mechaniczne
EBM	Selektywne stapianie proszku wiązką elektronów w próżni	Lotnictwo (elementy z tytanu i γ -TiAl), implanty biomedyczne	Wysoka gęstość części, brak utleniania, stabilne warunki próżniowe	Gradienty cieplne i naprężenia, ograniczony wybór materiałów, kosztowna aparatura
WEBAM	Podawanie drutu do ciekłego metalu wytwarzanego przez wiązkę elektronów w próżni	Lotnictwo i kosmonautyka (zbiorniki, elementy konstrukcyjne)	Wysoka wydajność, niskie straty materiałowe, możliwość wytwarzania wielkogabarytowego	Niska dokładność, ograniczona geometria, wysokie koszty instalacji próżniowej
CSAM	Przyspieszanie cząstek proszku w strumieniu gazu i ich plastyczna deformacja po uderzeniu w podłoże	Naprawy elementów, powłoki ochronne, duże części metaliczne	Brak stapiania (brak utleniania, niskie odkształcenia cieplne), bardzo wysoka wydajność	Ograniczona rozdzielczość, konieczność dodatkowego zagęszczania, ograniczona kontrola geometrii
UAM	Łączenie cienkich folii metalicznych metodą zgrzewania ultradźwiękowego i kształtowanie końcowe mechaniczne	Struktury wielomateriałowe, elementy hybrydowe, integracja czujników	Niski koszt, szybki proces, możliwość osadzania komponentów wrażliwych	Niższa wytrzymałość międzywarstwowa, ograniczona paleta materiałów

1.4. Stale nierdzewne i stopy niklu jako kluczowe materiały proszkowe w wytwarzaniu przyrostowym

Stale nierdzewne i stopy niklu należą do najpowszechniej wykorzystywanych grup materiałów proszkowych w technologiach przyrostowych metali. W praktyce przemysłowej należą one do najczęściej stosowanych proszków metalicznych w wytwarzaniu przyrostowym, znajdując szerokie zastosowanie w obszarach, w których istotna jest trwałość, odporność i stabilność materiałów: lotnictwo, energetyka, przemysł chemiczny oraz medycyna. Popularność tych materiałów wynika z korzystnego połączenia właściwości mechanicznych, odporności na korozję i stabilności strukturalnej w warunkach podwyższonej temperatury. Zarówno stal nierdzewna i stopy niklu typu Inconel są obecne w ofercie większości dostawców proszków AM i powszechnie stosowane w technologiach takich jak PBF i DED. W zastosowaniach przyrostowych wykorzystuje się również inne klasy materiałów metalicznych, w tym stopy aluminium, tytanu, kobaltu, wybrane metale żaroodporne, takie jak wolfram czy tantal oraz metale szlachetne.

Spśród stali nierdzewnych stosowanych w technologii przyrostowej szczególne znaczenie ma stal austenityczna typu 316L. W technologii LPBF stal 316L umożliwia uzyskanie elementów o wysokiej gęstości, ciągliwości i jednorodności mikrostrukturalnej. W trakcie procesu druku, stal 316L krzepnie bardzo szybko, co prowadzi do powstania charakterystycznej struktury wewnętrznej przypominającej drobne komórki ułożone wzdłuż kierunku wzrostu materiału. Dzięki temu uzyskiwana mikrostruktura jest jednorodna i pozbawiona dużych defektów, a ilość wtrąceń niemetalicznych pozostaje ograniczona. Tak uformowana struktura sprzyja wysokiej odporności na korozję, porównywalnej lub nawet wyższej niż w przypadku materiałów wytwarzanych konwencjonalnie [48, 49]. Dzięki tym właściwościom stal 316L znajduje zastosowanie m.in. w implantologii, przemyśle chemicznym i energetyce, a jej popularność przekłada się na dostępność szerokiej gamy proszków handlowych, także w wersjach dedykowanych technologii przyrostowej.

W zastosowaniach technologii przyrostowych wykorzystuje się również inne klasy stali nierdzewnych i wysokostopowych. Stale duplex, takie jak 2205, oferują połączenie podwyższonej wytrzymałości i odporności chemicznej, jednak skuteczne ich przetwarzanie wymaga precyzyjnej kontroli parametrów w celu zachowania równowagi między fazą ferrytyczną i austenityczną. Stale ferrytowe (np. 430) oraz superaustenityczne (np. 904L) mogą być stosowane w komponentach eksploatowanych w środowiskach agresywnych chemicznie,

lecz ze względu na wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz ograniczoną podatność do rekrytalizacji są bardziej narażone na defekty termiczne, w tym pękanie gorące. Wysokowytrzymałe stale maraging, takie jak 18Ni-300, umożliwiają uzyskanie korzystnego kompromisu pomiędzy ciągliwością, a twardością po zastosowaniu odpowiednio dobranego cyklu obróbki cieplnej, co czyni je przydatnymi m.in. w przemyśle narzędziowym i lotniczym [50].

W grupie stopów niklu szerokie zastosowanie znajdują materiały takie jak Inconel 625 i Inconel 718. Wyróżniają się one odpornością na utlenianie, pełzanie oraz degradację korozyjną w środowiskach wysokotemperaturowych, co czyni je materiałami preferowanymi w produkcji komponentów narażonych na długotrwałe obciążenia cieplne, m.in. w turbinach gazowych, silnikach lotniczych oraz wymiennikach ciepła [51]. Oprócz nadstopów Inconel 625 i 718 stosowane są także inne, bardziej złożone stopy niklu, w tym Hastelloy X, René 41 i Haynes 282. Materiały te cechują się wysoką odpornością na degradację cieplną oraz relatywnie stabilną strukturą w warunkach długotrwałego obciążenia temperaturowego. Stop Hastelloy X wykazuje podatność na pękanie termiczne w warunkach procesu LPBF, wynikającą z mikrosegregacji pierwiastków na granicach ziaren [52]. Podobne zjawiska zaobserwowano w technologii DED, gdzie defekty pęknięciowe związane są z lokalnymi naprężeniami termicznymi oraz obecnością faz niskotopliwych [53]. Stop Haynes 282 wykazuje niższą podatność na pękanie (*liquation cracking*) w strefie wpływu ciepła (*Heat-Affected Zone*, HAZ) w porównaniu do stopu Inconel 718. Osiągnięcie wymaganej integralności strukturalnej wymaga jednak precyzyjnej kontroli parametrów procesowych oraz odpowiednio dobranych operacji wykończeniowych [54].

Przedmiotem aktualnych prac badawczych jest opracowanie metod wytwarzania komponentów zawierających strefy przejściowe między stalami nierdzewnymi a stopami niklu, co umożliwia integrację właściwości mechanicznych i odpornościowych w obrębie jednej struktury materiałowej. Tego typu rozwiązania pozwalają na kształtowanie gradientu właściwości mechanicznych i odpornościowych w ramach pojedynczego detalu, jednak charakteryzują się istotnym ryzykiem występowania segregacji pierwiastków oraz inicjacji pęknięć w obszarze przejściowym, co wymaga ścisłej kontroli parametrów procesowych [55]. W przypadku wielu materiałów metalicznych stosowanych w technologiach przyrostowych, osiągnięcie docelowych właściwości mechanicznych i strukturalnych nie jest możliwe bez przeprowadzenia dodatkowej obróbki cieplnej po procesie druku. Wynika to z faktu, że wytworzone warstwy mogą charakteryzować się obecnością naprężeń technologicznych, mikrosegregacji składników stopowych, porowatości oraz niejednorodnej struktury

krystalicznej [56]. Obróbka cieplna pozwala na ich redukcję lub eliminację, umożliwiając uzyskanie właściwości zgodnych z wymaganiami eksploatacyjnymi [57, 58]. Stosowane procesy cieplne obejmują m.in. starzenie wydzieleniowe, przesycanie oraz wyżarzanie odprężające. Starzenie wydzieleniowe polega na kontrolowanym wytrącaniu drobnych faz wtórnych w osnowie metalicznej, co prowadzi do wzrostu twardości i wytrzymałości na rozciąganie [59, 60]. Przesycanie służy do rozpuszczenia składników stopowych w osnowie przy podwyższonej temperaturze, a następnie ich utrwaleniu przez szybkie chłodzenie. Proces ten przygotowuje strukturę do późniejszego starzenia [61]. Wyżarzanie odprężające ma na celu redukcję naprężeń wewnętrznych powstałych podczas druku i poprawę jednorodności mikrostruktury [62, 63]. Uzyskana w wyniku tych procesów struktura charakteryzuje się równomiernym rozkładem faz, ograniczoną porowatością oraz brakiem lokalnych koncentracji naprężeń. Taki stan sprzyja również zwiększonej odporności materiału na pełzanie i zmęczenie [64]. Tak zoptymalizowane właściwości mają kluczowe znaczenie w obszarach o wysokich wymaganiach niezawodnościowych, w szczególności w przemyśle lotniczym, energetyce wysokotemperaturowej oraz w implantologii, gdzie odporność na zmęczenie i stabilność mikrostruktury decydują o bezpieczeństwie eksploatacji [65].

W zależności od rodzaju materiału stosuje się różne strategie obróbki. Stopy niklu, takie jak Inconel 718 czy 17-4PH, wymagają sekwencji przesycania i starzenia, aby uaktywnić mechanizmy wzmacniające związane z wydzielaniem faz γ' i γ'' [66]. Stale maraging poddaje się starzeniu, co umożliwia uzyskanie wysokiej twardości przy zachowaniu dobrej ciągliwości [67]. Z kolei stale austenityczne, jak 316L, nie reagują na klasyczne starzenie, ale wykazują znaczną poprawę właściwości po zastosowaniu procesu HIP, który eliminuje porowatość i poprawia jednorodność strukturalną [68]. Obróbka cieplna stanowi więc nieodłączny element drogi technologicznej prowadzącej do uzyskania pełnowartościowego komponentu, zwłaszcza w zastosowaniach, w których awaria materiału może prowadzić do poważnych konsekwencji technicznych lub zagrożeń dla zdrowia i życia.

1.5. Właściwości proszków metalicznych i metody ich oceny w kontekście technologii przyrostowych

Jakość proszków metalicznych jest kluczowym czynnikiem dla prawidłowego przebiegu procesów wytwarzania przyrostowego. Materiał wsadowy musi spełniać wymagania dotyczące składu chemicznego, morfologii cząstek, rozkładu wielkości, zawartości gazów oraz stabilności chemicznej i fizycznej. W klasycznej metalurgii surowce poddawane są homogenizacji i rafinacji przed dalszą obróbką. W technologiach przyrostowych proszek

stosowany jest bezpośrednio po procesie atomizacji, co sprawia, że jego właściwości wprost determinują jakość elementów końcowych.

Proces wytwarzania proszków stanowi pierwszy krytyczny etap w technologiach addytywnych, ponieważ decyduje o kształcie cząstek, ich czystości chemicznej oraz strukturze wewnętrznej. Najczęściej stosowaną metodą jest atomizacja gazowa, która polega na rozbiciu strumienia ciekłego metalu za pomocą strumienia gazu obojętnego pod wysokim ciśnieniem. W wyniku tego procesu powstają drobne krople metalu, które zestalają się w trakcie lotu. Proces ten pozwala na kontrolowanie rozkładu wielkości cząstek, między innymi poprzez zmianę stosunku ilości gazu do ilości metalu oraz konstrukcję dyszy [70]. Alternatywą metodą wytwarzania proszków jest atomizacja plazmowa, w której drut lub strumień metalu topiony jest w plazmie generowanej przez zjonizowany gaz o wysokiej temperaturze, a następnie rozdrabniany przez strumień gazu plazmowego. Pozwala to uzyskać cząstki o dużym stopniu kulistości i gładkiej powierzchni, z ograniczoną liczbą przyczepionych cząstek wtórnych. Otrzymane proszki wyróżniają się dobrą zdolnością do swobodnego przepływu i wysoką gęstością nasypową. Ograniczeniem tej technologii są jednak wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne, które sprawiają, że znajduje ona zastosowanie głównie w specjalistycznych zastosowaniach [71].

Atomizacja ultradźwiękowa stanowi technikę, w której fale ultradźwiękowe indukują drgania powierzchni ciekłego metalu, powodując oderwanie drobnych kropli. Metoda ta pozwala na otrzymywanie proszków o dobrze kontrolowanej morfologii, mniejszej porowatości i niższej zawartości tlenu niż w przypadku atomizacji gazowej [72]. W przeciwieństwie do niej, atomizacja wodna wykorzystuje strumień wody pod wysokim ciśnieniem, który rozbija ciekły metal. Bardzo szybkie chłodzenie prowadzi do powstawania cząstek o nieregularnym kształcie i chropowatej powierzchni, a proces sprzyja dodatkowo utlenianiu metalu. W efekcie proszki wytwarzane tą metodą charakteryzują się podwyższoną zawartością tlenu, obniżoną gęstością nasypową oraz ograniczoną zdolnością do swobodnego przepływu, co wyklucza ich zastosowanie w technologiach addytywnych wymagających wysokiej jakości materiału wsadowego [73].

W przypadku stopów specjalnych, takich jak stopy tytanu czy nadstopy niklu, stosowana jest między innymi technika *Electrode Induction Melting Gas Atomization* (EIGA), w której elektroda jest topiona bezkontaktowo za pomocą prądu indukcyjnego, a następnie ciekły metal rozdrabniany jest strumieniem gazu. Brak kontaktu ciekłego metalu z naczyniem pośrednim minimalizuje ryzyko zanieczyszczenia, a uzyskiwany proszek charakteryzuje się wysoką czystością chemiczną i kulistą morfologią [74]. Podobnie jak atomizacja

ultradźwiękowa, metoda EIGA pozwala osiągnąć kompromis pomiędzy czystością proszków, ich kształtem a kosztami wytwarzania, co sprawia, że zyskuje coraz większe znaczenie w kontekście zaawansowanych stopów stosowanych w technologiach przyrostowych [75].

Na jakość proszków wpływa nie tylko zastosowana metoda ich wytwarzania, lecz również cechy fizyczne, takie jak morfologia oraz rozkład wielkości cząstek. Morfologia decyduje o właściwościach przepływowych proszku i ma istotne znaczenie dla jednorodności nakładania kolejnych warstw podczas procesu wytwarzania przyrostowego. Cząstki o kulistym kształcie i gładkiej powierzchni umożliwiają równomierne rozprowadzanie materiału i sprzyjają uzyskaniu wysokiej gęstości upakowania. Natomiast obecność przyczepionych do powierzchni drobniejszych fragmentów lub nieregularności geometrycznych ogranicza zdolność proszku do swobodnego przepływu, co może prowadzić do powstawania aglomeratów oraz pustek w złożu proszkowym [76]. Ponadto nieregularna powierzchnia cząstek wpływa na sposób absorpcji energii przez proszek, co może prowadzić do lokalnych przegrzań i zaburzeń w stabilności kąpielii ciekłego metalu, zwiększając ryzyko defektów takich jak rozchłapywanie, porowatość czy nieregularne przetopienie.

Wielkość cząstek stanowi równie istotny parametr wpływający na przydatność proszku w technologiach przyrostowych. Jednorodny rozkład wielkości sprzyja stabilnemu przebiegowi stapiania dzięki bardziej równomiernemu rozkładowi energii cieplnej w objętości przetapianej warstwy. Obecność zarówno drobnych, jak i większych frakcji może poprawiać zagęszczenie proszku, umożliwiając lepsze wypełnianie przestrzeni między cząstkami, co z kolei przekłada się na zwiększoną gęstość upakowania oraz korzystniejsze właściwości mechaniczne wytworzonych elementów. Obecność cząstek o średnicy mniejszej niż 10 μm prowadzi do zwiększenia sił kohezji i pogorszenia przepływowości proszku, co skutkuje nierównomiernym nakładaniem kolejnych warstw. Natomiast udział cząstek o średnicy przekraczającej 60-70 μm może skutkować ich niepełnym stopieniem w trakcie procesu, co prowadzi do powstawania defektów w postaci niezintegrowanych fragmentów w strukturze wytworzonego materiału [77].

Kolejnym istotnym aspektem jest zawartość gazów, które mogą zostać zaabsorbowane przez proszek na etapie atomizacji, przechowywania lub recyklingu. Do głównych zanieczyszczeń należą tlen, azot oraz wodór. Tlen sprzyja tworzeniu się tlenkowych wtrąceń, które w stopach tytanu, w postaci cząstek TiO_2 , mogą stanowić lokalne zarodki pęknięć zmęczeniowych. Azot, mimo że powoduje wzrost twardości, prowadzi równocześnie do zwiększenia kruchości, co jest szczególnie niepożądane w przypadku stali oraz stopów niklu. Wodór natomiast sprzyja powstawaniu porowatości oraz zjawisku kruchości w stopach tytanu i nadstopach niklu.

W przypadku proszków przeznaczonych do zastosowań o podwyższonych wymaganiach, takich jak przemysł lotniczy czy biomedycyna, zawartość tlenu i azotu nie powinna przekraczać 0,1% masy [78].

W kontekście technologii przyrostowych coraz większego znaczenia nabiera kwestia ponownego wykorzystania proszków. Choć z ekonomicznego punktu widzenia recykling jest korzystny, każdy kolejny cykl użytkowania wiąże się z postępującymi zmianami niepożądanymi, takimi jak wzrost zawartości tlenu i azotu, pogrubienie warstwy tlenków na powierzchni cząstek czy pogorszenie właściwości przepływowych. W przypadku proszków stopu Ti-6Al-4V wykazano wzrost zawartości tlenu z 0,067% do 0,090% masy po 30 cyklach recyklingu, co korelowało ze spadkiem właściwości mechanicznych [79]. Podobne efekty odnotowano w przypadku stopów niklu, gdzie wielokrotne użycie skutkowało obniżeniem przepływowości oraz wzrostem porowatości. Z tego względu konieczne jest wdrażanie ściśle kontrolowanych procedur ponownego użycia proszku oraz systematyczne monitorowanie jego parametrów jakościowych [80].

Niejednorodność oraz obecność zanieczyszczeń w proszku wpływają bezpośrednio na mikrostrukturę i właściwości wytwarzanych elementów. Nierównomierne nakładanie warstw lub niepełne przetopienie cząstek może skutkować powstawaniem porów wynikających z niedostatecznego połączenia materiału. Z kolei gazy uwięzione w proszku prowadzą do tworzenia porów gazowych w strukturze materiału. Nadmierna energia dostarczana w procesie może dodatkowo sprzyjać powstawaniu defektów o morfologii typu *keyhole*, gdy lokalna gęstość mocy wiązki (laserowej lub elektronowej) jest zbyt wysoka, co prowadzi do głębokiej i wąskiej strefy przetopienia, przypominającej w przekroju pionowym kształt dziurki od klucza. W konsekwencji dochodzi do obniżenia wytrzymałości na rozciąganie, spadku plastyczności oraz wyraźnego pogorszenia trwałości zmęczeniowej [81].

Zapewnienie wysokiej jakości proszków metalicznych stosowanych w technologiach przyrostowych wymaga systematycznej i metrologicznie spójnej kontroli ich właściwości. Kompleksowa charakterystyka powinna obejmować analizę chemiczną ocenę morfologii przy użyciu mikroskopii elektronowej, pomiary rozkładu wielkości cząstek, testy przepływowości i gęstości nasypowej oraz badania powierzchniowe z wykorzystaniem technik spektroskopowych. Zakres wymagań w tym obszarze określają międzynarodowe dokumenty normalizacyjne, dotyczące metod charakterystyki proszków metalicznych przeznaczonych do technologii przyrostowych [82]. Rygorystyczne stosowanie tych norm i metod referencyjnych umożliwia uzyskanie powtarzalnych wyników, porównywalnych pomiędzy

różnymi laboratoriami, oraz stanowi podstawę certyfikacji proszków i elementów AM w zastosowaniach o krytycznym znaczeniu dla bezpieczeństwa [83].

Do oznaczania głównych pierwiastków stopowych oraz domieszek w zakresie śladowym (ppm) stosuje się spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES, ICP-MS). Metody te charakteryzują się niską granicą oznaczalności i wysoką precyzją, umożliwiając prowadzenie analiz pierwiastkowych zgodnie z wymaganiami w zakresie certyfikacji proszków metalicznych do technologii przyrostowych. Metody te stosowane są rutynowo do oceny jednorodności i zgodności składu chemicznego proszków przeznaczonych do technologii przyrostowych [83].

Oznaczanie zawartości pierwiastków gazowych (O, N, H) prowadzi się z wykorzystaniem analizatorów elementarnych, w których próbka poddawana jest rozkładowi termicznemu w atmosferze obojętnego gazu nośnego (najczęściej helu lub argonu), a uwolnione gazy są wykrywane za pomocą detektorów podczerwieni (IR) lub termokonduktometrycznych (TC). Technika ta znajduje szerokie zastosowanie w ocenie jakości proszków metalicznych do AM, w szczególności w przypadku nadstopów niklu oraz stopów tytanu [84]. Zawartość węgla i siarki oznacza się metodą spalania w atmosferze czystego tlenu, przy użyciu analizatorów elementarnych z detekcją produktów gazowych za pomocą spektrometrii w podczerwieni [85].

Fluorescencja rentgenowska (XRF) wykorzystywana jest jako szybka metoda przesiewowa do identyfikacji zanieczyszczeń i oceny czystości chemicznej proszku, bez konieczności przygotowania próbki w postaci roztworu [86]. W przypadku analiz ultraśladowych oraz profilowania głębokościowego stosowane są techniki GD-MS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*) i GD-OES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*), umożliwiające określenie rozkładu pierwiastków na przekroju próbki z rozdzielczością rzędu mikrometrów [87]. W praktyce laboratoryjnej analityka składu chemicznego proszków metalicznych musi być oparta na certyfikowanych materiałach odniesienia, odpowiadających składem analizowanemu stopowi [88]. Tylko wtedy możliwe jest zapewnienie spójności metrologicznej oraz porównywalności wyników między laboratoriami. Brak odpowiednich materiałów odniesienia ogranicza wiarygodność wyników, utrudnia walidację metod i uniemożliwia pełne potwierdzenie trafności uzyskiwanych danych, szczególnie w zastosowaniach o krytycznym znaczeniu.

1.6. Materiały odniesienia jako podstawa jakości analitycznej i spójności pomiarowej

Materiały odniesienia (RM) definiuje się jako kategorię materiałów przygotowanych w sposób zapewniający wystarczającą jednorodność i stabilność określonych właściwości, co umożliwia ich stosowanie jako wzorców metrologicznych w pomiarach i badaniach [89]. Certyfikowane materiały odniesienia (CRM) stanowią najbardziej rygorystycznie scharakteryzowaną grupę w tej kategorii. Każdemu z nich towarzyszy certyfikat zawierający przypisane wartości właściwości, odpowiadające im niepewności pomiarowe oraz deklarację spójności metrologicznej [90]. Terminologię związaną z materiałami odniesienia ujednolicono w dokumencie ISO Guide 30:2015 [91]. Dokument ten rozróżnia między innymi takie pojęcia jak „wartość odniesienia”, rozumianą ogólnie jako przypisana właściwości materiału wartość, „wartość certyfikowana”, czyli wartość popartą pełną oceną niepewności i spójnością metrologiczną, „wartość indykatywna”, podawaną jako orientacyjne oszacowanie właściwości bez pełnej procedury certyfikacyjnej, oraz „wartość niecertyfikowana”, oznaczającą wartość wskazaną przez producenta materiału bez formalnej certyfikacji i zazwyczaj bez określonej niepewności. Wartości indykatywne i niecertyfikowane mogą być stosowane do zadań takich jak ocena powtarzalności pomiarów czy sprawdzenie precyzji aparatury. Z kolei wartości certyfikowane są niezbędne w sytuacjach, w których wymagane jest zapewnienie spójności metrologicznej i porównywalności wyników, na przykład przy kalibracji przyrządów pomiarowych lub walidacji metod analitycznych, jak przedstawiono w Tabeli 2. Praktyczne wykorzystanie tych wartości wiąże się z koniecznością spełnienia szeregu wymagań formalnych, w tym odpowiedniego opracowania certyfikatów. Dokumenty te muszą zawierać między innymi przypisane wartości wraz z ich niepewnościami, deklarację spójności metrologicznej, dane dotyczące stabilności i jednorodności, warunki przechowywania i stosowania oraz informacje identyfikujące producenta.

Tabela 2. Klasyfikacja rodzajów wartości przypisywanych materiałom odniesienia zgodnie z ISO Guide 30:2015 [91]

Kategoria materiału odniesienia	Rodzaj wartości	Charakterystyka	Typowe zastosowania
Materiały odniesienia	Wartość indykatorywna	Orientacyjne oszacowanie właściwości, bez pełnej procedury certyfikacyjnej	Ocena powtarzalności, sprawdzenie precyzji
	Wartość niecertyfikowana	Wartość podana przez producenta, zwykle bez oszacowanej niepewności	Zastosowania wewnętrzne, orientacyjne
Certyfikowane materiały odniesienia	Wartość certyfikowana	Wartość przypisana w procesie certyfikacji, z pełną niepewnością i spójnością metrologiczną	Kalibracja, walidacja, zapewnienie spójności metrologicznej

W tym kontekście istotne znaczenie mają wymagania dotyczące treści certyfikatów, które obejmują obowiązek podania wartości przypisanych i niepewności, deklaracji spójności metrologicznej, danych dotyczących stabilności i jednorodności, warunków przechowywania i stosowania oraz informacji o producencie.

Znaczenie metrologiczne certyfikowanych materiałów odniesienia wynika z ich roli jako elementu łańcucha spójności. Wyniki pomiarów oparte na takich materiałach mogą być powiązane z jednostkami układu SI poprzez udokumentowany i nieprzerwany ciąg wzorcowań, w którym każdy etap wnosi wkład do całkowitej niepewności. W wielu obszarach, takich jak analiza chemiczna, monitoring środowiska czy badania biologiczne, bezpośrednia implementacja jednostek SI w pomiarach napotyka istotne ograniczenia techniczne. W takich przypadkach certyfikowane materiały odniesienia stanowią jedyny praktyczny sposób zapewnienia spójności pomiarowej i porównywalności wyników. Umożliwiają także wykrywanie błędów systematycznych, weryfikację trafności metod oraz opracowanie budżetów niepewności [92]. Rola certyfikowanych materiałów odniesienia jest szczególnie widoczna w systemach zapewnienia jakości laboratoriów badawczych i wzorcujących. Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025:2017 [93], laboratoria są zobowiązane do ciągłego monitorowania ważności uzyskiwanych wyników, a jednym z podstawowych narzędzi służących realizacji tego obowiązku jest stosowanie materiałów odniesienia i materiałów kontroli jakości.

Zastosowania certyfikowanych materiałów odniesienia obejmują szeroki zakres działań istotnych dla praktyki laboratoryjnej. Zgodnie z ISO Guide 33:2015 [94], materiały

te wykorzystywane są między innymi do kalibracji przyrządów pomiarowych, walidacji i weryfikacji metod badawczych, oceny trafności uzyskiwanych wyników, rutynowej kontroli jakości, badań międzylaboratoryjnych oraz przypisywania wartości innym materiałom odniesienia. W tych zastosowaniach pełnią one funkcję wzorców umożliwiających transfer wartości i zapewniających porównywalność wyników w skali globalnej. Stanowią tym samym niezbędny element infrastruktury metrologicznej, umożliwiający zachowanie spójności pomiarowej i wiarygodności wyników w różnych obszarach badań i zastosowań przemysłowych [95].

Miarodajność wartości certyfikowanych w przypadku CRM nie wynika wyłącznie z ich charakterystyki, lecz jest zapewniana przez spójny system międzynarodowych norm regulujących ich wytwarzanie, certyfikację i stosowanie. Normy te określają wymagania kompetencyjne dla producentów, definiują podstawy statystyczne i techniczne certyfikacji oraz włączają certyfikowane materiały odniesienia do systemów zapewnienia jakości funkcjonujących w laboratoriach akredytowanych.

Ramy kompetencyjne dla producentów materiałów odniesienia określa norma ISO 17034 [96], która zastąpiła wcześniejszy przewodnik ISO Guide 34:2009 [97]. Dokument ten precyzuje wymagania dotyczące systemu zarządzania i kompetencji technicznych, obejmujące planowanie produkcji, charakteryzację materiałów, przypisywanie wartości wraz z niepewnością oraz opracowanie certyfikatów. Zarówno laboratoria działające w strukturach producenta, jak i zewnętrzni podwykonawcy muszą spełniać wymagania normy ISO/IEC 17025 [93], co zapewnia utrzymanie spójności pomiarowej i ważności wyników analitycznych w całym procesie certyfikacji.

Wdrożenie wymagań normy ISO 17034 [96] odbywa się poprzez krajowe jednostki akredytacyjne, działające w ramach systemów wzajemnego uznawania. Na poziomie globalnym funkcjonuje ILAC MRA (*International Laboratory Accreditation Cooperation - Mutual Recognition Arrangement*), czyli porozumienie gwarantujące, że akredytacje nadane w jednym kraju są uznawane przez pozostałe jednostki uczestniczące. W Europie analogiczną funkcję pełni EA MLA (*European co-operation for Accreditation - Multilateral Agreement*). W efekcie certyfikaty i raporty wydawane przez producentów certyfikowanych materiałów odniesienia akredytowanych zgodnie z ISO 17034 [96] mają międzynarodową ważność. Do najważniejszych instytucji akredytujących należą m.in. PCA (Polskie Centrum Akredytacji), *Deutsche Akkreditierungsstelle* (DAkkS) w Niemczech, *United Kingdom Accreditation Service* (UKAS) w Wielkiej Brytanii, ANSI National Accreditation Board (ANAB) oraz American Association for Laboratory Accreditation w Stanach Zjednoczonych,

Accreditation Commission for Conformity Assessment Bodies (ACCAB) w Indiach, *China National Accreditation Service for Conformity Assessment, (CNAS)* w Chinach, *Japan Accreditation Board (JAB)* w Japonii oraz *National Association of Testing Authorities (NATA)* w Australii. Podstawy statystyczne i techniczne procesu certyfikacji zostały gruntownie zaktualizowane wraz z opublikowaniem normy ISO 33405:2024 [98], która zastąpiła wcześniej stosowany dokument ISO Guide 35:2017 [99]. Norma ta zawiera szczegółowe wytyczne dotyczące charakteryzacji materiałów kandydujących, oceny jednorodności wewnątrz i pomiędzy jednostkami, badań stabilności krótkoterminowej i długoterminowej oraz ustanowienia spójności metrologicznej wartości certyfikowanych. Ujęto również w niej znaczenie badań międzylaboratoryjnych, konieczność uwzględnienia niepewności związanej ze stabilnością w budżecie niepewności oraz stosowanie podejścia opartego na zarządzaniu ryzykiem.

Zmiany te są elementem szerszej aktualizacji systemu dokumentów normalizacyjnych w zakresie materiałów odniesienia. W jej ramach opublikowano także ISO 33401:2024 [100], określającą wymagania dotyczące zawartości certyfikatów (zamiast ISO Guide 31:2000 [101]), oraz ISO 33403:2024 [102], obejmującą zaktualizowane dobre praktyki w zakresie stosowania materiałów odniesienia (zamiast ISO Guide 33:2015). Uzupełnieniem jest raport techniczny ISO/TR 33402:2025 [103], zawierający zalecenia dotyczące przygotowania, homogenizacji, pakowania i przechowywania materiałów.

W systemach zapewnienia jakości laboratoriów certyfikowane materiały odniesienia pełnią funkcję narzędzi do kalibracji aparatury, walidacji metod, rutynowej kontroli jakości oraz przypisywania wartości materiałom odniesienia opracowywanym wewnętrznie. Oprócz wymagań wynikających z dokumentów normatywnych, w praktyce laboratoriów szeroko stosowane są przewodniki opracowane przez międzynarodowe organizacje branżowe. Przykładem są publikacje Eurachem, które wiążą stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia z wykazywaniem spójności pomiarowej i potwierdzaniem ważności wyników zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025. Należą do nich m.in. przewodniki Eurachem/CITA: *Guide to Quality in Analytical Chemistry - An Aid to Accreditation* [104] oraz "*The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*" [105]. Dokumenty te podkreślają, że w laboratoriach akredytowanych dobór materiałów odniesienia stanowi kluczowy element zapewnienia jakości, a wiarygodność wyników wymaga jednoznacznego potwierdzenia poprzez odpowiednią dokumentację.

W Polsce wymagania dotyczące akredytacji producentów materiałów odniesienia oraz certyfikowanych materiałów odniesienia określa dokument DARM-01 [106], opracowany

przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA). Stanowi on krajową implementację normy ISO 17034 [96] i pełni funkcję interpretacyjną względem jej postanowień, uwzględniając specyfikę krajowego systemu oceny zgodności. Dokument zawiera szczegółowe wymagania dotyczące systemu zarządzania, kompetencji technicznych, nadzoru nad procesem produkcji i charakteryzacji materiałów odniesienia, a także opracowania certyfikatów i dokumentacji towarzyszącej. DARM-01 [106] określa również kryteria stosowane przez jednostki akredytujące w procesie oceny kompetencji, zapewniając tym samym spójność i przejrzystość procedur akredytacyjnych. Zgodność z wymaganiami dokumentu stanowi podstawę przyznawania w Polsce formalnej akredytacji w zakresie produkcji materiałów odniesienia, co umożliwia uznawanie tych materiałów w ramach systemów wzajemnego uznawania, takich jak EA MLA oraz ILAC MRA.

Certyfikowane materiały odniesienia stanowią część zintegrowanego systemu metrologicznego, którego zadaniem jest zapewnienie ciągłości odniesienia wyników pomiarów do jednostek układu SI. Ich funkcjonowanie odbywa się w ramach ujednoliconego porządku normatywnego, przedstawionego Tabeli 3, obejmującego wymagania kompetencyjne wobec producentów, zasady charakteryzacji materiałów, ocenę jednorodności i stabilności oraz szacowanie niepewności. Tym samym stanowią one element operacyjny globalnej infrastruktury metrologicznej, umożliwiający zachowanie spójności i porównywalności wyników w skali międzynarodowej.

Tabela 3. Kluczowe dokumenty normatywne i przewodniki dotyczące certyfikowanych materiałów odniesienia, zakres regulacji i rola w systemie metrologicznym

Dokument	Zakres / przedmiot regulacji	Rola w systemie certyfikowanych materiałów odniesienia
ISO Guide 30:2015	Terminologia dotycząca materiałów odniesienia	Zapewnienie spójności definicji
ISO Guide 31:2000 wycofany, zastąpiony przez ISO 33401:2024	Treść certyfikatów i dokumentacji	Wymagania dotyczące danych zawartych w certyfikatach
ISO 33401:2024	Certyfikaty, etykiety i dokumentacja	Jednoznaczna i ujednolicona struktura certyfikatów certyfikowanych materiałów odniesienia

Tabela 3. cd. Kluczowe dokumenty normatywne i przewodniki dotyczące certyfikowanych materiałów odniesienia, zakres regulacji i rola w systemie metrologicznym

Dokument	Zakres / przedmiot regulacji	Rola w systemie certyfikowanych materiałów odniesienia
ISO Guide 33:2015 wycofany, zastąpiony przez ISO 33403:2024	Dobre praktyki stosowania materiałów odniesienia	Ogólne wskazówki dotyczące stosowania materiałów odniesienia
ISO 33403:2024	Dobre praktyki stosowania materiałów odniesienia	Zastosowania w kalibracji przyrządów pomiarowych, walidacji metod badawczych, kontroli jakości oraz badaniach międzylaboratoryjnych
ISO Guide 34:2009 wycofany, zastąpiony przez ISO 17034:2016	Kompetencje producentów materiałów odniesienia	Norma nadrzędna określająca wymagania wobec producentów
ISO 17034:2016	Kompetencje producentów materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia	System zarządzania, kompetencje techniczne, proces produkcji, certyfikacja
ISO Guide 35:2017 wycofany, zastąpiony przez ISO 33405:2024	Charakteryzacja, ocena jednorodności, ocena stabilności, budżet niepewności	Podstawa statystyczna procesu certyfikacji
ISO 33405:2024	Charakteryzacja, jednorodność, stabilność, budżet niepewności	Kluczowa norma techniczna procesu certyfikacji certyfikowanych materiałów odniesienia
ISO/TR 33402:2025	Dobre praktyki przygotowania materiałów odniesienia	Zalecenia praktyczne dotyczące przygotowania, homogenizacji, pakowania i przechowywania materiałów
ISO 17025:2017	Kompetencje laboratoriów badawczych i wzorcujących	Zapewnienie spójności pomiarowej oraz ważności wyników uzyskiwanych w laboratoriach
Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation	Systemy zapewnienia jakości w analizie chemicznej	Integracja certyfikowanych materiałów odniesienia z walidacją metod i kontrolą jakości w laboratoriach akredytowanych

Tabela 3. cd. Kluczowe dokumenty normatywne i przewodniki dotyczące certyfikowanych materiałów odniesienia, zakres regulacji i rola w systemie metrologicznym

Dokument	Zakres / przedmiot regulacji	Rola w systemie certyfikowanych materiałów odniesienia
Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics	Walidacja i weryfikacja metod analitycznych, pobieranie i postępowanie z próbkami, dokumentacja, parametry wydajności	Aktualne wytyczne dla laboratoriów; powiązanie stosowania materiałów odniesienia z wymaganiami normy ISO 17025; rozszerzenia dot. próbkowania i funkcji kalibracyjnej
DARM-01	Wymagania dla akredytacji producentów materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia	Krajowa podstawa akredytacji producentów certyfikowanych materiałów odniesienia
System uznawania i akredytacji ILAC MRA/EA MLA	Międzynarodowe uznawanie wyników i akredytacji	Zapewnienie globalnej wiarygodności i akceptacji certyfikowanych materiałów odniesienia

1.7. Dostępność certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych

Rozwój certyfikowanych materiałów odniesienia dla stopów metali od początku przebiegał w ścisłym powiązaniu z konwencjonalnymi procesami metalurgicznymi. Technologie te do dziś stanowią podstawę ich wytwarzania. Procedura polega na odlewaniu stopów o kontrolowanym składzie chemicznym, następnie na ocenie ich jednorodności, a w dalszej kolejności na przetwarzaniu do postaci dysków, bloków lub wiórów. Formy lite, projektowane przede wszystkim do wzorcowania metod spektrometrycznych, nie tylko dominowały w początkowych etapach rozwoju, lecz także nadal stanowią zasadniczą część rynku metalicznych materiałów odniesienia.

Według stanu na sierpień 2025 dostępność certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych jest bardzo ograniczona. Analiza baz danych głównych światowych producentów *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA), *Brammer Standards Company* (USA), *Bureau of Analysed Samples Ltd.* (BAS, Wielka Brytania), *China National Research Centre for Certified Reference Materials* (CNRM, Chiny)

oraz LGC Standards/ARMI-MBH (Wielka Brytania/USA) wykazała, że materiały proszkowe stanowią jedynie marginalną część całkowitej oferty. Dodatkowym problemem jest fakt, że część z nich opiera się na certyfikatach wydanych ponad trzy dekady temu (np. NIST 127b z 1990 r., NIST 1129 z 1989 r., CNRM GBW 20231-02302 z 1991 r.), które nie spełniają współczesnych wymagań stawianych materiałom stosowanym w metalurgii proszków i technologiach przyrostowych. Zgromadzone dane jednoznacznie potwierdzają, że certyfikowane proszki metaliczne pozostają kategorią materiałów odniesienia o marginalnej reprezentacji w globalnej ofercie rynkowej. Przegląd certyfikowanych materiałów odniesienia oferowanych obecnie na rynku przedstawiono Tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych

Producent	Nazwa wzorca	Matryca	Rok wydania certyfikatu	Atestowane pierwiastki
NIST	127b	Stop 40Sn-60Pb	1990	As, Bi, Co, Ni, Si, Sn, Sb
NIST	1129	Stop 63Sn-37Pb	1989	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Ni, Sb, Sn
Brammer Standards	BS HPN-1	Czysty nikiel	2017	Al, C, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, O, P, Pb, Si
BAS	BCS 177/2	Stop ołów-cyna-antymon	2012	As, Bi, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn
CNRM	GBW 20231-02302	Stop cyny	1991	As, Bi, Cu, Pb, Sb, Sn
LGC/ARMI-MBH	IARM Fe316L-18	Stal nierdzewna 316L	2018	Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, S, Si, Sn, Ti, V, W
LGC/ARMI-MBH	IARM Ti64P-18	Stop tytanu Ti-6Al-4V	2018	Al, C, Fe, H, Mn, N, O, S, Sn, V
LGC/ARMI-MBH	IARM Ni718P-18	Stop niklu Inconel 718	2018	Al, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, S, Si, Ta, Ti, V, W

Wśród wskazanych producentów jedynie LGC Standards/ARMI-MBH oferuje materiały odniesienia sprzedawane wprost jako „*Additive Manufacturing Powders*”, obejmujące stal nierdzewną 316L (IARM Fe316L-18), stop tytanu Ti-6Al-4V (IARM Ti64P-18) oraz stop niklu Inconel 718 (IARM Ni718P-18). Certyfikaty towarzyszące tym materiałom wskazują jednak na istotne ograniczenia metodyczne w świetle aktualnych wymagań normy ISO 33405:2024 [98]. Analiza certyfikatów IARM Fe316L-18, IARM Ti64P-18 oraz IARM Ni718P-18 ujawnia

szereg ograniczeń i niezgodności względem aktualnych wymagań normatywnych dotyczących certyfikacji materiałów odniesienia, w szczególności w obszarze obliczania i raportowania niepewności certyfikowanych wartości oraz dokumentowania procedur statystycznych. Choć dokumenty formalnie deklarują zgodność z ogólnymi zasadami ISO 17025 [93] i odwołania do materiałów odniesienia NIST, ich treść wskazuje na znaczące uproszczenia metodologiczne, które podważają wiarygodność certyfikacji z perspektywy współczesnych standardów.

Najbardziej problematyczny jest sposób przedstawienia i wyznaczenia niepewności przypisanych wartości. W certyfikatach zastosowano uproszczoną formułę, w której niepewność rozszerzoną U_{CRM} wyrażono jako pierwiastek z sumy kwadratów niepewności związanej z jednorodnością oraz odchylenia standardowego, podzielonej przez liczbę obserwacji i pomnożonej przez współczynnik t dla poziomu ufności 95% (1).

$$U_{CRM} = \frac{\sqrt{H^2 + S^2}}{\sqrt{n}} t \quad (1)$$

gdzie:

H - niepewność wynikająca z niejednorodności materiału,

S - odchylenie standardowe,

t - wartość t -Studenta dla przedziału ufności 95%,

n - liczba obserwacji (powtórzeń pomiarowych).

Ponadto nieprecyzyjny sposób zapisu niepewności wskazania, czy dotyczą one wartości standardowych, czy rozszerzonych dla zadanego współczynnika k , wprowadza niejednoznaczność, która utrudnia praktyczne wykorzystanie certyfikatów w kontroli jakości i porównaniach międzylaboratoryjnych.

Tak skonstruowany model pomija konieczność wyodrębnienia składowych niepewności związanych z procesem charakteryzacji, jednorodnością między jednostkami, stabilnością krótkoterminową i długoterminową oraz potencjalnym wpływem transportu, które zgodnie z ISO 33405:2024 [98] powinny być jednoznacznie zidentyfikowane i udokumentowane. W rezultacie podane wartości niepewności są nieprzejrzyste i trudne do porównania z certyfikatami opracowanymi według aktualnych wytycznych. Kolejnym ograniczeniem jest sposób oceny jednorodności materiału. Certyfikaty wskazują, że badania przeprowadzono wyłącznie metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Metoda ta pozwala ocenić jednorodność pierwiastków średnich i ciężkich, natomiast nie zapewnia odpowiedniej czułości dla pierwiastków lekkich, takich jak C, N, O, H czy S, które w przypadku proszków do technologii przyrostowych mają kluczowe znaczenie dla jakości materiału. Ograniczenie

testów jednorodności do pomiarów XRF oznacza zatem, że krytyczne właściwości proszków nie zostały zweryfikowane, co istotnie obniża metrologiczną wartość omawianych certyfikatów. Nieprecyzyjnie opisano również procedurę doboru próbek. Certyfikat zawiera jedynie wzór do wyznaczenia minimalnej liczby jednostek do badań jednorodności (2)

$$N_{min} = \max(10, \sqrt[3]{N_{prod}}) \quad (2)$$

gdzie:

N_{min} - najmniejsza liczba próbek użytych do testu jednorodności

N_{prod} - liczba wyprodukowanych jednostek materiału odniesienia.

Brak pełnej dokumentacji statystycznej jest niezgodny z zasadą przejrzystości określaną w normach ISO. W certyfikatach nie uwzględniono badań stabilności materiału. Zawarte jest jedynie ogólne stwierdzenie, że „certyfikacja jest ważna bezterminowo, pod warunkiem odpowiedniego przechowywania”. Aktualne wytyczne normatywne wymagają natomiast przeprowadzania badań stabilności krótkoterminowej (m.in. w warunkach transportu) i długoterminowej (w czasie przechowywania) oraz jednoznacznego raportowania ich wyników w certyfikacie. Brak takich informacji ogranicza możliwość oceny trwałości materiału oraz jego przydatności do długookresowego stosowania. Dodatkowo, mimo deklarowanego udziału kilku laboratoriów oraz odniesień do materiałów NIST, dokument nie przedstawia jednoznacznej ścieżki spójności metrologicznej. Nie wskazano, w jaki sposób wartości przypisane CRM zostały powiązane z wartościami certyfikowanymi w SRM ani które ogniwa łańcucha spójności zostały formalnie potwierdzone. Zgodnie z ISO 33405:2024 [98] informacje te powinny być jednoznacznie udokumentowane, aby użytkownik mógł ocenić wiarygodność i porównywalność wyników.

Analiza certyfikatów IARM Fe316L-18, IARM Ti64P-18 oraz IARM Ni718P-18 pokazuje, że mimo formalnie uporządkowanej prezentacji wartości chemicznych i odpowiadających im niepewności, ich struktura nie spełnia wymagań określonych w normie ISO 33405:2024 [98]. Brak danych dotyczących stabilności, ograniczony zakres oceny jednorodności, brak jawnej dokumentacji ANOVA, niejednoznaczny sposób prezentacji niepewności oraz niewystarczająco przejrzysty opis łańcucha spójności metrologicznej wskazują na niedostatki w sposobie certyfikacji. Ograniczenia te są wspólne dla wszystkich trzech certyfikatów i ujawniają niedostatki metodologiczne charakterystyczne dla obecnie dostępnych proszkowych materiałów odniesienia. Przeprowadzona ocena potwierdziła istnienie istotnej luki rynkowej. Proszki metaliczne stanowią podstawę technologii

przyrostowych, tymczasem ich certyfikowane odpowiedniki są w większości niedostępne, przestarzałe lub nieudokumentowane zgodnie z aktualnymi wymaganiami normatywnymi. Obecna sytuacja wskazuje na potrzebę opracowania nowych proszkowych materiałów odniesienia, które będą łączyły pełną charakteryzację chemiczną z walidacją metrologiczną oraz przejrzystym budżetem niepewności. Tego rodzaju materiały mogą w pełni odpowiadać współczesnym wymaganiom przemysłu i umożliwiać zapewnienie międzynarodowej porównywalności wyników pomiarowych.

1.8. Nowe wyzwania i kierunki dalszych badań

Rozwój technologii przyrostowych, w szczególności w sektorach o krytycznym znaczeniu, takich jak lotnictwo, energetyka i medycyna, stawia przed metrologią chemiczną nowe wyzwania związane z kontrolą jakości proszków metalicznych. Właściwości mechaniczne, strukturalne i eksploatacyjne elementów wytwarzanych metodą druku 3D zależą bezpośrednio od jakości materiału wsadowego, co wymusza potrzebę stosowania miarodajnych i dobrze scharakteryzowanych materiałów odniesienia w formie odpowiadającej proszkom stosowanym w technologii AM.

Pomimo rosnącego zapotrzebowania, dostępność certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych pozostaje bardzo ograniczona. Na rynku dostępne są jedynie pojedyncze wzorce oferowane przez nielicznych producentów, a ich certyfikacja prowadzona była w oparciu o uproszczone procedury, które nie spełniają aktualnych wymagań normatywnych. Brakuje w nich jednoznacznie udokumentowanej spójności metrologicznej i pełnej oceny stabilności. Duża powierzchnia właściwa proszków zwiększa ich reaktywność, sprzyjając interakcjom z tlenem, wilgocią czy dwutlenkiem węgla, co prowadzi do zmian składu chemicznego i obniżenia stabilności w czasie przechowywania [107].

Proszki metaliczne jako forma fizyczna CRM stawiają przed producentami dodatkowe wymagania, wykraczające poza te, które dotyczą materiałów litych. Ze względu na podatność na segregację cząstek według wielkości i gęstości, istnieje zwiększone ryzyko niejednorodności zarówno w skali mikro-, jak i makroskopowej. Zjawiska te mają bezpośredni wpływ na spójność pomiarową, zwłaszcza w kontekście metod spektrometrycznych. W analizach tego typu fizyczna forma próbki, w tym granulometria i morfologia, może istotnie wpływać na wyniki z powodu efektów matrycowych. Dlatego materiały odniesienia powinny odpowiadać

materiałom badanym nie tylko pod względem składu chemicznego, lecz również formy fizycznej [108].

Norma ISO 33405:2024 [98] nakłada na producentów obowiązek statystycznego wykazania jednorodności oraz stabilności materiału, przy zastosowaniu narzędzi takich jak analiza wariancji. Dodatkowo wymagana jest walidacja zastosowanych technik analitycznych, identyfikacja źródeł zmienności oraz pełna dokumentacja niepewności rozszerzonej wraz ze wskazaniem komponentów budżetu niepewności i odniesieniem do wartości wzorcowych. Zarządzanie ryzykiem stanowi integralny element procesu, obejmując identyfikację etapów o największym wpływie na spójność metrologiczną, w tym dobór próbek, monitorowanie warunków przechowywania, walidację procedur analitycznych oraz kontrolę stabilności w czasie. Brak spełnienia tych wymagań przez dostępne wzorce proszkowe uniemożliwia ich wykorzystanie jako narzędzi do jednoznacznej walidacji metod analitycznych, oceny jakości proszków wsadowych czy porównań międzylaboratoryjnych. Tym samym, istnieje luka metrologiczna, która stanowi poważną barierę dla rozwoju spójnych procedur kontroli jakości w technologiach przyrostowych.

Szczególnie istotna jest potrzeba opracowania certyfikowanych materiałów odniesienia dla grup materiałowych dominujących w metalurgii addytywnej, w tym stali nierdzewnych i nadstopów niklu. Ze względu na swoją odporność korozyjną, stabilność termiczną i dobre właściwości mechaniczne, materiały te są powszechnie stosowane w zastosowaniach o wysokich wymaganiach niezawodnościowych. Brak odpowiednich CRM w tej grupie uniemożliwia pełne wdrożenie wymagań normatywnych i stanowi krytyczne ograniczenie dla zapewnienia jakości procesów produkcyjnych. Opracowanie nowych materiałów odniesienia w postaci proszkowej jest zatem niezbędne dla zapewnienia międzynarodowej porównywalności wyników, walidacji technik analitycznych oraz skutecznej certyfikacji materiałów wsadowych w technologiach przyrostowych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Cel i zakres badań

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie i certyfikacja dwóch materiałów odniesienia w formie metalicznego proszku, przeznaczonych do zastosowań w technologiach przyrostowych z wykorzystaniem metali. Wybrano dwa układy materiałowe: stal nierdzewną typu 316L oraz stop niklu Inconel 718. Proces certyfikacji został przeprowadzony zgodnie

z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98] i obejmował ocenę jednorodności, badania stabilności krótkookresowej i długookresowej, wyznaczenie wartości właściwości chemicznych oraz oszacowanie związanej z nimi niepewności.

Wyznaczenie wartości przypisanych dla poszczególnych pierwiastków oparto na wynikach badań przeprowadzonych przez niezależne, kompetentne laboratoria. Zgromadzone dane poddano analizie z zastosowaniem odpornego podejścia statystycznego, zgodnie z procedurą opisaną w Algorytmie A normy ISO 13528:2022 [124]. Budżet niepewności został skonstruowany na podstawie trzech głównych składowych: niepewności wynikającej z procesu wyznaczania wartości certyfikowanych (charakteryzacji), niejednorodności materiału oraz jego stabilności długookresowej. Wkład związany ze stabilnością krótkookresową został oceniony empirycznie i uznany za pomijalny.

Okres ważności materiałów odniesienia oszacowano na podstawie modelu regresji liniowej, zgodnie z podejściem prognostycznym. W żadnym przypadku nie stwierdzono statystycznie istotnych trendów, jednak na potrzeby oszacowania niepewności propagowano błąd standardowy współczynnika kierunkowego regresji. Na tej podstawie przyjęto okresy ważności: 70 miesięcy dla materiału na bazie 316L oraz 75 miesięcy dla IN 718. Wartości te odpowiadają najkrótszemu prognozowanemu czasowi, po którym jakkolwiek z certyfikowanych pierwiastków mogłby przekroczyć dopuszczalny zakres wynikający z rozszerzonej niepewności.

Przeprowadzone badania wykazały, że pomimo znacznych różnic fizykochemicznych pomiędzy austenityczną stalą nierdzewną a stopem niklu, możliwe jest opracowanie stabilnych i metrologicznie miarodajnych materiałów odniesienia w formie proszkowej. Tym samym potwierdzono, że przyjęta strategia certyfikacji może być skutecznie stosowana wobec różnych rodzajów proszków metalicznych, co świadczy o jej uniwersalności i zdolności zapewnienia spójności pomiarowej w obszarze technologii wytwarzania przyrostowego.

2.2. Tezy pracy doktorskiej

1. Wdrożenie metodyki adaptacyjnej dla wymagań ISO 33405:2024 [98] w charakterystyce i certyfikacji proszkowych CRM z metali umożliwia przekładanie ogólnych zapisów normy na spójny zestaw procedur operacyjnych (SOP), przy zachowaniu pełnej identyfikowalności metrologicznej i powtarzalności procesu.

2. Zastosowanie schematu oceny jednorodności opartego na stratyfikowanym poborze próbek z trzech warstw opakowania oraz dziewięciu punktów pomiarowych, przy losowym doborze 10-13 jednostek partii, umożliwia metrologicznie uzasadnione wyznaczenie komponentów niepewności związanej z różnicami między jednostkami oraz niepewności wynikającej z różnic wewnątrz jednostki, zgodnie z wymaganiami ISO 33405:2024 [98].
3. Zastosowanie odpornej procedury wyznaczania wartości przypisanych w charakteryzacji międzylaboratoryjnej umożliwia uzyskanie stabilnych wartości certyfikowanych oraz realistycznych niepewności charakterystyki, bez arbitralnego odrzucania wyników, adekwatnych do certyfikacji proszków 316L i IN 7184.
4. Przeprowadzenie pełnej procedury certyfikacji proszków 316L i IN 718 według ISO 33405:2024 [98] potwierdza uniwersalny charakter przyjętej strategii oraz jej użyteczność w certyfikacji proszków o odmiennym składzie i morfologii.

2.3. Plan postępowania badawczego

W ramach realizacji pracy doktorskiej przyjęto strukturę postępowania badawczego opartą na pełnym cyklu certyfikacji materiałów odniesienia w postaci proszków metali, zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98]. Procedura objęła kolejno: preselekcję i wstępną charakterystykę partii wyjściowych, przygotowanie jednostek materiałowych, ocenę jednorodności wewnątrz- i międzyopakowaniowej, badania stabilności krótkoterminowej i długookresowej, wyznaczenie wartości przypisanych na podstawie wyników porównania międzylaboratoryjnego oraz oszacowanie budżetu niepewności, wraz z określeniem okresu ważności certyfikowanego materiału.

Każdy z wymienionych etapów został zaprojektowany tak, aby zapewnić pełną identyfikowalność metrologiczną, spójność pomiarową oraz zgodność z wymaganiami stawianymi materiałom odniesienia stosowanym w analizie chemicznej stopów metali. Dodatkowo, w pracy zweryfikowano skuteczność wybranych metod statystycznych, w tym zastosowanie odpornej estymacji (Huber, Algorytm A) oraz modelowania stabilności długookresowej za pomocą regresji liniowej, co pozwoliło ocenić zarówno operacyjną efektywność procedury, jak i jej potencjał adaptacyjny względem różnych klas materiałów.

3. Selekcja i wstępna charakterystyka wyjściowych partii proszków metalicznych

W ramach badań nad opracowaniem materiałów odniesienia dla technologii przyrostowych oceniono cztery partie proszków metalicznych: dwie stali austenitycznej typu 316L oraz po jednej partii IN 625 i IN 718, należących do grupy stopów niklu o wysokiej odporności korozyjnej i temperaturowej, klasyfikowanych jako nadstopy niklu. Materiały te pochodziły od dwóch niezależnych dostawców, określonych w niniejszej pracy jako Dostawca A i Dostawca B. Dostawca A, będący bezpośrednim producentem proszku, dostarczył próbki 316L oraz IN 625 przygotowane specjalnie na potrzeby wstępnej oceny ich jednorodności. Próbki te nie były objęte żadnym atestem producenta, nie zawierały danych dotyczących wielkości i rozkładu cząstek, morfologii powierzchni ani składu chemicznego. Natomiast Dostawca B udostępnił proszki 316L i IN 718 pochodzące z bieżącej produkcji przemysłowej. Do proszków dołączono komplet dokumentacji obejmującej certyfikat jakościowy oraz karty charakterystyki materiałów.

Do pobrania próbek służących ocenie wstępnej jednorodności partii 316L, IN 625 i IN 718 zastosowano procedurę zgodną z normą ASTM B215-15 [109]. Polegała ona na sukcesywnym pobieraniu porcji proszku ze strumienia materiału przesypywanego z opakowania źródłowego, w równych odstępach czasowych. Z każdej partii uzyskano w ten sposób po 10 jednostkowych próbek analitycznych. W celu zbadania jednorodności wybrane składniki stopowe oznaczono techniką ICP-OES, węgiel i siarkę oznaczono za pomocą automatycznego analizatora CS 600 natomiast tlen i azot zbadany został na analizatorze TCHEN 600. Wyznaczono średnią zawartość pierwiastków oraz współczynnik zmienności CV. Jako kryterium akceptacji przyjęto $CV \leq 5\%$. W Tabelach 5-8 zestawiono wyniki analiz chemicznych proszków stali 316L. Dane w Tabelach 5 i 6 dotyczą pierwiastków metalicznych oznaczanych metodą ICP-OES, natomiast tabele 7 i 8 obejmują pierwiastki niemetaliczne, analizowane metodami wysokotemperaturowej analizy elementarnej.

Tabela 5. Wyniki oznaczeń techniką ICP-OES: proszek 316 L, Dostawca A

Pierwiastek	Cr	Ni	Co	Mn	Mo	Cu
Zawartość [% m/m]	17,24	12,00	0,093	0,67	2,60	0,073
CV [%]	6,8	2,9	4,0	2,7	1,7	4,0

Tabela 6. Wyniki oznaczeń techniką ICP-OES: proszek 316 L, Dostawca B

Pierwiastek	Cr	Ni	Co	Mn	Mo	Cu
Zawartość [% m/m]	17,48	13,97	0,034	1,52	2,85	0,049
CV [%]	0,81	0,73	3,5	0,82	0,64	1,5

Tabela 7. Wyniki oznaczeń składników niemetalicznych: proszek 316 L, Dostawca A

Pierwiastek	C	S	O	N	H
Zawartość [% m/m]	0,011	0,015	0,076	0,022	0,0014
CV [%]	5,0	3,0	3,5	2,4	12

Tabela 8. Wyniki oznaczeń składników niemetalicznych: proszek 316 L, Dostawca B

Pierwiastek	C	S	O	N	H
Zawartość [% m/m]	0,019	0,0061	0,058	0,06	0,00016
CV [%]	3,9	3,4	6,1	3,6	57

Dla próbki od Dostawcy A tylko chrom przekroczył przyjęty próg, uzyskując wartość CV 6,8%. Pozostałe pierwiastki: nikiel, kobalt, mangan, molibden i miedź mieściły się w granicach dopuszczalnej zmienności, osiągając wartości od 1,7% do 4,0%. Z kolei próbka od Dostawcy B spełniła w pełni kryteria jednorodności, wszystkie pierwiastki uzyskały wartości CV poniżej 5%, z czego cztery nie przekroczyły 1%. Dla pierwiastków niemetalicznych próbka Dostawcy A spełniła wymagania w odniesieniu do węgla, siarki, tlenu i azotu, dla których współczynniki zmienności mieściły się w przedziale 2,4-5,0%. Istotne przekroczenie kryterium akceptacji wystąpiło w przypadku wodoru: współczynnik zmienności osiągnął wartość 12%. Dla stali 316L od Dostawcy B jedynie tlen przekroczył próg akceptacyjny.

W Tabelach 9-12 zestawiono wyniki oceny jednorodności proszków stopów niklu IN 625 i IN 718. Tabele 9 i 10 przedstawiają dane dla pierwiastków metalicznych oznaczanych techniką ICP-OES, natomiast tabele 11 i 12 obejmują pierwiastki niemetaliczne, analizowane metodami ekstrakcji wysokotemperaturowej.

Tabela 9. Wyniki oznaczeń techniką ICP-OES: proszek IN 625, Dostawca A

Pierwiastek	Cr	Ni	Mn	Fe	Mo	Nb	Ti
Zawartość [% m/m]	21,87	64,65	0,025	0,29	8,93	3,53	0,22
CV [%]	4,9	5,3	11	4,0	4,3	5,1	2,0

Tabela 10. Wyniki oznaczeń techniką ICP-OES: proszek IN 718, Dostawca B

Pierwiastek	Cr	Ni	Mn	Fe	Mo	Nb	Ti
Zawartość [% m/m]	19,04	54,29	0,01	17,26	3,10	5,23	1,05
CV [%]	1,5	2,5	3,8	3,0	3,1	2,1	3,3

Tabela 11. Wyniki oznaczeń składników niemetalicznych: proszek IN 625, Dostawca A

Pierwiastek	C	S	O	N	H
Zawartość [% m/m]	0,0083	0,0007	0,011	0,022	0,0045
CV [%]	3,4	4,1	9,4	5,3	95

Tabela 12. Wyniki oznaczeń składników niemetalicznych: proszek IN 718, Dostawca B

Pierwiastek	C	S	O	N	H
Zawartość [% m/m]	0,042	0,0020	0,021	0,019	0,0015
CV [%]	6,2	5,8	8,2	3,4	141

W przypadku próbki IN 625 od Dostawcy A chrom, żelazo, molibden i tytan mieściły się w granicach dopuszczalnej zmienności, z wartościami CV od 2,0% do 4,9%. Dla niklu i niobu odnotowano nieznaczne przekroczenia progu, odpowiednio 5,3% i 5,1%. Wyniki dla manganu przekroczyły dwukrotnie założone kryterium akceptacji. Dla próbki IN 718 Dostawcy B, wszystkie pierwiastki metaliczne spełniły wymagania, uzyskując wartości CV w przedziale 1,5- 4,1%. W analizie pierwiastków niemetalicznych próbka IN 625 od Dostawcy A spełniła wymagania jedynie dla węgla (3,4%) i siarki (4,1%). Azot osiągnął wartość 5,3%, nieznacznie przekraczając przyjęty próg, natomiast tlen i wodór wykazały znacznie wyższą zmienność, odpowiednio 9,4% i 95%. Dla próbki IN 718 Dostawcy B jedynie azot (3,4%) pozostał poniżej progu akceptacji. Pozostałe pierwiastki - węgiel, siarka i tlen - przekroczyły wartości graniczne, osiągając CV w przedziale od 5,8% do 8,2%. Szczególnie wysoka zmienność dotyczyła wodoru, dla którego współczynnik CV osiągnął 141%.

Wysokie wartości współczynnika zmienności odnotowane dla wodoru we wszystkich analizowanych próbkach proszków stali i stopów niklu wykluczyły możliwość jego dalszej charakteryzacji i przypisania wartości certyfikowanej. Zmienność ta mogła wynikać z podatności materiałów proszkowych na powierzchniową adsorpcję wilgoci oraz składników atmosferycznych, co jest typowym zjawiskiem w przypadku cząstek o dużej powierzchni właściwej i niewielkiej masie jednostkowej [110]. Nawet drobne różnice w przygotowaniu próbki, warunkach przechowywania lub ekspozycji na powietrze mogły prowadzić do istotnych wahań zawartości wodoru.

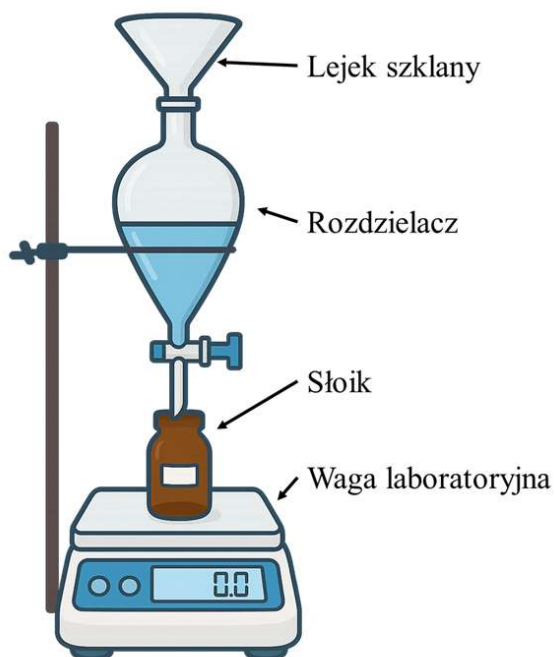
W ramach preselekcji oceniono cztery partie proszków metalicznych: dwie stali 316L oraz po jednej próbce stopów niklu IN 625 i IN 718, pochodzące od dwóch niezależnych dostawców. Dla każdej partii przeprowadzono wstępną ocenę jednorodności chemicznej na podstawie 10 próbek pobranych zgodnie z procedurą ASTM B215-15, zakładającą czasowe frakcjonowanie strugi proszku podczas przesypywania. Kryteria kwalifikacyjne oparto na ocenie statystycznej zmienności głównych składników stopowych oraz wybranych pierwiastków śladowych, uwzględniając odchylenia względne. Do dalszych etapów zakwalifikowano proszki 316L i IN 718, natomiast próbki 316L (wariant alternatywny,

Dostawca A) i IN 625 wykluczono z uwagi na nadmierną zmienność składu chemicznego, niespełniającą przyjętych wymagań.

4. Podział materiału proszkowego na opakowania jednostkowe

Podział partii zbiorczej proszków metalicznych na jednostkowe porcje został przeprowadzony po zakończeniu etapu preselekcji kandydackich materiałów proszkowych i stanowił niezbędny etap przygotowania certyfikowanego materiału odniesienia do wprowadzenia na rynek. Operacja ta umożliwiła przekształcenie materiału technicznego w produkt o zdefiniowanej masie, formie opakowania oraz kodzie identyfikacyjnym. Jednostkowe porcje materiału są podstawową formą użytkową, która trafia bezpośrednio do odbiorców końcowych. Taki podział pozwala zachować kontrolę nad każdą jednostką oraz zapewnia jednoznaczność w dokumentacji produkcyjnej, magazynowej i dystrybucyjnej. Dzięki standaryzacji masy i formatu opakowania każda jednostka może być stosowana w identyczny sposób, niezależnie od miejsca i czasu użycia. Odpowiednio przygotowane porcje ułatwiają transport i przechowywanie, a także ograniczają ryzyko kontaminacji i strat materiałowych. Wprowadzenie jednostkowego formatu jest również warunkiem formalnym dopuszczenia materiału do certyfikacji i dalszej sprzedaży.

Podział proszków z beczek 10 kg przeprowadzono przy użyciu grawitacyjnego zestawu dozującego, jak zilustrowano na Rysunku 8. Proszek zsypywano przez lejek do szklanego rozdzielacza zamocowanego na statywie. Po wypełnieniu ok. 2/3 objętości rozdzielacza otwierano zawór i kierowano strumień bezpośrednio do tarowanej wagi z przygotowanym słoikiem, co pozwalało na płynny przepływ i dozowanie proszku z zachowaniem wymaganej dokładności masy jednostkowej. Każde opakowanie jednostkowe napełniono masą 70 ± 1 g. Łącznie przygotowano 130 słoików proszku stali 316L i 130 słoików proszku Inconel 718, jak ukazano na Rysunku 9. Każdemu słoikowi przypisano unikatowy kod identyfikacyjny.



Rys.8. Schemat stanowiska do grawitacyjnego dozowania proszków



Rys. 9. Metaliczne proszki 316L oraz IN 718, przeniesione do opakowań jednostkowych

Podział partii zbiorczej na jednostkowe porcje stanowił niezbędny etap przejściowy pomiędzy wytwarzaniem a praktycznym wykorzystaniem materiału odniesienia. Operacja konfekcjonowania zapewniła kontrolowaną formę dystrybucji oraz spełnienie wymagań formalnych, umożliwiając dalszą certyfikację. Jej zakończenie otworzyło drogę do oceny jednorodności przygotowanych jednostek, będącej kolejnym kluczowym elementem procedury certyfikacyjnej.

5. Walidacja i zapewnienie jakości metod analitycznych

Walidacja procedury analitycznej ma na celu zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu na to, że stosowana metoda badawcza spełnia wymagania do zamierzonego zastosowania. W praktyce laboratoryjnej stanowi ona podstawowy warunek zapewnienia wiarygodności wyników pomiarowych i jest nieodzowna w procesie certyfikacji materiałów odniesienia. Równocześnie walidacja stanowi potwierdzenie, że stosowana procedura jest zgodna z wymaganiami metod znormalizowanych, co wprost wiąże się z obowiązkiem laboratoriów do przestrzegania wymagań regulacyjnych zarówno na poziomie krajowym, jak i międzynarodowym. Przeprowadzenie walidacji pozwala również na rozpoznanie potencjalnych źródeł błędów i niepewności w pomiarach, co ogranicza ryzyko uzyskiwania wyników obciążonych odchyleniami systematycznymi. Proces ten prowadzi także do standaryzacji procedur analitycznych w skali laboratorium i między laboratoriami, co umożliwia uzyskiwanie porównywalnych wyników przy zastosowaniu tej samej metody. Walidacja polega na wyznaczeniu i ocenie parametrów charakterystycznych, których dobór zależy od specyfiki metody i jej przeznaczenia. Do najważniejszych kryteriów zalicza się selektywność, rozumianą jako zdolność do jednoznacznego oznaczenia analitu w obecności składników towarzyszących. Istotne są także granice wykrywalności i oznaczalności, czyli odpowiednio najniższe stężenie wykrywane ze statystyczną pewnością oraz najmniejsze stężenie możliwe do oznaczenia ilościowego z założoną dokładnością i precyzją. Zakres roboczy metody to przedział, w którym sygnał pomiarowy pozostaje proporcjonalny do stężenia oznaczanego składnika. Ważnym parametrem jest także precyzja, rozumiana jako zgodność wyników uzyskanych w ustalonych warunkach, obejmująca zarówno powtarzalność, jak i precyzję pośrednią. Kolejnym kryterium jest poprawność, rozumiana jako zgodność wartości średniej z wartością odniesienia. Niezbędnym elementem jest również niepewność rozszerzona, określająca przedział wokół średniej, w którym z określonym poziomem istotności mieści się wartość oczekiwana. Na wartość tej niepewności wpływają między innymi sposób przygotowania próbki, warunki środowiskowe, właściwości aparatury, czystość odczynników, działania analityka oraz błędy losowe. Metoda poddana walidacji może być uznana za odpowiednią do zamierzonego zastosowania, a uzyskane wyniki mogą być traktowane jako wiarygodne. Przewodnik Eurachem zwraca uwagę, że brak takiego potwierdzenia ogranicza praktyczną użyteczność danych analitycznych i uniemożliwia ich wykorzystanie w kolejnych etapach, na przykład przy przypisywaniu wartości certyfikowanych materiałom odniesienia. Walidacja metod analitycznych stanowi warunek konieczny

zapewnienia metrologicznej wiarygodności procesu certyfikacji materiałów odniesienia. Walidacja pełni tym samym rolę elementu łączącego praktykę laboratoryjną z wymaganiami normatywnymi, nadając opracowanym materiałom odniesienia rangę miarodajnych wzorców w systemie zapewnienia jakości pomiarów.

W badaniach nad certyfikacją proszków 316L oraz IN 718 zastosowano dwie kategorie procedur analitycznych. Pierwszą stanowiły metody wcześniej zwalidowane i ujęte w zakresie akredytacji laboratorium badawczego nr AB 554, wydanym przez Polskie Centrum Akredytacji. Obejmowały one oznaczenia metodą ICP-OES w stali, pomiary tlenu, azotu i wodoru w stali oraz w stopie niklu, a także oznaczenia węgla i siarki w stali. Metody te były monitorowane zgodnie z wymaganiami ISO/IEC 17025 w systemie jakości Grupy Badawczej Chemia Analityczna Łukasiewicz - Górnośląskiego Instytutu Technologicznego. Drugą grupę stanowiły metody wymagające przeprowadzenia pełnej walidacji w ramach niniejszej pracy. Dotyczyło to oznaczeń pierwiastków metodą ICP-OES w proszku niklu Inconel 718 oraz oznaczeń węgla i siarki w proszku niklu. Zakres ich stosowania nie był wcześniej objęty akredytacją. Z tego powodu przeprowadzono walidację zgodnie z kryteriami przewodnika Eurachem 2025.

Walidację prowadzono według spójnego schematu obejmującego wszystkie podstawowe parametry. Dla każdej techniki opracowano krzywe kalibracyjne w pełnym zakresie roboczym, a następnie wykonano serie oznaczeń na matrycowych certyfikowanych materiałach odniesienia reprezentujących dolny, środkowy i górny poziom stężeń analitów. Układ eksperymentalny pozwolił ująć zmienność krótkookresową oraz czynniki związane z przygotowaniem próbek i obsługą aparatury. Procedura była jednakowa zarówno dla metod wcześniej akredytowanych, jak i dla metod walidowanych w ramach pracy. Zakres walidacji obejmował selektywność, liniowość, zakres roboczy, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzję, poprawność oraz oszacowanie niepewności. Na tej podstawie wyznaczono precyzję powtarzalności i precyzję pośrednią oraz obliczono niepewność pomiaru. Wyniki przedstawiono w postaci przedziałów wartości zależnych od poziomu stężenia. Takie ujęcie odpowiada zaleceniom przewodnika Eurachem i wymaganiom akredytacyjnym, ponieważ odzwierciedla zmienność parametrów walidacyjnych w całym zakresie roboczym. Granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) obliczano na podstawie odchylenia standardowego serii powtórzeń i nachylenia krzywej kalibracyjnej zgodnie ze wzorami (3 i 4):

$$LOD = 3,3 \cdot \frac{\sigma}{S} \quad (3)$$

$$LOQ = 10 \cdot \frac{\sigma}{S} \quad (4)$$

gdzie:

σ - oznacza odchylenie sygnałów powtórzeń dla próbek o niskim stężeniu analitu lub próbek ślepych,

S - nachylenie krzywej kalibracyjnej w zakresie niskich stężeń.

Podstawę procedur stanowiły normy odnoszące się do analizy stali i stopów metali, w tym PN-91/H-04010 [111], PN-EN 24935 [112], ISO 9556 [113], ISO 4935 [113], ISO/DIS 13902 [115], EN 10276-1 [116], ASTM E1019 [117]. W oparciu o te dokumenty opracowano i zwalidowano procedury własne dostosowane do specyfiki badań prowadzonych w Łukasiewicz - Górnośląskim Instytucie Technologicznym. Prace te były częścią realizowanych w instytucie projektów badawczych i umożliwiły wdrożenie procedur do praktyki laboratoryjnej. Selektywność metod oceniano każdorazowo poprzez rejestrację sygnału analitu w obecności potencjalnych interferentów. Odporność metod sprawdzano przez obserwację wpływu niewielkich zmian warunków analizy. Niepewność pomiarową wyznaczano na podstawie rozkładu statystycznego wyników szeregu pomiarów. Uwzględniono zarówno składniki losowe, jak i systematyczne. Obliczano wariancję powtarzalności, wariancję międzyseryjną oraz wariancję precyzji pośredniej, a następnie określano niepewność złożoną i rozszerzoną. Udział błędu systematycznego (bias) oceniano na podstawie porównania z wartościami certyfikowanymi materiałów odniesienia przy użyciu testu t-Studenta. W przypadku, gdy bias nie był istotny statystycznie, nie wchodził on do budżetu niepewności. W przeciwnym razie był włączany do końcowego oszacowania niepewności. Walidację i kontrolę jakości wszystkich metod prowadzono z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia dobranych do zakresu stężeń i charakterystyki matryc. Rozwiązanie to zapewniało spójność metrologiczną oraz możliwość odniesienia wyników do wartości referencyjnych. Procedury były stosowane i pozostają w użyciu w programach certyfikacji materiałów odniesienia realizowanych w Łukasiewicz - Górnośląskim Instytucie Technologicznym oraz w badaniach porównawczych z innymi producentami. Szczegółowe wyniki walidacji dla poszczególnych technik zestawiono w Tabelach 13 i 14.

Tabela 13. Parametry walidacyjne metod analitycznych dla stali 316L

Pierwiastek	Technika analityczna	Zakres roboczy [% m/m]	R ²	LOD [% m/m]	LOQ [% m/m]	Względna precyzja pośrednia* [%]	Poprawność [%]	Względna niepewność rozszerzona* U (k=2) [%]
C	Comb.-IR	0,002-4,0	0,9996	3·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁴	2-35	97-105	2-75
Co	ICP-OES	0,005-4,0	0,9996	3·10 ⁻⁴	0,0010	6-60	100-108	4-20
Cr	ICP-OES	0,01-25,0	0,9997	5·10 ⁻⁴	0,0020	1-30	95-102	2-30
Cu	ICP-OES	0,005-4,0	0,9998	5·10 ⁻⁴	0,0020	2-20	96-104	2-20
H	IGF	5·10 ⁻⁴ -4·10 ⁻³	0,9991	2·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	10-40	86-115	13-40
Mn	ICP-OES	0,005-4,0	0,9995	4·10 ⁻⁴	0,0010	3-20	82-101	5-20
Mo	ICP-OES	0,005-4,0	0,9993	0,0010	0,0030	9-10	97-105	3-40
N	IGF	0,002-0,26	0,9991	2·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	0,8-25	89-112	8-25
O	IGF	3·10 ⁻⁴ -0,020	0,9993	2·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	3-34	90-110	6-60
P	ICP-OES	0,005-2,0	0,9999	5·10 ⁻⁴	0,0015	10-40	100-108	10-40
S	Comb.-IR	0,002-0,3	0,9998	3·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁴	6-20	96-110	11-30
Si	ICP-OES	0,005-0,5	0,9996	6·10 ⁻⁴	0,0020	4-40	99-107	10-30
Si	ICP-OES	0,5-5,0	0,9998	0,0020	0,0050	5-4	99-103	2-8
V	ICP-OES	0,005-4,0	0,9999	3·10 ⁻⁴	0,0010	3-10	100-104	2-20
W	ICP-OES	0,005-4,0	0,9999	0,0010	0,0040	3-4	100-107	7-30

*Wartości przedstawiono w formie zakresów (niski–wysoki). Wyższe wartości względne występują zazwyczaj przy niższych stężeniach

Tabela 14. Parametry walidacyjne metod analitycznych dla stopu niklu Inconel 718

Pierwiastek	Technika analityczna	Zakres roboczy [% m/m]	R ²	LOD [% m/m]	LOQ [% m/m]	Względna precyzja pośrednia* [%]	Poprawność [%]	Względna niepewność rozszerzona* U (k=2) [%]
Al	ICP-OES	0,50-1,00	0,9998	0,03	0,09	6-9	99-105	6-7
C	Comb.-IR	0,002-0,17	0,9999	7·10 ⁻⁴	0,0015	0,5-10	98-102	1-20
Co	ICP-OES	0,010-11,50	0,9994	0,0015	0,0050	4-15	97-106	6-70
Cr	ICP-OES	15,50-21,90	0,9993	0,015	0,050	1-4	99-101	1-1
Cu	ICP-OES	0,010-0,054	0,9994	0,003	0,0090	18-40	85-109	26-50
Fe	ICP-OES	1,50-17,50	0,9996	0,04	0,12	6-9	100-105	7-14
Mn	ICP-OES	0,010-0,25	0,9994	0,0015	0,0045	9-30	99-101	11-40
Mo	ICP-OES	0,10-9,00	0,9997	0,004	0,012	2-6	97-100	9-32
N	IGF	2·10 ⁻⁴ -0,010	0,9997	6·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	8-50	91-115	11-50
Nb	ICP-OES	0,40-5,25	0,9996	0,027	0,081	5-11	99-104	5-15
Ni	ICP-OES	53,0-71,5	0,9991	0,012	0,040	1-2	99-100	1-2
O	IGF	8·10 ⁻⁴ -0,020	0,9994	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	3-20	87-109	8-40
S	Comb.-IR	3·10 ⁻⁴ -0,0217	0,9994	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4-33	85-103	5-57
Si	ICP-OES	0,050-0,24	0,9994	0,002	0,0060	22-44	97-108	30-58
Ti	ICP-OES	0,010-2,50	0,9998	0,001	0,0030	12-60	96-104	17-50

*Wartości przedstawiono w formie zakresów (niski–wysoki). Wyższe wartości względne występują zazwyczaj przy niższych stężeniach

Przedstawione parametry walidacyjne obejmowały kluczowe charakterystyki metody, w tym liniowość, granice wykrywalności i oznaczalności, poprawność oraz niepewność pomiaru. Współczynniki determinacji krzywych kalibracyjnych przekraczały 0,999, co potwierdzało wysoką liniowość w całym zakresie stężeń. Odzyski wyznaczone na certyfikowanych materiałach odniesienia mieściły się w przedziale 82-115%, zgodnym z typowymi kryteriami akceptacji (80-120%) stosowanymi w walidacji metod analitycznych zgodnie z przewodnikiem Eurachem i wymaganiami ISO/IEC 17025. Uzyskane wartości potwierdzały poprawność zastosowanych metod i ich przydatność do założonego celu pomiarowego, jakim było wiarygodne oznaczanie składu chemicznego proszków stali 316L i stopu niklu Inconel 718 w procesie certyfikacji materiałów odniesienia.

6. Badanie jednorodności proszków metalicznych

Badanie jednorodności stanowi zasadniczy etap certyfikacji materiału odniesienia, ponieważ dostarcza pierwszego ilościowego potwierdzenia, że każda jednostka tego materiału zawiera identyczną informację metrologiczną. Aby przypisana wartość mogła być używana jako miarodajny punkt odniesienia w pomiarach, wszystkie jednostki materiału odniesienia muszą być do siebie na tyle podobne, by różnice między nimi nie przekraczały niepewności przypisanej danej wartości. Materiał odniesienia musi być tak jednorodny wewnątrz opakowania, aby nawet mała ilość pobrana do analizy dawała wynik zgodny z wartością przypisaną, niezależnie od tego, z której części opakowania pochodzi.

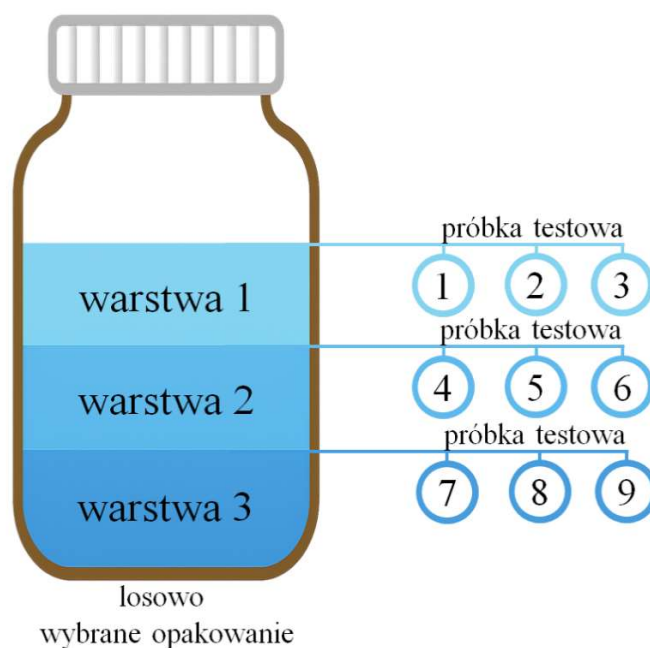
Pojęcie jednorodności rozpatruje się w dwóch ujęciach: jako jednorodność pomiędzy opakowaniami (międzyopakowaniowa) oraz jako jednorodność wewnątrz pojedynczego opakowania (wewnątrzapakowaniowa). Znaczenie tej drugiej staje się szczególnie istotne w sytuacjach, gdy użytkownik pobiera do oznaczenia jedynie część materiału. W takich przypadkach nawet lokalne zróżnicowanie składu, niewidoczne makroskopowo, może prowadzić do zaburzenia wyniku. Konieczność kontroli obu aspektów jednorodności wynika bezpośrednio z praktyki pomiarowej: ostateczna porównywalność wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach i czasie zależy od spójności właściwości fizykochemicznych materiału odniesienia.

W przypadku wielu typów materiałów, takich jak gleby, biomasa czy stopy metali, źródłem niejednorodności może być sama natura matrycy, w której pierwiastki występują w różnych fazach, strukturach lub formach rozproszenia. Pomimo zastosowania intensywnego mieszania i ujednoliconego procesu konfekcjonowania, w materiale mogą występować niejednorodności składu niewykrywalne wizualnie, które ujawniają się dopiero na etapie statystycznej analizy wyników pochodzących z wielu jednostek. Z drugiej strony, nawet pozornie jednorodne układy, jak roztwory czy substancje czyste, mogą wykazywać mikroskopowe rozwarstwienia lub lokalne straty składników lotnych. Jednorodność materiału odniesienia nie może być przyjmowana założeniowo. Należy ją potwierdzić badaniem weryfikacyjnym, które może obejmować jedynie niewielką liczbę jednostek materiału odniesienia. Końcowy wynik badania jednorodności pełni zatem funkcję zabezpieczającą integralność całego procesu certyfikacji. Brak potwierdzenia jednorodności oznacza, że jakakolwiek deklarowana wartość właściwości materiału nie posiada spójności

metrologicznej, a więc nie może być wiarygodnie przenoszona ani porównywana. Badanie jednorodności nie jest więc wyłącznie procedurą techniczną, lecz warunkiem podstawowym do nadania materiałowi statusu wzorca składu chemicznego.

6.1. Przygotowanie materiału badawczego do badań jednorodności

Do badania jednorodności każdego z proszków wybrano losowo po 13 słoików co odpowiadało 10% całkowitej liczby jednostek w partii. Tak określona liczba próbek zapewniła wystarczającą liczbę stopni swobody do przeprowadzenia analizy wariancji oraz umożliwiła ocenę zmienności międzyopakowaniowej w sposób zgodny z wymaganiami metrologicznymi odnoszącymi się do estymacji niepewności przypisanych wartości. W obrębie każdej wybranej jednostki zastosowano podział materiału na trzy warstwy: górną, środkową i dolną, wprowadzając stratyfikację pionową umożliwiającą ocenę jednorodności wewnątrzopakowaniowej w przypadku wystąpienia lokalnych gradientów składu. Z każdej z trzech warstw pobrano po trzy niezależne porcje materiału, przeznaczone do dalszych oznaczeń. Tym samym z każdej jednostki uzyskano dziewięć próbek analitycznych, przy czym każda porcja była ważona i przygotowywana oddzielnie, z zachowaniem pełnej niezależności operacyjnej. Schemat poboru próbek zobrazowano na Rysunku 10.



Rys. 10. Trójwarstwowy, dziewięciopunktowy schemat próbkowania warstwowego do oceny jednorodności wewnątrz jednostki i między jednostkami proszkowych materiałów

Tak przygotowany układ: 13 jednostek $\times$ 3 warstwy $\times$ 3 próbki, stanowił wejściowy zestaw próbek do oceny jednorodności, gwarantując jednocześnie pełną ścieżkę identyfikowalności każdej próbki do konkretnej jednostki i warstwy materiału. Przyjęty schemat zapewnił równowagę pomiędzy liczebnością próby a możliwością wykrycia ewentualnych niejednorodności międzyopakowaniowych i wewnątrzpakowaniowych w kolejnych etapach badania.

6.2. Aparatura badawcza

Analizy składu chemicznego przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu technik spektrometrycznych oraz metod opartych na ekstrakcji wysokotemperaturowej. Oznaczenia pierwiastków metalicznych wykonano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), przy użyciu spektrometru Agilent 5100 Synchronous Vertical Dual View (SVDV). Technika ta została zastosowana do oznaczania pierwiastków głównych i śladowych we wszystkich analizowanych próbkach. Oznaczenia zanieczyszczeń gazowych przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury do analizy elementarnej opartej na wysokotemperaturowym spalaniu i ekstrakcji gazów w środowisku obojętnym. Zawartość tlenu, azotu i wodoru oznaczano za pomocą analizatora LECO TCHEN600, natomiast zawartość węgla i siarki z użyciem analizatora LECO CS600. Wszystkie pomiary wykonywano zgodnie z zaleceniami producentów aparatury. W celu potwierdzenia poprawności wskazań aparatury pomiarowej stosowano certyfikowane materiały odniesienia odpowiednio dopasowane matrycowo.

6.2.1 Odczynniki chemiczne

Wszystkie odczynniki zastosowane do przygotowania próbek charakteryzowały się czystością analityczną i były odpowiednie do oznaczeń pierwiastków śladowych. Odczynniki ogólnego zastosowania, obejmujące kwas azotowy(V) (HNO_3 , $\geq 65\%$), kwas solny (HCl , $\geq 37\%$), kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4 , $\geq 95\%$) oraz kwas fosforowy(V) (H_3PO_4 , 85%), pochodziły z linii produktowej Chemsolve (dystrybutor: Witko, Polska). Kwas fluorowodorowy (HF , 40%, a.r.) został pozyskany osobno z firmy Chemlab (Belgia). Poszczególne kwasy stosowano w zależności od wymagań procedury roztwarzania przypisanej do danego materiału. Wszystkie kwasy używane były w postaci dostarczonej, bez dodatkowego

oczyszczania. Wodę ultraczystą o przewodności właściwej $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ otrzymywano przy użyciu systemu oczyszczania Hydrolab HLP 20p (Hydrolab, Polska). Woda ta była stosowana do wszystkich rozcieńczeń, płukania oraz przygotowania ślepych prób reagentowych. W badaniach nie stosowano roztwarzania wspomaganego mikrofalowo. Mineralizację wszystkich próbek prowadzono metodami konwencjonalnymi w otwartych naczyniach, z użyciem mieszanin kwasów dobranych do składu matrycy i rozpuszczalności składników metalicznych.

6.2.2. Procedura przygotowania roztworów próbek stali do badań techniką ICP-OES

Roztwory do oznaczeń manganu, chromu, niklu, miedzi, molibdenu, wanadu, tytanu, glinu oraz wolframu, odważano około 0,2 g próbki do kolby stożkowej o pojemności 100 cm^3 . Do próbki dodawano 40 cm^3 mieszaniny kwasu solnego i kwasu azotowego(V) w stosunku objętościowym 3:1 (v/v). Roztwór ogrzewano do momentu zaniku brunatnych oparów tlenków azotu. Po ochłodzeniu dodawano 20 cm^3 roztworu wodnego kwasu fosforowego(V) i kwasu siarkowego(VI) 7:1,5:1,5 (v/v/v), a trawienie kontynuowano do momentu pojawienia się białych oparów kwasu siarkowego(VI). Następnie roztwór chłodzono, rozcieńczano 50 cm^3 wody demineralizowanej, krótko zagotowywano, ponownie chłodzono i przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 200 cm^3 . Kolby uzupełniano wodą demineralizowaną, a zawartość intensywnie mieszano.

Do oznaczania fosforu około 1,0 g próbki rozpuszczano w 40 cm^3 mieszaniny HCl i HNO_3 (3:1, v/v) w szklanej zlewce o pojemności 250 cm^3 . Roztwór ogrzewano do całkowitego usunięcia tlenków azotu, a następnie chłodzono, przemywano, doprowadzano do krótkiego wrzenia i przenoszono ilościowo do kolby miarowej 100 cm^3 . W przypadku stali niskostopowych lub niestopowych stosowano rozcieńczony kwas azotowy(V) z opcjonalnym dodatkiem kwasu solnego.

W przypadku oznaczania zawartości krzemu około 0,5 g próbki rozpuszczano w 30 cm^3 świeżo przygotowanej mieszaniny kwasu solnego, azotowego(V) i fluorowodorowego w stosunku 10:2:3 (v/v/v), stosując zlewkę PTFE o pojemności 250 cm^3 . Mieszaninę ogrzewano łagodnie do całkowitego rozpuszczenia próbki, po czym przenoszono ilościowo do plastikowej kolby miarowej 100 cm^3 i uzupełniano wodą demineralizowaną.

6.2.3. Procedura przygotowania roztworów próbek stopów niklu do badań techniką ICP- OES

Trawienie próbek stopu niklu prowadzono z zastosowaniem mieszaniny kwasu azotowego(V), kwasu fluorowodorowego i wody demineralizowanej w stosunku 1:1:1 (v/v/v). Około 0,5 g próbki odważano do zlewki z tworzywa sztucznego i łagodnie ogrzewano, aż do zaniku brunatnych oparów tlenków azotu i całkowitego rozpuszczenia materiału. Po ochłodzeniu roztwór przenoszono ilościowo do plastikowej kolby miarowej o pojemności 250 cm³ i uzupełniano wodą demineralizowaną.

6.2.4. Przygotowanie próbek proszków stopu do oznaczeń wtrąceń niemetalicznych

Do oznaczeń O, N i H odważano około 0,1 g proszku metalu do tygli grafitowych i analizowano z wykorzystaniem techniki stapiania w gazie obojętnym. W celu zapewnienia pełnego przebiegu reakcji i skutecznego uwolnienia gazów stosowano topnik nikłowy.

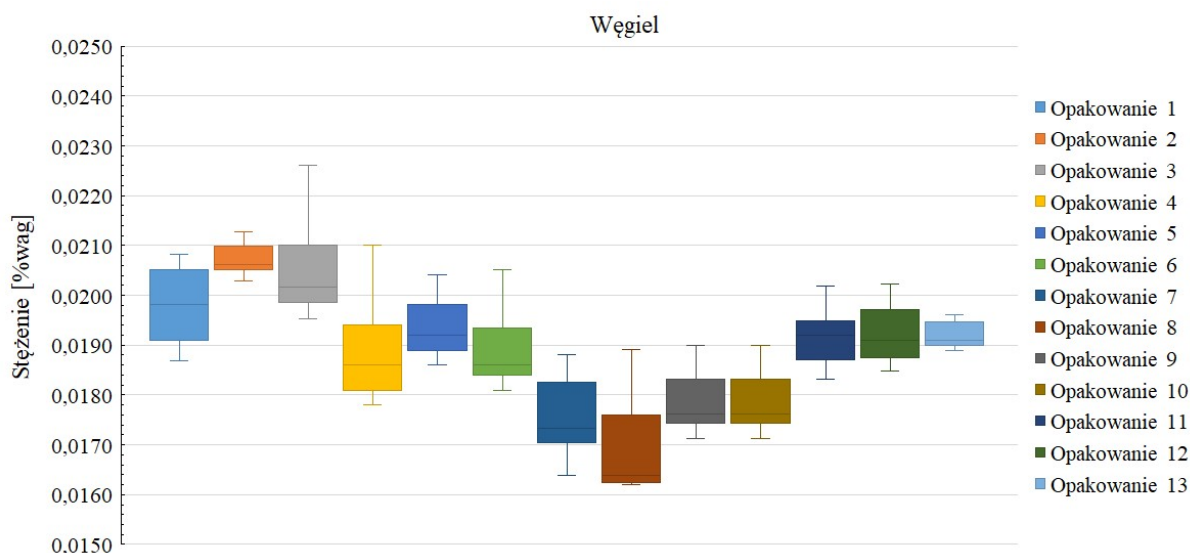
W przypadku oznaczeń C i S odważano około 0,5 g próbki i poddawano spalaniu w piecu indukcyjnym. Jako przyspieszacz reakcji utleniania stosowano wolfram, który umożliwiał całkowite utlenienie węgla i siarki obecnych w matrycy próbki. Wszystkie tygle oraz stosowane przyspieszacze posiadały czystość analityczną i były odpowiednio kondycjonowane przed użyciem w celu zminimalizowania ryzyka zanieczyszczeń.

6.3. Wyniki badania jednorodności

Po zakończeniu etapu preselekcji i konfekcjonowania partii proszków metalicznych, przeprowadzono badanie jednorodności chemicznej jednostek materiałowych przygotowanych do dalszej certyfikacji. Celem tego etapu było ilościowe potwierdzenie, że rozrzut zawartości pierwiastków między jednostkami oraz wewnątrz każdej z nich pozostaje w granicach dopuszczalnych z punktu widzenia spójności metrologicznej przypisywanej wartości. Badanie jednorodności przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98], obejmując zarówno analizę wewnątrzapakowaniową, jak i międzyopakowaniową. Wyniki uzyskane dla każdej partii poddano analizie statystycznej, obejmującej wizualizację rozrzutu danych, wyznaczenie współczynnika zmienności, a także test istotności różnic między jednostkami przy użyciu analizy wariancji. Ocena jednorodności stanowiła podstawę do dalszego obliczenia składnika niepewności wartości certyfikowanych i była warunkiem przejścia do kolejnych etapów procedury certyfikacyjnej.

6.3.1. Wyniki badania jednorodności proszku stali 316L

Wizualizację rozrzutu danych dla poszczególnych składników proszku stali 316L przedstawiono na Rysunkach 11-25. Wyznaczone wartości współczynnika zmienności wyników oznaczeń składników metalicznych i gazowych zebrano w Tabelach 15-29.

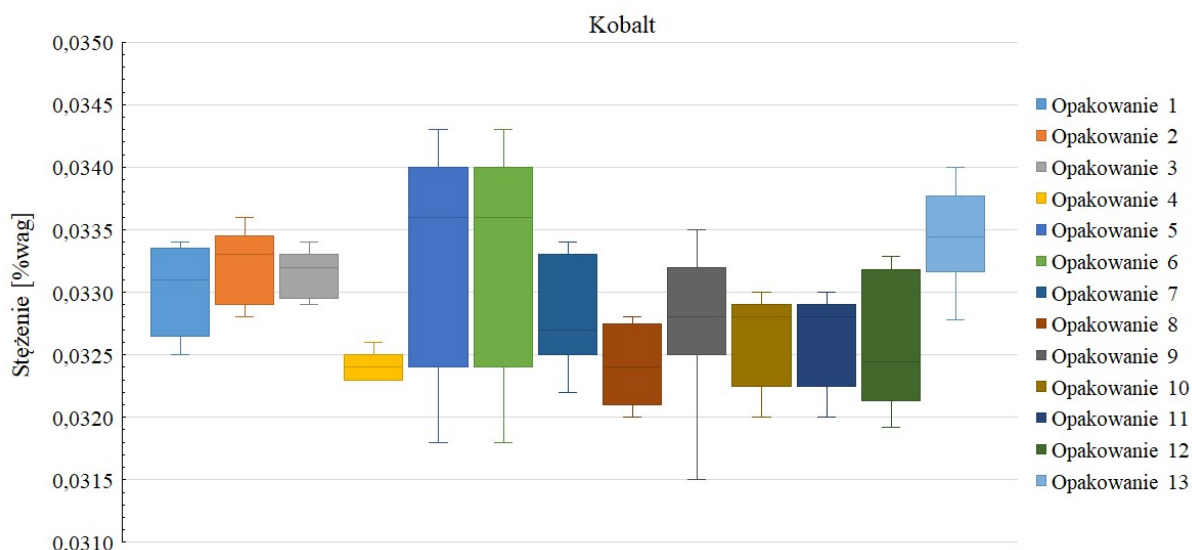


Rys. 11. Rozkład zawartości węgla w poszczególnych opakowaniach jednostkowych w proszku stali 316L

Tabela 15. Współczynniki zmienności zawartości węgla w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	3,8	1,5	4,6	5,3	3,0	4,2	4,6	5,6	3,3	3,3	2,9	3,2	1,3

Współczynniki zmienności zawartości węgla w 13 opakowaniach jednostkowych przyjęły wartości od 1,3% (opakowanie 13) do 5,6% (opakowanie 8). Na podstawie wykresu nie stwierdzono obecności wartości odstających. Rozrzut wartości CV wskazał na zróżnicowanie poziomu jednorodności pomiędzy opakowaniami.

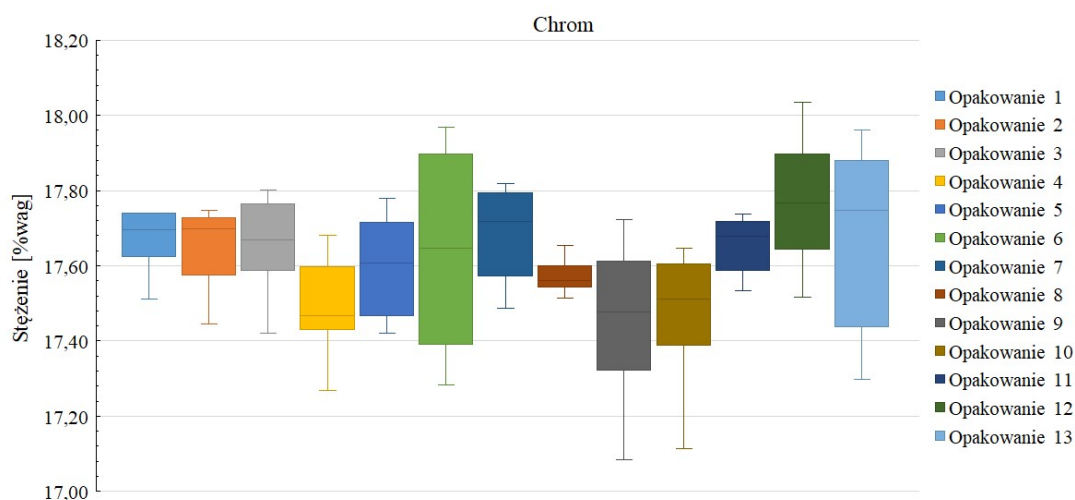


Rys. 12. Rozkład zawartości kobaltu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 16. Współczynniki zmienności zawartości kobaltu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,1	0,94	0,63	0,41	2,8	2,8	1,3	1,0	1,8	1,1	1,1	1,6	1,2

Współczynniki zmienności wyników oznaczeń kobaltu mieściły się w zakresie od 0,41% (opakowanie 4) do 2,8% (opakowania 5 i 6). Na podstawie rozkładu wartości przedstawionego na wykresie nie stwierdzono obecności punktów odstających.

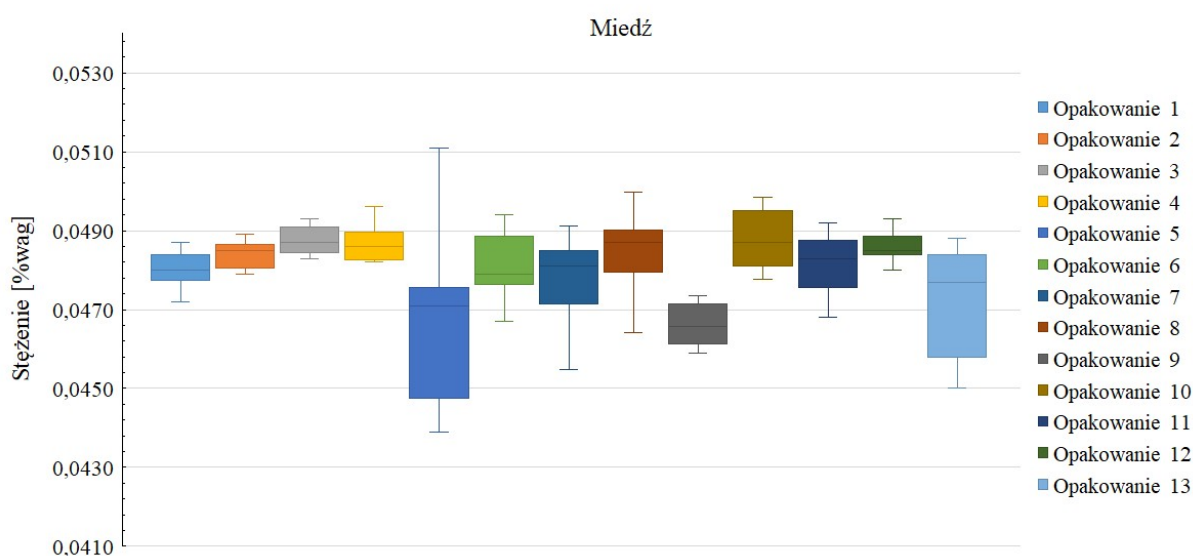


Rys. 13. Rozkład zawartości chromu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 17. Współczynniki zmienności zawartości chromu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	0,41	0,63	0,73	0,71	0,74	1,5	0,75	0,21	1,1	1,0	0,45	0,92	1,3

Wartości współczynnika zmienności dla chromu zawierały się w przedziale od 0,21% (opakowanie 8) do 1,5% (opakowanie 6). Na podstawie wykresu ramkowego nie stwierdzono obecności wartości odstających. Zakres zmienności pomiędzy opakowaniami był zróżnicowany.



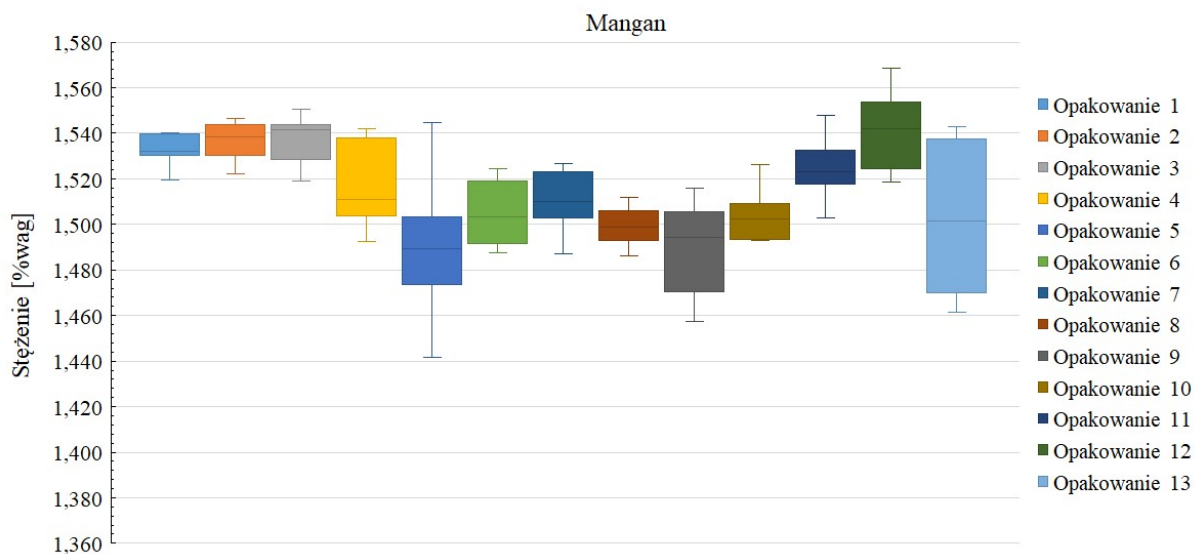
Rys. 14. Rozkład zawartości miedzi w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 18. Współczynniki zmienności zawartości miedzi w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	0,93	0,72	0,71	1,0	6,2	1,7	2,3	2,1	1,1	1,5	1,6	0,83	3,0

Wartości współczynnika zmienności dla miedzi zawierały się w przedziale od 0,71% do 6,2%, przy czym najwyższą zmienność odnotowano w opakowaniu 5. Na podstawie wykresu ramkowego zaobserwowano asymetryczny rozkład danych oraz wyższe poziomy stężeń

w opakowaniach 6, 7 i 13. Pomimo tych odchyleń nie stwierdzono obecności wartości odstających.

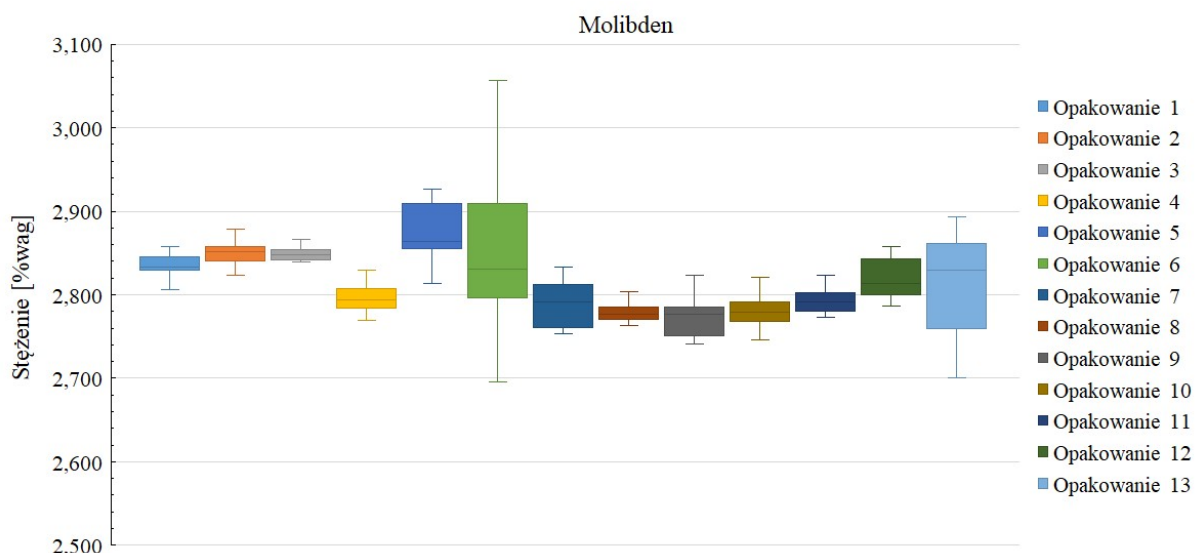


Rys. 15. Rozkład zawartości manganu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 19. Współczynniki zmienności zawartości manganu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	0,52	0,57	0,73	1,2	1,9	0,92	0,97	0,52	1,4	0,74	0,81	1,1	2,1

Wartości współczynnika zmienności dla manganu zawierały się w przedziale od 0,53% (opakowania 1, 2 i 8) do 2,1% (opakowanie 13). Na podstawie wykresu ramkowego zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie szerokości rozrzutu pomiędzy opakowaniami. Największy rozrzut stężeń wystąpił w opakowaniach 5, 9, 12 i 13. W żadnym z przypadków nie stwierdzono obecności wartości odstających.

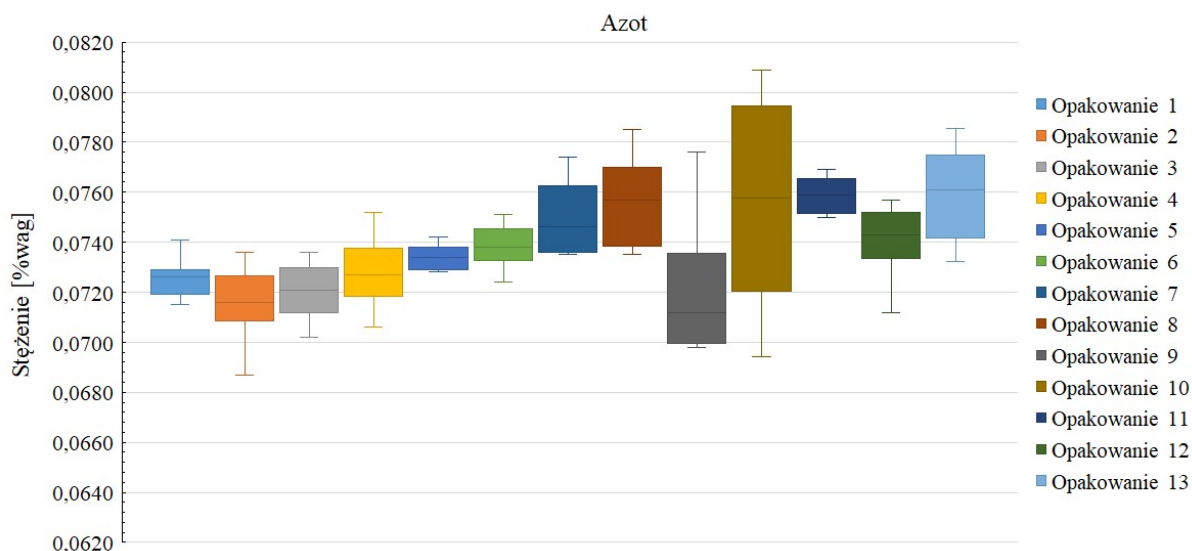


Rys. 16. Rozkład zawartości molibdenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 20. Współczynniki zmienności zawartości molibdenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	0,58	0,61	0,32	0,61	1,2	3,6	1,0	0,43	0,94	0,87	0,51	0,92	2,2

Wartości współczynnika zmienności dla molibdenu zawierały się w przedziale od 0,32% (opakowanie 3) do 3,6% (opakowanie 6). Na podstawie wykresu ramkowego zaobserwowano wyraźnie podwyższoną zmienność w opakowaniu 6. Pozostałe opakowania mieściły się w zakresie niższych wartości CV, bez obecności wartości odstających.

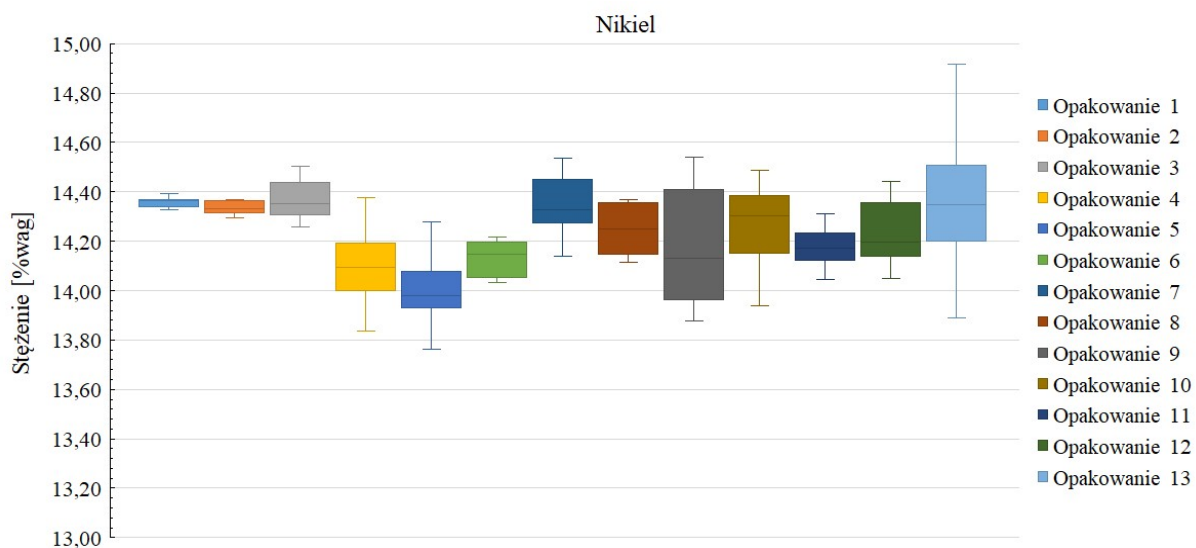


Rys. 17. Rozkład zawartości azotu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 21. Współczynniki zmienności zawartości azotu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,1	2,0	1,5	1,9	0,73	1,2	2,0	2,3	3,6	5,3	0,9	1,9	2,5

Wartości współczynnika zmienności dla azotu zawierały się w przedziale od 0,7% (opakowanie 5) do 5,3% (opakowanie 10). Na podstawie wykresu ramkowego zaobserwowano wyraźnie podwyższoną zmienność w opakowaniach 9 i 10. W pozostałych opakowaniach zmienność była niższa, a wartości mieściły się w zakresie obserwowanym dla całego zbioru. Nie stwierdzono obecności wartości odstających.

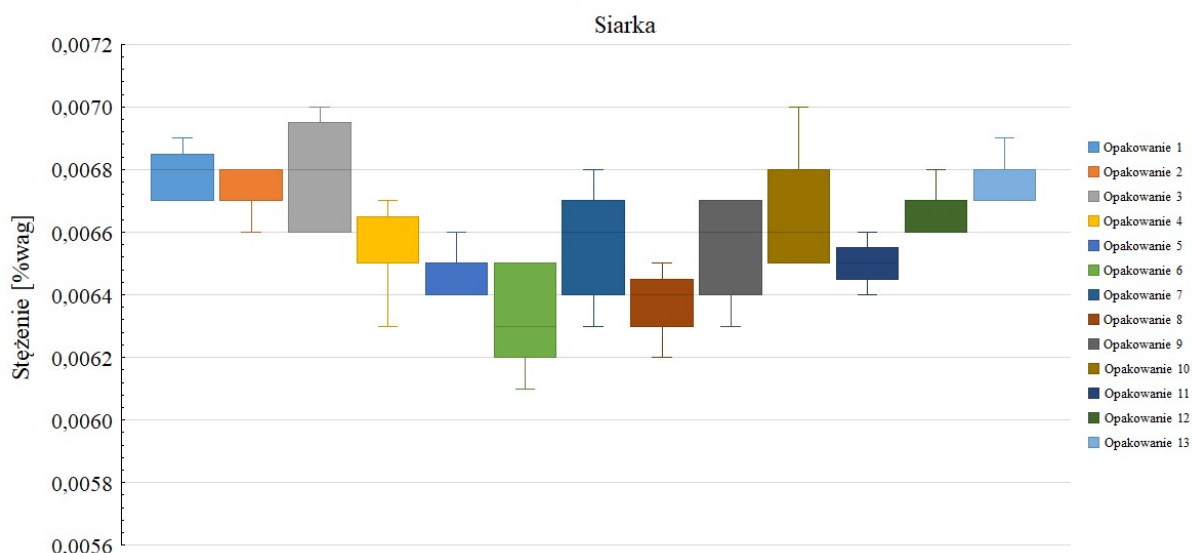


Rys. 18. Rozkład zawartości niklu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 22. Współczynniki zmienności zawartości niklu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	0,15	0,24	0,61	1,1	1,0	0,54	0,85	0,76	1,7	1,2	0,64	0,96	2,0

Wartości współczynnika zmienności dla niklu zawierały się w przedziale od 0,15% (opakowanie 1) do 2,0% (opakowanie 13). W większości opakowań odnotowano zmienność poniżej poziomu 1%. Podwyższone wartości CV wystąpiły w opakowaniach 9, 10 i 13. Wartości CV pozostawały niskie w stosunku do stężenia pierwiastka.

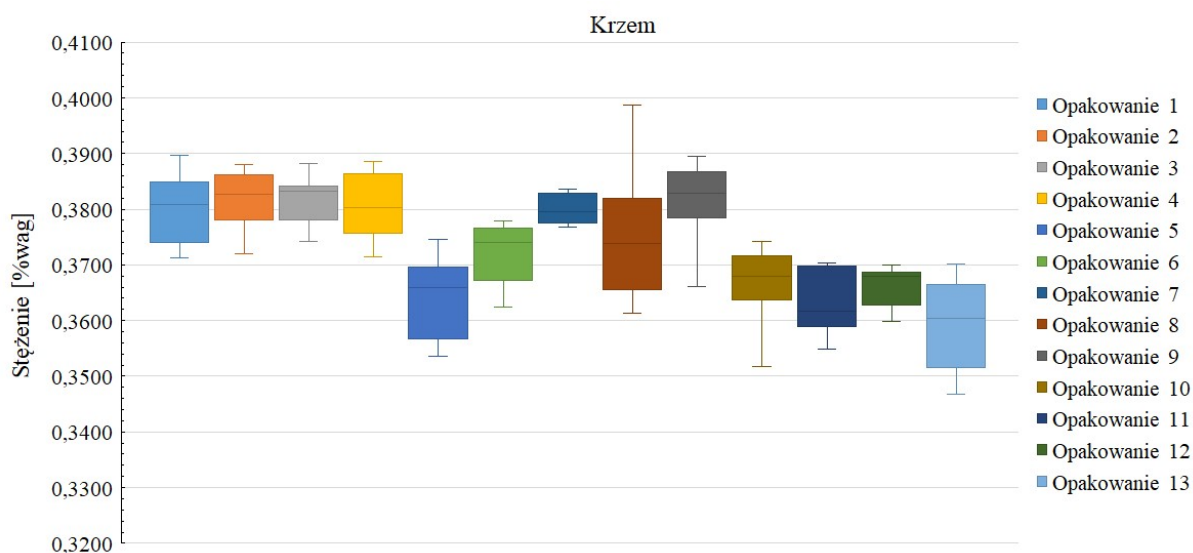


Rys. 19. Rozkład zawartości siarki w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 23. Współczynniki zmienności zawartości siarki w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,2	1,1	2,4	1,9	1,1	2,4	2,5	1,6	2,3	2,6	1,1	1,1	1,0

Wartości współczynnika zmienności dla siarki zawierały się w przedziale od 1,0% (opakowanie 13) do 2,6% (opakowanie 10). Na podstawie wykresu ramkowego nie stwierdzono obecności wartości odstających ani skokowych odchyleń. Rozrzut wyników pomiędzy opakowaniami pozostawał w porównywalnym zakresie.

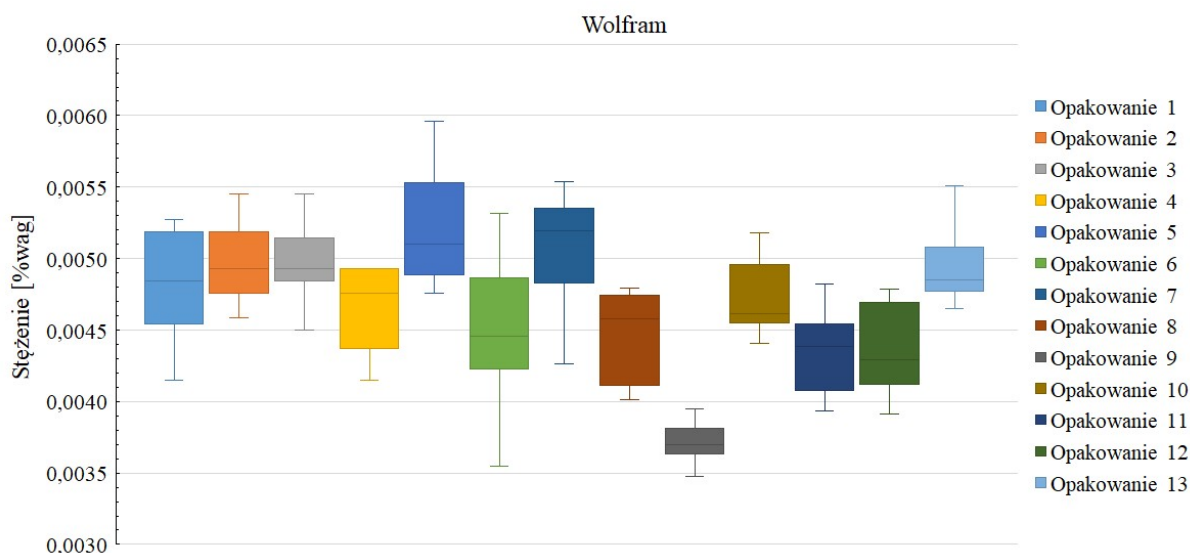


Rys. 20. Rozkład zawartości krzemu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 24. Współczynniki zmienności zawartości krzemu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,6	1,3	1,1	1,6	2,0	1,5	0,74	3,0	1,8	1,8	1,5	1,0	2,3

Wartości współczynnika zmienności dla krzemu zawierały się w przedziale od 0,74% (opakowanie 7) do 3,0% (opakowanie 8). Na podstawie wykresu ramkowego zaobserwowano zwiększoną zmienność w opakowaniach 8, 10 i 13. Nie stwierdzono obecności wartości odstających.

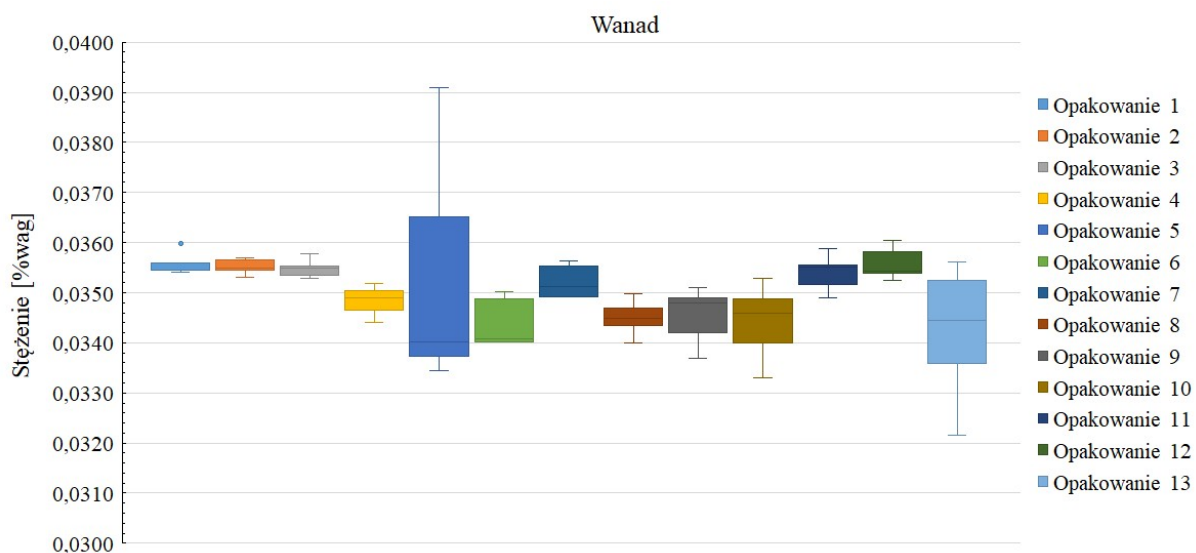


Rys. 21. Rozkład zawartości wolframu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 25. Współczynniki zmienności zawartości wolframu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	7,7	5,7	5,3	6,3	8,3	12	7,7	7,0	3,7	5,6	6,6	7,2	5,2

Wartości współczynnika zmienności dla wolframu zawierały się w przedziale od 3,7% (opakowanie 9) do 12% (opakowanie 6). Wykres wskazał na znaczne zróżnicowanie rozrzutu pomiędzy opakowaniami, bez widocznych wartości odstających. Obserwowany rozrzut najprawdopodobniej wynikał ze stosunkowo niskiego poziomu stężenia pierwiastka oraz wpływu otoczenia spektralnego na widmo linii emisyjnych wolframu.

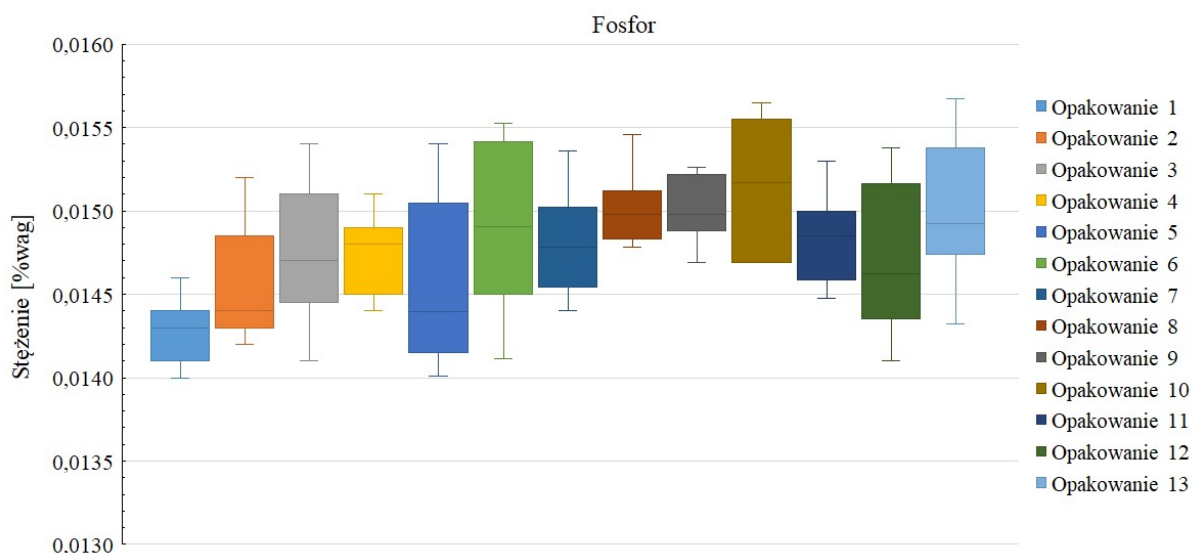


Rys. 22. Rozkład zawartości wanadu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 26. Współczynniki zmienności zawartości wanadu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	0,54	0,64	0,43	0,77	6,5	7,7	0,83	0,85	1,3	1,8	0,97	0,83	4,9

Wartości współczynnika zmienności dla wanadu zawierały się w przedziale od 0,43% (opakowanie 3) do 7,7% (opakowanie 6). Na podstawie wykresu ramkowego zaobserwowano zwiększoną zmienność w opakowaniach 5, 6 i 13. Dodatkowo w opakowaniu 1 zidentyfikowano pojedynczą wartość odstającą.

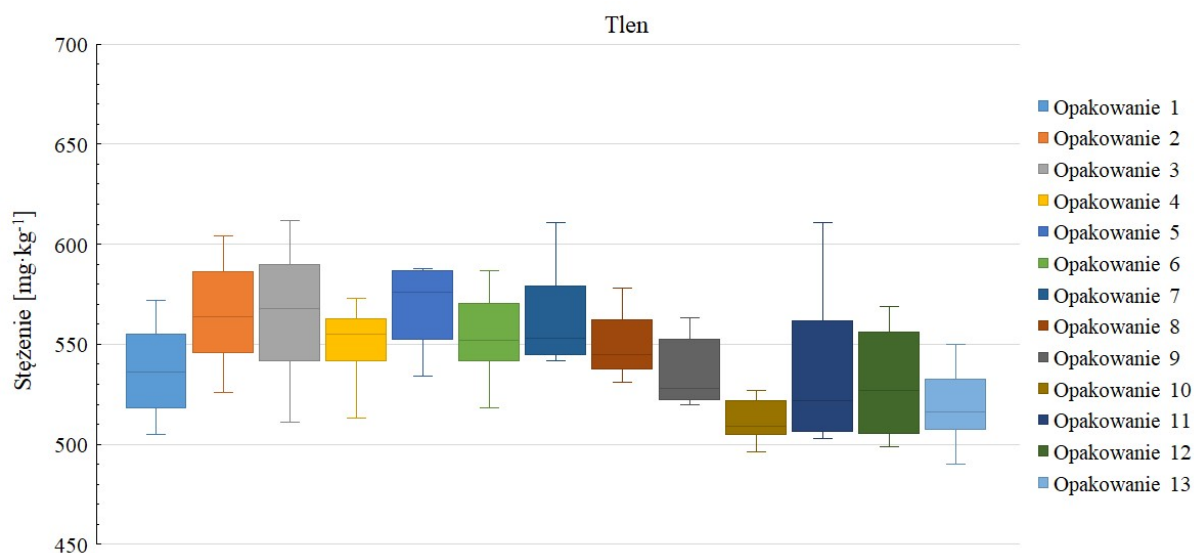


Rys. 23. Rozkład zawartości fosforu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 27. Współczynniki zmienności zawartości fosforu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,4	2,4	2,8	1,6	3,4	3,3	2,0	1,4	1,3	2,7	1,7	3,1	2,9

Wartości współczynnika zmienności dla fosforu zawierały się w przedziale od 1,3% (opakowanie 9) do 3,4% (opakowanie 5). Wykres ramkowy nie wykazał obecności punktów odstających ani skokowych odchyleń. Zaobserwowano różnice poziomu zmienności pomiędzy opakowaniami.

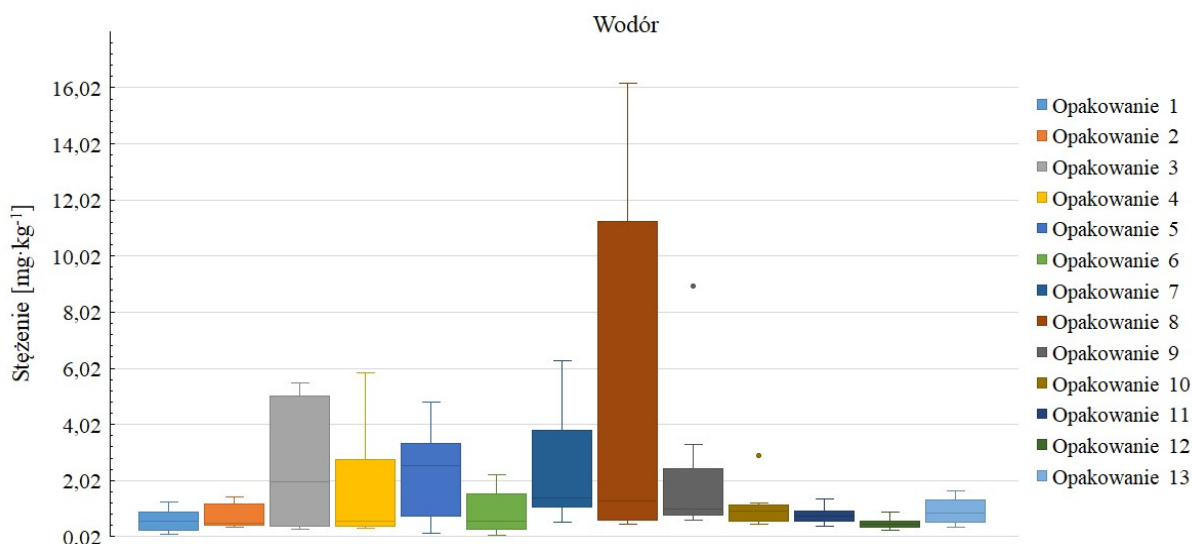


Rys. 24. Rozkład zawartości tlenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 28. Współczynniki zmienności zawartości tlenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	4,1	4,4	5,4	3,2	3,6	3,8	4,1	2,9	3,0	2,0	7,0	4,8	3,4

Wartości współczynnika zmienności dla tlenu zawierały się w przedziale od 2,0% (opakowanie 10) do 7,0% (opakowanie 11). Wykres ramkowy nie wykazał obecności punktów odstających ani skokowych odchyłeń. Zaobserwowano różnice zmienności pomiędzy opakowaniami.



Rys. 25. Rozkład zawartości wodoru w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Tabela 29. Współczynniki zmienności zawartości wodoru w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stali 316L

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	66	58	84	131	74	93	93	112	127	70	37	38	48

Wartości współczynnika zmienności dla wodoru zawierały się w przedziale od 37% (opakowanie 11) do 131% (opakowanie 4). Wykres wskazał na bardzo duże zróżnicowanie wyników pomiędzy jednostkami, przy obecności wartości odstających (opakowania 5, 9 i 10). Zmienność oznaczeń wodoru była najwyższa spośród wszystkich oznaczanych składników.

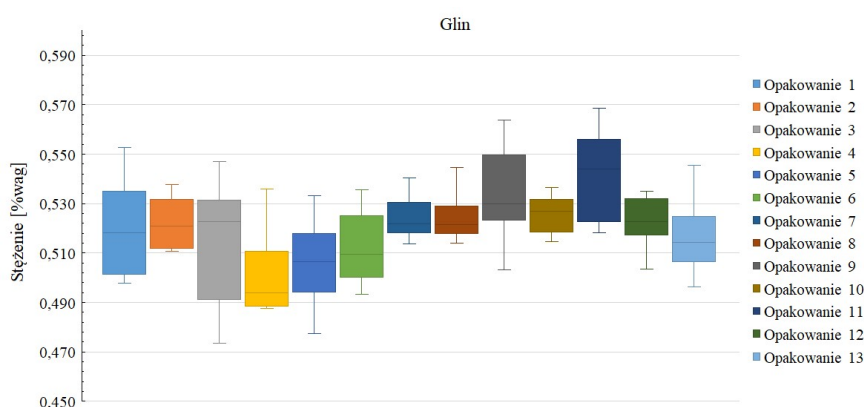
Wyniki wykazały, że pierwiastki podstawowe dla charakterystyki stopu, takie jak chrom, nikiel, kobalt oraz mangan, odznaczały się wysokim stopniem jednorodności. Wartości CV dla tych składników nie przekroczyły 2% w żadnym z badanych opakowań. Uzyskana niska zmienność składu potwierdziła prawidłowe wykonanie porcjowania materiału. W przypadku pierwiastków o niższych zawartościach, takich jak fosfor, siarka, krzem czy molibden, stwierdzono umiarkowaną zmienność pomiędzy opakowaniami; wartości mieściły się w ograniczonym zakresie i nie wykazywały obecności wartości odstających. Zwiększoną zmienność lokalną zaobserwowano dla miedzi i wanadu, w jednostkowych przypadkach wartości CV przekroczyły kryterium akceptacji. W przypadku wolframu, pomimo

stwierdzonego współczynnika zmienności na poziomie 12%, uwzględniono bardzo niską zawartość tego pierwiastka, która mogła istotnie wpłynąć na względny rozrzut wyników. Szczególną uwagę zwrócono na tlen i wodór, pierwiastki o znaczeniu krytycznym w technologii wytwarzania przyrostowego. W przypadku tlenu wartości CV mieściły się w przedziale od 2,0% do 7,0%, co potwierdziło wyraźną, ale akceptowalną zmienność składu pomiędzy opakowaniami. Natomiast wodór wykazał skrajnie wysoką niejednorodność; wartości CV sięgały od 37% do 131%, co wskazało na istotny i nieregularny rozrzut tego pierwiastka w obrębie partii materiału.

Zebrane dane potwierdziły, że zarówno główne składniki stopowe, jak i wybrane pierwiastki towarzyszące (dodatki technologiczne, zanieczyszczenia) wykazały oczekiwany poziom jednorodności w obrębie badanej partii. W przypadku niektórych pierwiastków śladowych i gazowych zaobserwowano wyraźnie podwyższoną zmienność, która została uwzględniona na dalszym etapie oceny metrologicznej (rozdział 6.1. i 7.2.).

6.3.2. Wyniki badania jednorodności proszku niklu IN 718

Wizualizację rozrzutu danych dla poszczególnych składników proszku niklu IN 718 przedstawiono na Rysunkach 26-43. Wyznaczone wartości współczynnika zmienności wyników oznaczeń składników metalicznych i gazowych zebrano w Tabelach 30-47.

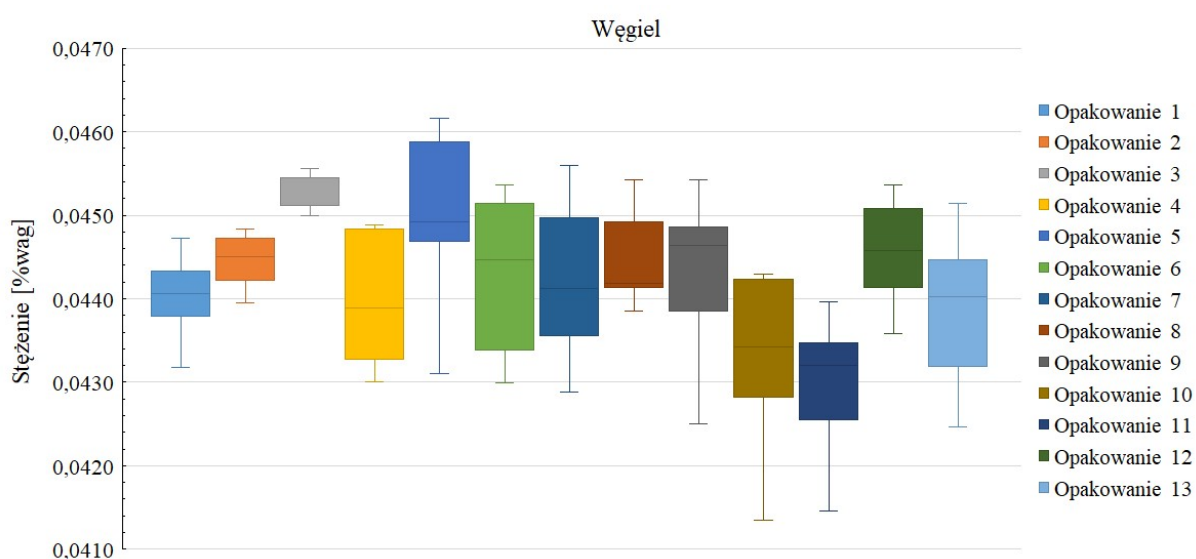


Rys. 26. Rozkład zawartości glinu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku niklu IN 718

Tabela 30. Współczynniki zmienności zawartości glinu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	3,8	2,0	4,8	3,3	3,3	2,9	1,6	1,8	3,4	1,4	3,2	1,9	2,8

Rozkład zawartości glinu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych charakteryzował się niewielkim zróżnicowaniem, bez wyraźnych wartości odstających. Współczynniki zmienności (CV) mieściły się w przedziale od 1,4% do 4,8%, co potwierdzało zadowalającą stabilność glinu w obrębie badanej partii.

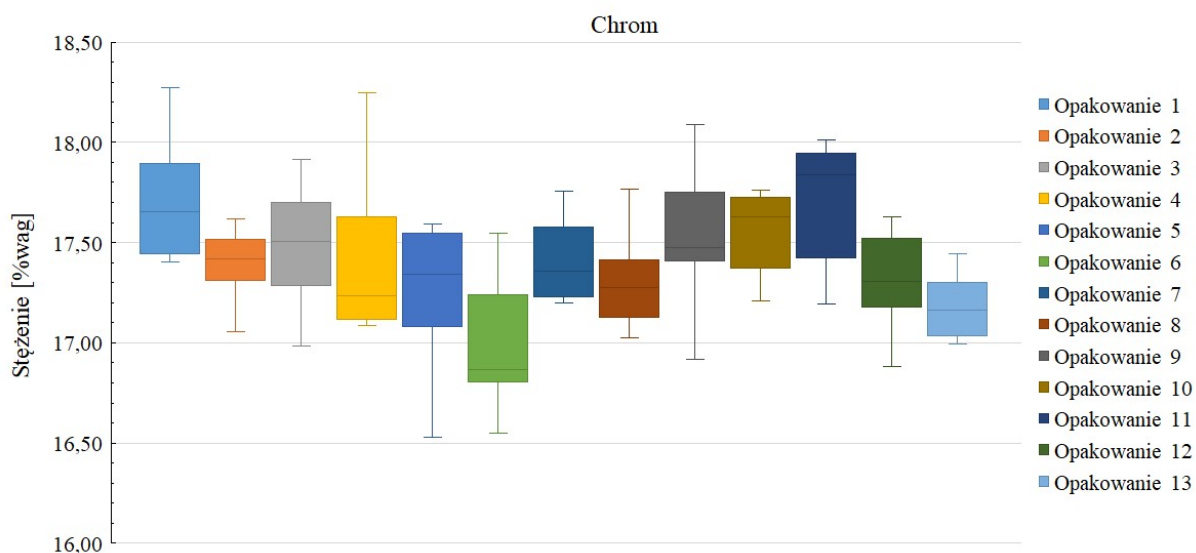


Rys. 27. Rozkład zawartości węgla w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 31. Współczynniki zmienności zawartości węgla w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,0	0,74	0,46	1,7	2,1	2,0	2,0	1,2	1,9	2,3	1,7	1,3	2,0

Zawartość węgla w poszczególnych jednostkach opakowaniowych była wyrównana, a rozrzut wyników niewielki. Współczynniki zmienności mieściły się w przedziale od 0,46% do 2,3%, co potwierdzało bardzo dobrą jednorodność składnika. Nie stwierdzono obecności wartości odstających.

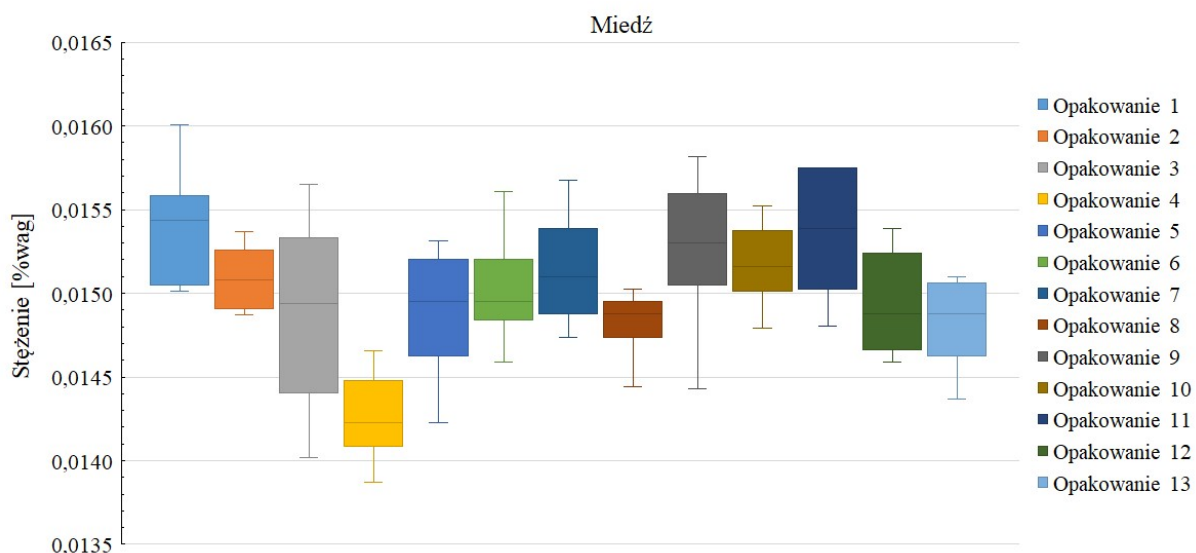


Rys. 28. Rozkład zawartości chromu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 32. Współczynniki zmienności zawartości chromu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,6	1,0	1,7	2,2	2,0	1,9	1,2	1,3	1,9	1,1	1,7	1,4	0,92

Zawartość chromu w analizowanych jednostkach opakowaniowych charakteryzowała się wysoką stabilnością. Zarówno analiza graficzna, jak i ocena statystyczna nie wykazały obecności istotnych odchyień ani wartości odstających. Współczynniki zmienności mieściły się w zakresie od 0,92% do 2,2%, co ze względu na istotną rolę chromu jako głównego składnika stopowego, potwierdzało jego bardzo dobrą jednorodność w skali całej partii.

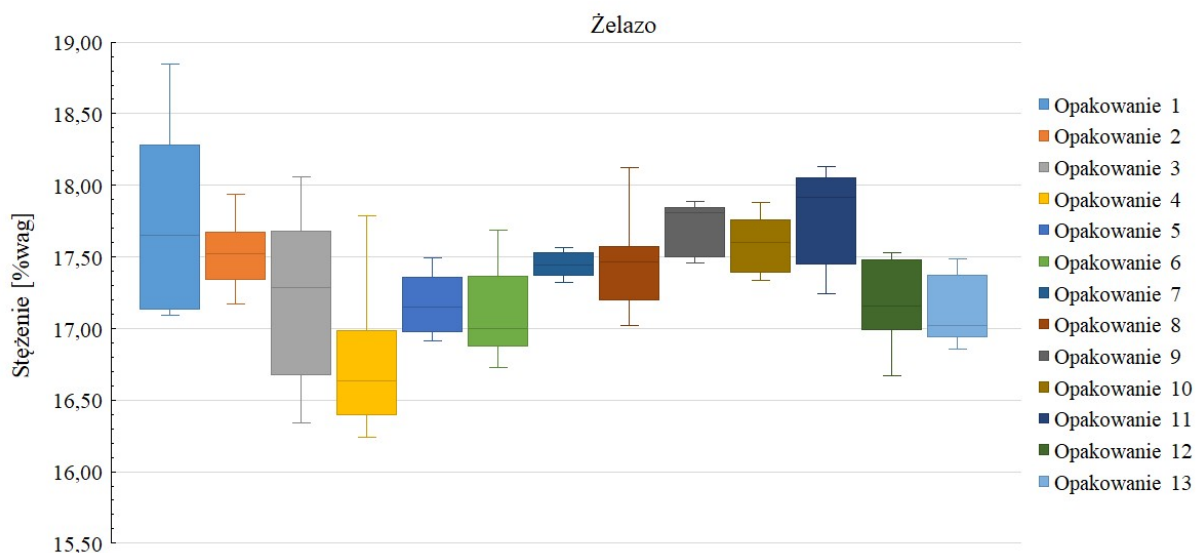


Rys. 29. Rozkład zawartości miedzi w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 33. Współczynniki zmienności zawartości miedzi w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	2,1	1,2	3,6	1,8	2,5	2,1	2,0	1,2	2,7	1,5	2,4	2,0	1,7

Zawartość miedzi w poszczególnych jednostkach opakowaniowych wykazywała umiarkowane zróżnicowanie, bez obecności wartości odstających. Współczynniki zmienności (CV) mieściły się w przedziale od 1,2% do 3,6%, przy czym nie stwierdzono pojedynczych opakowań o wyraźnie podwyższonym rozrzucie. Rozkład wyników nie wskazywał na obecność lokalnej niejednorodności.

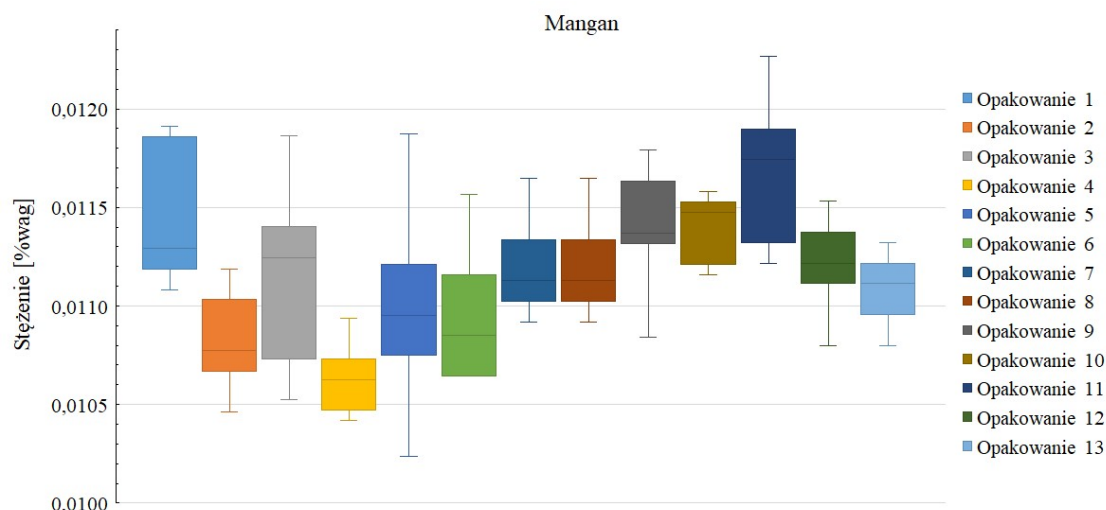


Rys. 30. Rozkład zawartości żelaza w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 34. Współczynniki zmienności zawartości żelaza w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	3,6	1,3	3,4	2,8	1,2	1,9	0,5	1,8	1,0	1,1	1,9	1,7	1,4

Zawartość żelaza w poszczególnych jednostkach opakowaniowych wykazywała umiarkowaną zmienność. Współczynniki zmienności mieściły się w zakresie od 0,5% do 3,6%, bez obecności wartości odstających. Żelazo jako jeden z głównych pierwiastków stopowych, cechowało się spójnym rozkładem zawartości w obrębie partii

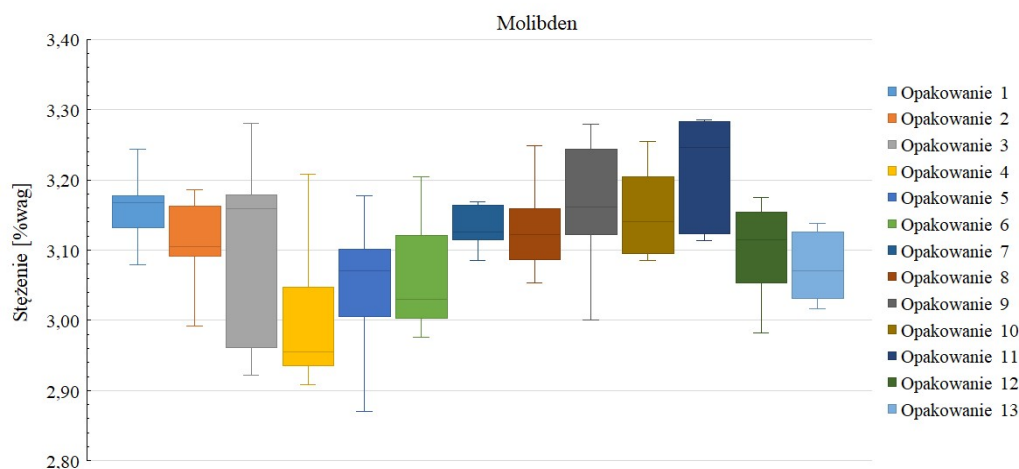


Rys. 31. Rozkład zawartości manganu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 35. Współczynniki zmienności zawartości manganu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	3,0	2,1	3,8	1,6	4,1	3,0	2,0	2,0	2,4	1,4	3,0	1,9	1,6

Dla manganu wartości współczynnika zmienności mieściły się w przedziale 1,4-4,1%. Rozrzut pomiędzy jednostkami opakowaniowymi był umiarkowany i nie zaobserwowano odstających wyników.

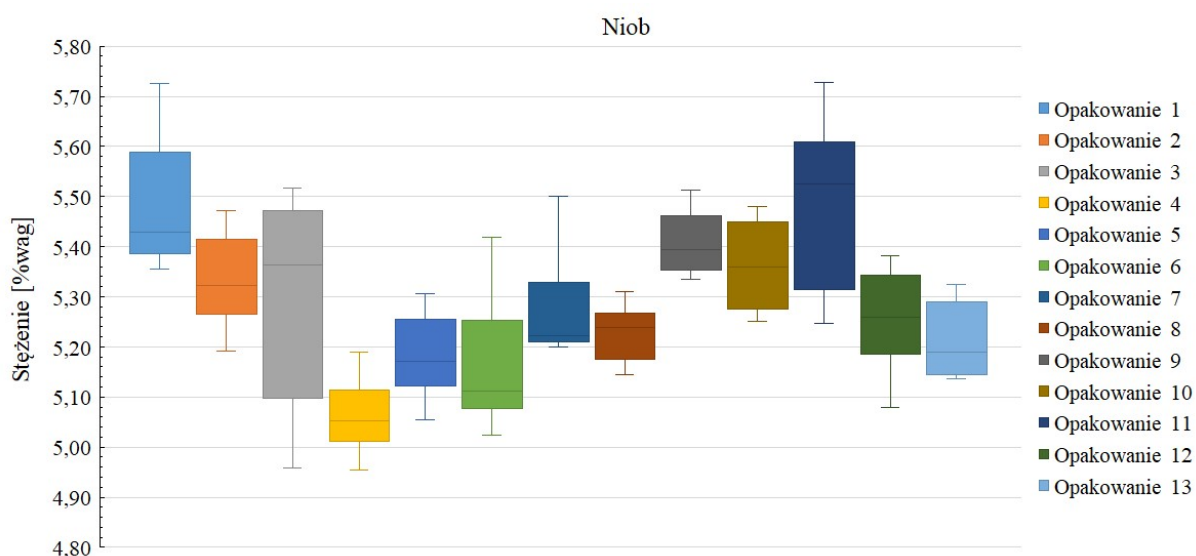


Rys. 32. Rozkład zawartości molibdenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 36. Współczynniki zmienności zawartości molibdenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,4	1,8	4,1	3,2	2,8	2,7	0,94	1,9	2,7	1,9	2,3	2,0	1,6

Dla molibdenu wartości współczynnika zmienności mieściły się w przedziale 0,94-4,1%. Uzyskane wyniki nie wskazywały na istotne różnice pomiędzy jednostkami. Nie zaobserwowano opakowań o zawartości molibdenu odbiegającej od pozostałych.

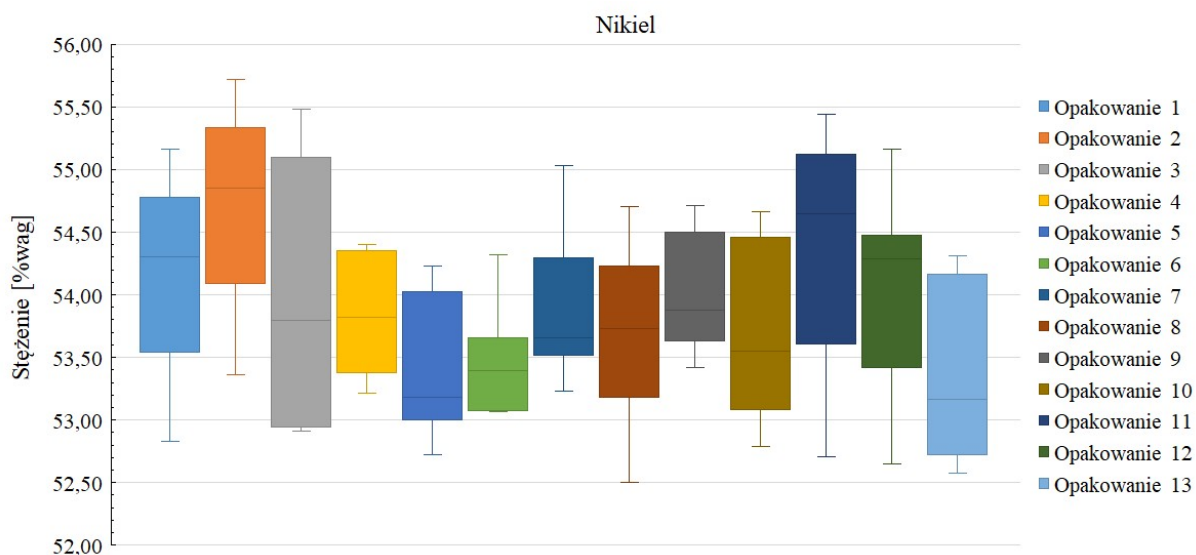


Rys. 33. Rozkład zawartości niobu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 37. Współczynniki zmienności zawartości niobu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	2,4	1,8	3,9	1,4	1,6	2,6	1,9	1,1	1,2	1,6	3,0	1,9	1,4

Współczynniki zmienności dla niobu mieściły się w przedziale 1,1-3,0%. Wyniki były spójne, bez sygnałów wskazujących na obecność jednostek odstających ani zakłóceń jednorodności.

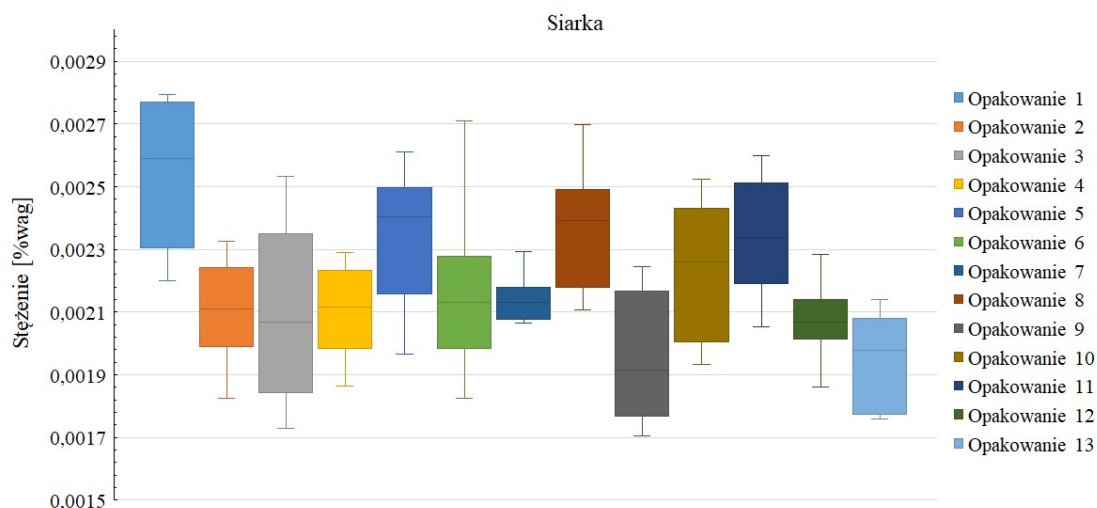


Rys. 34. Rozkład zawartości niklu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 38. Współczynniki zmienności zawartości niklu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	1,4	1,4	1,9	0,91	1,0	0,84	1,0	1,3	0,95	1,3	1,8	1,4	1,3

Dla niklu, będącego głównym składnikiem stopu IN 718, odnotowano niską zmienność zawartości. Wartości współczynnika CV mieściły się w zakresie 0,84-1,9%, co świadczyło o dobrej jednorodności, mimo wysokiego udziału pierwiastka w składzie stopu. Stabilny rozkład wyników potwierdził skuteczność procesu podziału proszku na opakowania jednostkowe.

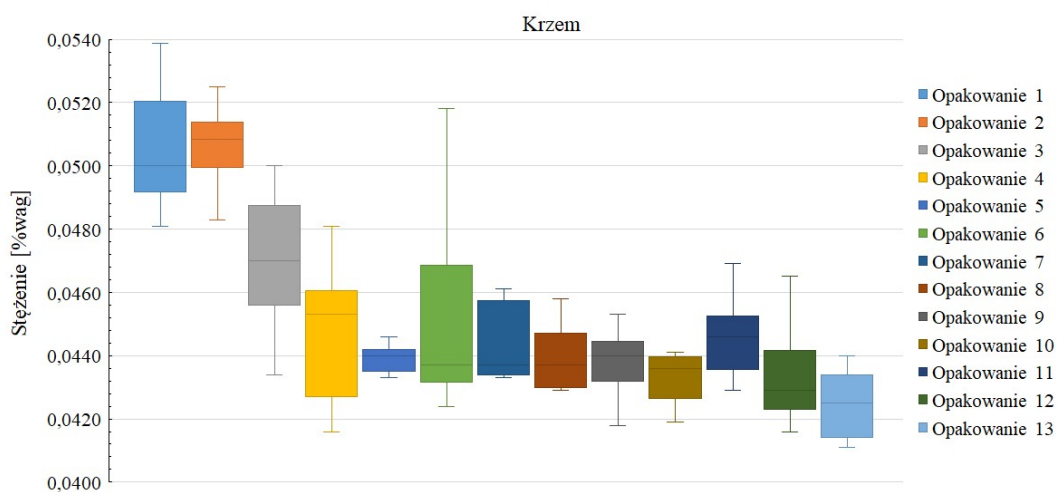


Rys. 35. Rozkład zawartości siarki w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 39. Współczynniki zmienności zawartości siarki w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	8,9	7,5	13	6,9	9,6	12	3,6	8,1	10	9,9	8,1	5,8	7,5

Dla siarki, oznaczanej na poziomie śladowym, odnotowano współczynniki zmienności w zakresie 3,6-13%. Zmienność pomiędzy opakowaniami była wyraźna, bez jednoznacznych wartości odstających. Zakres wyników wskazywał na większy rozrzut w porównaniu do pozostałych oznaczanych składników stopu.

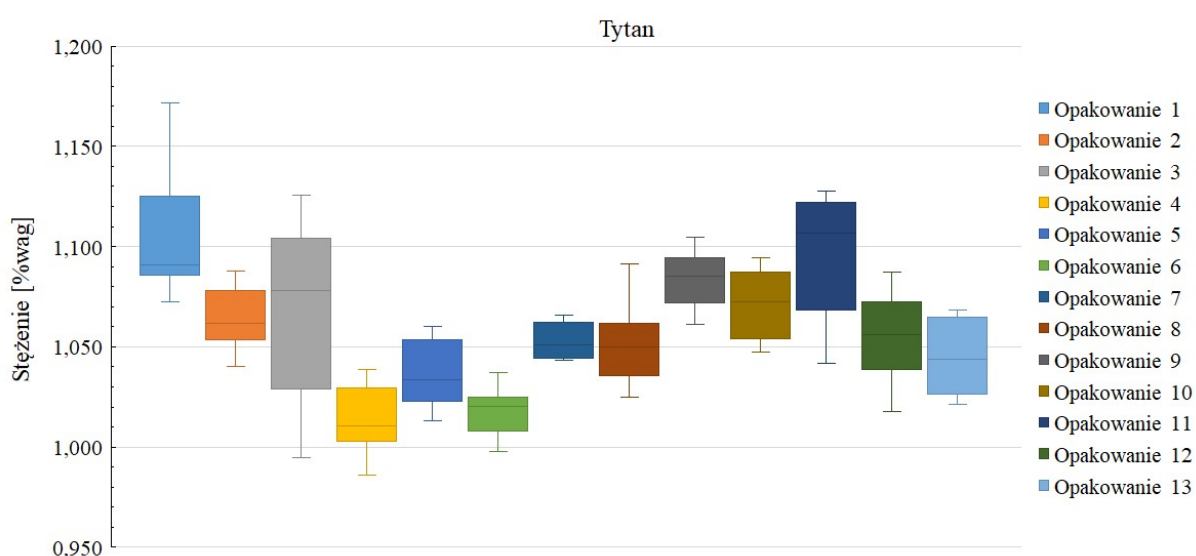


Rys. 36. Rozkład zawartości krzemu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 40. Współczynniki zmienności zawartości krzemu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV[%]	3,6	2,4	4,5	4,7	1,0	7,0	2,6	2,3	2,3	1,8	2,7	3,4	2,5

Dla krzemu uzyskano współczynniki zmienności w zakresie 1,0-7,0%. Większość opakowań charakteryzowała się umiarkowanym rozrzutem, natomiast w słoikach nr 1 i 2 odnotowano podwyższone wartości zawartości pierwiastka. Taki układ wyników wskazywał na lokalną niejednorodność w obrębie badanej partii.

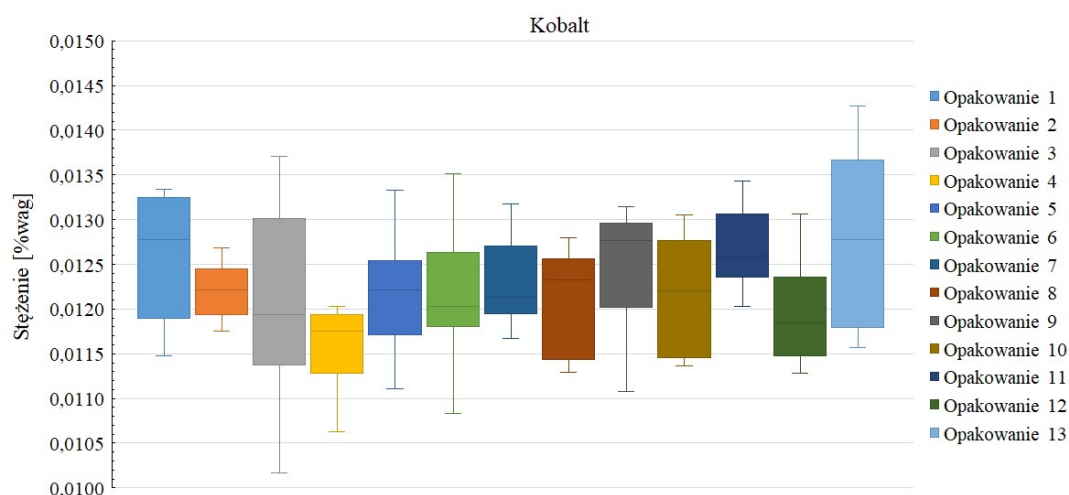


Rys. 37. Rozkład zawartości tytanu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 41. Współczynniki zmienności zawartości tytanu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	2,9	1,4	4,2	1,6	1,6	1,1	0,91	1,9	1,3	1,6	2,8	2,1	1,8

Wartości współczynnika zmienności zawierały się w zakresie od 0,91% do 4,2%. Rozkład wyników pomiędzy jednostkami był spójny i nie wykazywał oznak zakłóceń jednorodności. Nie zaobserwowano wartości odstających ani trendów systematycznych.

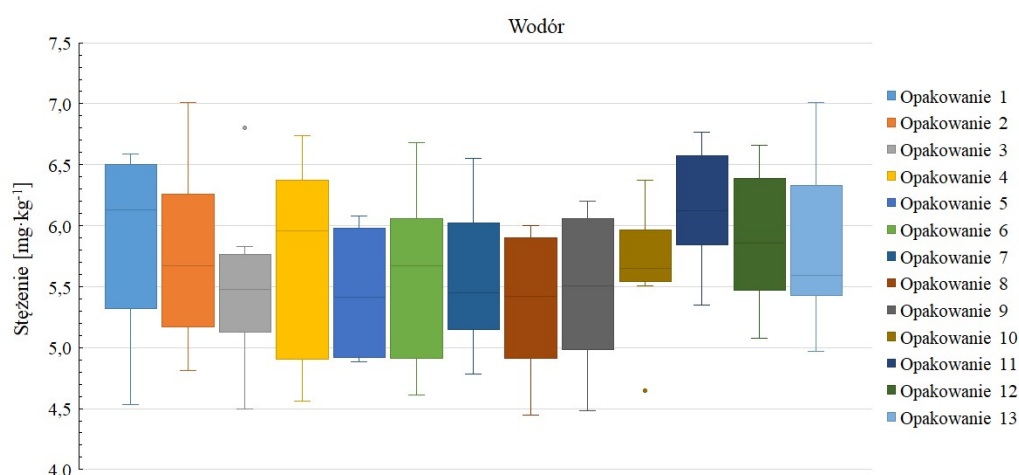


Rys. 38. Rozkład zawartości kobaltu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 42. Współczynniki zmienności zawartości kobaltu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV[%]	5,6	2,5	9,1	4,1	5,2	6,2	4,0	4,8	5,6	5,3	3,5	4,7	7,7

Wartości współczynnika zmienności mieściły się w zakresie 2,5-9,1%. Pomimo relatywnie szerokiego zakresu CV, rozkład wyników między opakowaniami był zwarty i nie wskazywał na obecność jednostek odstających. Zmienność zawartości pierwiastka utrzymywała się na poziomie niewskazującym zakłóceń jednorodności.

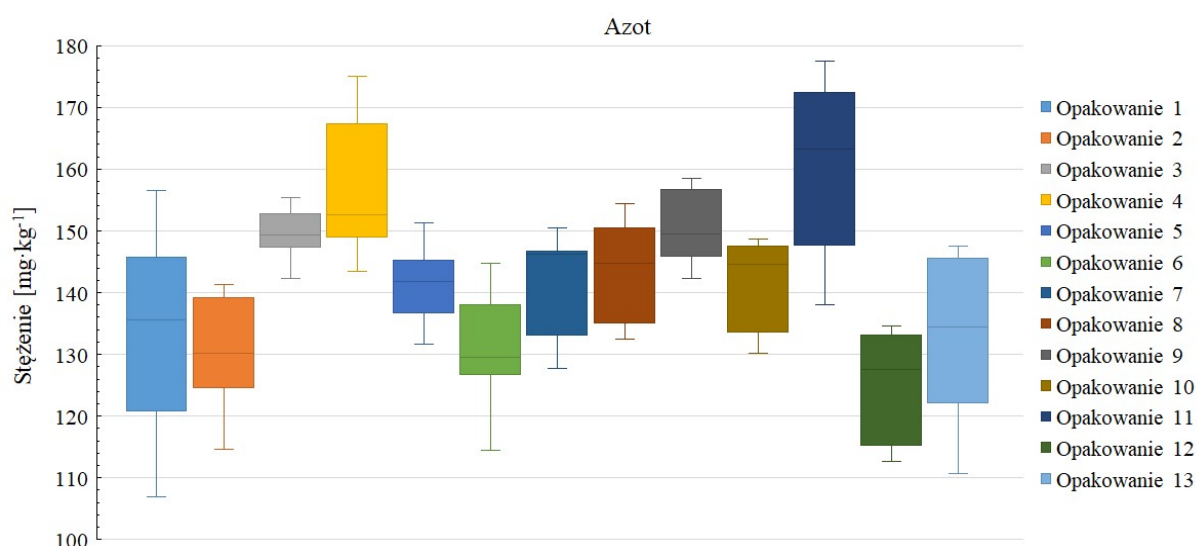


Rys. 39. Rozkład zawartości wodoru w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 43. Współczynniki zmienności zawartości wodoru w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	12	13	12	14	9,1	12	10	10	11	8,3	7,3	9,1	11

Współczynniki zmienności oznaczeń wodoru w 13 badanych opakowaniach mieściły się w przedziale od 7,3% do 14%. Najniższą zmienność odnotowano w opakowaniu 11, a najwyższą w opakowaniu 4. Równocześnie wykres ramkowy wskazywał na zbliżony rozkład wartości między opakowaniami oraz brak wyraźnych różnic systematycznych, co sugerowało względną jednorodność między jednostkami. Zestawienie obu źródeł danych potwierdziło brak jednorodności lokalnej przy zachowanej spójności ogólnej partii proszku.



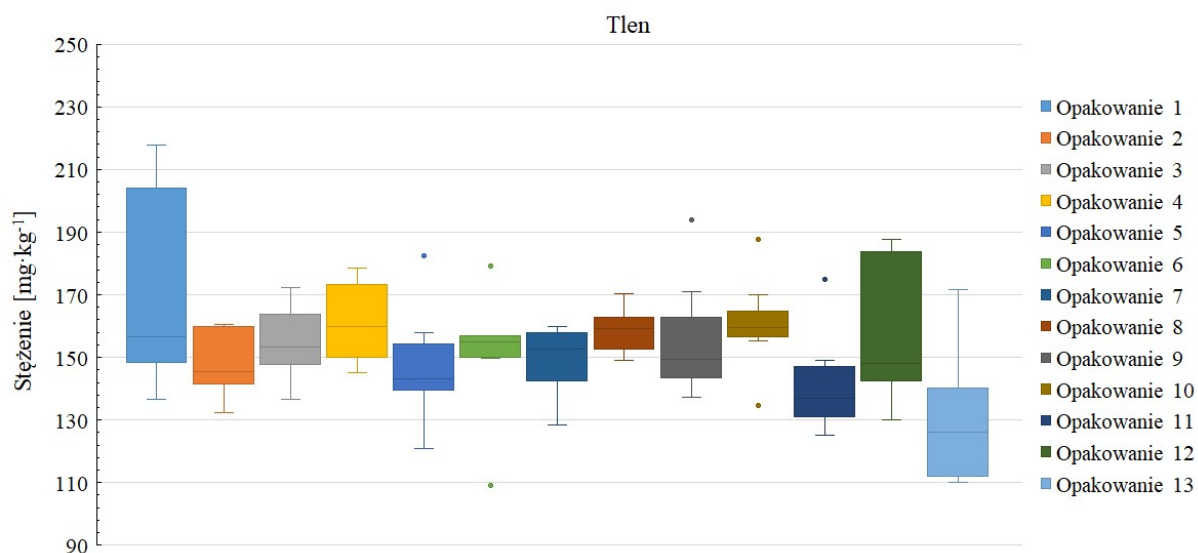
Rys. 40. Rozkład zawartości azotu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 44. Współczynniki zmienności zawartości azotu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	12	6,7	2,7	7,0	4,1	6,8	5,8	5,5	3,9	5,0	8,5	6,9	9,5

Współczynniki zmienności oznaczeń azotu w badanych opakowaniach mieściły się w zakresie od 2,7% do 12%, przy czym tylko trzy jednostki (3, 5 i 9) spełniły przyjęte kryterium

akceptacyjne $CV \leq 5\%$. Najniższą zmienność stwierdzono w opakowaniu 3, a najwyższą w opakowaniu 1. Wykres ramkowy ujawnił natomiast wyraźne różnice między jednostkami zarówno pod względem poziomu stężenia, jak i rozrzutu.

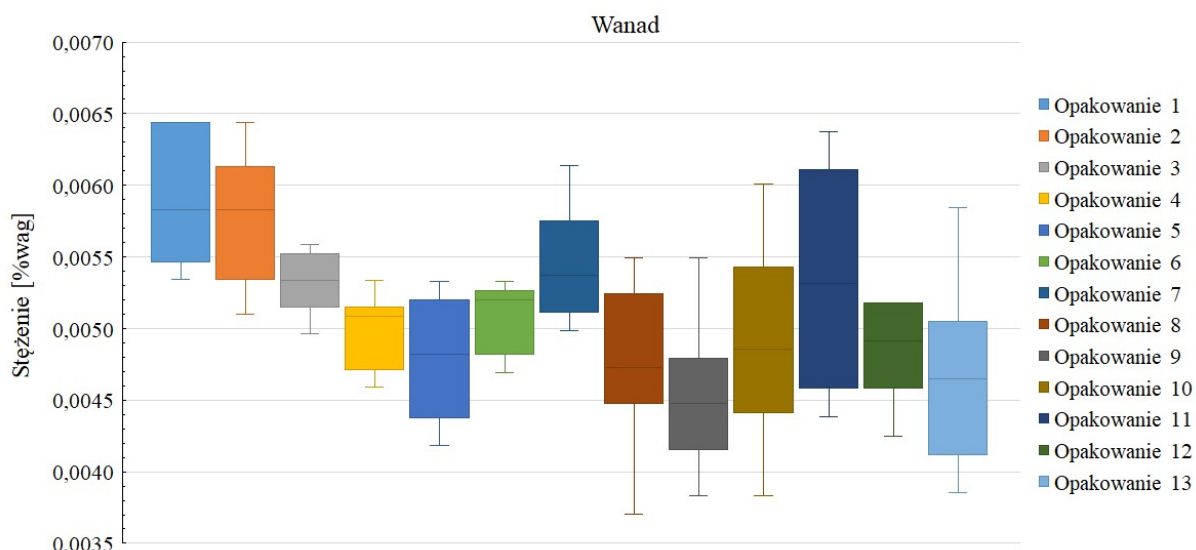


Rys. 41. Rozkład zawartości tlenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 45. Współczynniki zmienności zawartości tlenu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	18	11	7,4	7,5	11	12	6,9	4,1	11	8,7	10	14	16

Współczynniki zmienności oznaczeń tlenu w 13 badanych opakowaniach mieściły się w zakresie od 4,1% do 18%. Wykres ujawnił wyraźne różnice między jednostkami zarówno pod względem poziomu stężenia, jak i rozrzutu wartości. Wyniki te wskazują na niską jednorodność składnika.

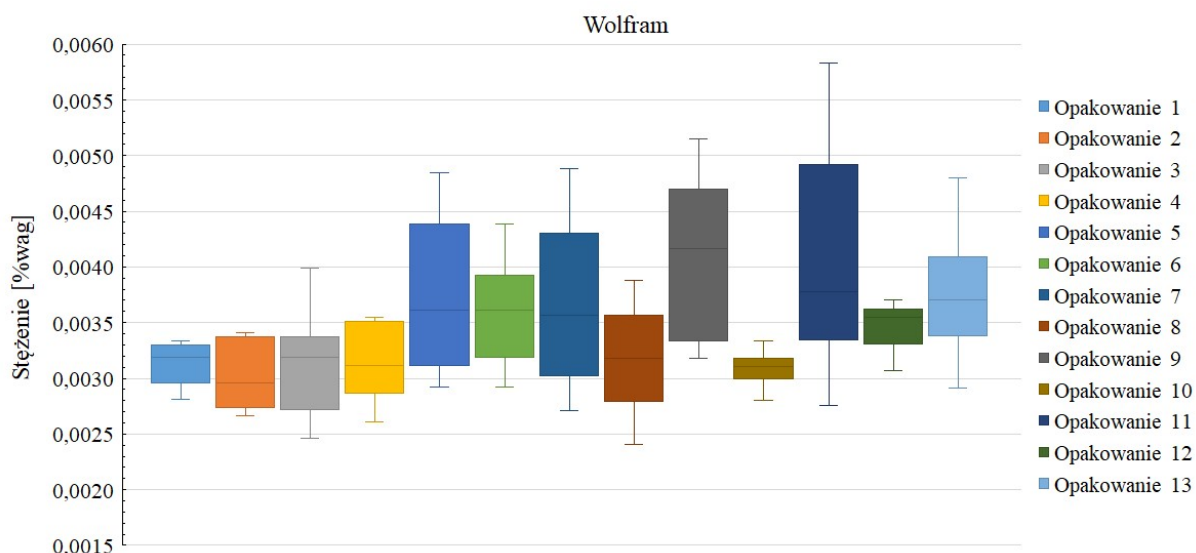


Rys. 42. Rozkład zawartości wanadu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 46. Współczynniki zmienności zawartości wanadu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV[%]	7,7	7,8	4,0	5,1	8,8	4,8	7,2	11	11	14	14	7,0	13

Współczynniki zmienności oznaczeń wanadu w badanych opakowaniach mieściły się w zakresie od 4,0% do 14%, przy czym tylko dwa opakowania spełniły przyjęte kryterium akceptacyjne $CV \leq 5\%$. Wykres ramkowy wykazał wysoką spójność rozkładów we wszystkich jednostkach, bez widocznych różnic systematycznych oraz bez wartości odstających. Dane wskazały na dobrą jednorodność między jednostkami, przy jednoczesnym braku pełnej jednorodności lokalnej.



Rys. 43. Rozkład zawartości wolframu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Tabela 47. Współczynniki zmienności zawartości wolframu w poszczególnych opakowaniach jednostkowych proszku stopu niklu IN 718

Numer opakowania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CV [%]	5,9	9,9	15	11,2	19	13	20	14,8	18,	5,0	25	6,4	15

Wartości współczynników zmienności dla wanadu w analizowanych opakowaniach mieściły się w zakresie od 5,0% do 25%. Najniższe zmienności odnotowano w jednostkach 10 (5,0%), 1 (5,9%) i 12 (6,4%), natomiast najwyższe opakowaniach 11 (25%) i 7 (20%). Podwyższone wartości CV były częściowo efektem oznaczania pierwiastka śladowego w złożonej matrycy stopowej, w której interferencje międzypierwiaskowe typowe dla techniki ICP-OES mogły znacząco wpływać na powtarzalność pomiarów.

Pierwiastki główne: nikiel, chrom, molibden, niob, żelazo, glin, mangan oraz węgiel charakteryzowały się bardzo dobrą jednorodnością, z wartościami CV nieprzekraczającymi 5%, a często mieszczącymi się poniżej 3%. Ich rozkłady były spójne i nie wykazywały wartości odstających ani trendów systematycznych, co potwierdzało skuteczność procesu podziału materiału na jednostki opakowaniowe. Umiarkowaną, zmienność zaobserwowano dla krzemu, miedzi, fosforu, tytanu i siarki, przy czym w niektórych przypadkach odnotowano lokalne przekroczenia progu $CV = 5\%$, jednak bez wyraźnych oznak niejednorodności

międzyjednostkowej. W przypadku krzemu wskazano na możliwą lokalną niejednorodność w wybranych opakowaniach. Dla pierwiastków śladowych i gazów odnotowano wyraźnie podwyższone wartości CV, sięgające lokalnie 15-25%. Choć wykresy ramkowe wskazywały na względną spójność między jednostkami, zmienność wewnętrzna przekraczała przyjęte progi akceptacyjne ($CV \leq 5\%$), co wskazywało na brak jednorodności lokalnej przy zachowanej jednorodności ogólnej partii.

Podsumowanie badań jednorodności proszków metalicznych

Ocena jednorodności składu chemicznego została przeprowadzona osobno dla dwóch materiałów: proszku stali 316L oraz proszku stopu niklu IN 718. Badanie to miało kluczowe znaczenie z punktu widzenia opracowania materiałów odniesienia w formie metalicznych proszków do zastosowań w technologiach przyrostowych.

Dla proszku stali 316L oceniono zawartość 15 pierwiastków w 13 jednostkach opakowaniowych. Analizą objęto główne składniki stopowe, pierwiastki towarzyszące, domieszki technologiczne oraz pierwiastki gazowe. Główne składniki, takie jak chrom, nikiel, mangan i kobalt, wykazały bardzo dobrą jednorodność: wartości CV nie przekroczyły 2% w żadnym z opakowań. Dla fosforu, siarki, krzemu i molibdenu odnotowano umiarkowaną zmienność, bez obecności wartości odstających. Podwyższoną niejednorodność lokalną stwierdzono dla miedzi i wanadu, natomiast w przypadku wodoru zaobserwowano skrajnie wysokie wartości CV, co wskazywało na istotny rozrzut w obrębie partii.

Dla proszku IN 718 analizie poddano 18 pierwiastków, w tym główne składniki stopowe, dodatki technologiczne oraz pierwiastki śladowe i gazowe. Jednorodność głównych składników, takich jak nikiel, chrom, molibden, niob, żelazo, glin, mangan i węgiel została potwierdzona niskimi wartościami CV, nieprzekraczającymi 3%. Dla siarki, fosforu, tytanu, miedzi i krzemu odnotowano umiarkowaną zmienność, przy czym w przypadku krzemu zaobserwowano możliwą lokalną niejednorodność. Znaczną zmienność wewnątrz jednostek wykazały pierwiastki gazowe i śladowe: wodór, tlen, azot oraz wolfram, dla których wartości CV przekraczały poziom 10%, a w niektórych przypadkach sięgały nawet 25%.

Wyniki uzyskane w obu badaniach potwierdziły wysoką jednorodność głównych składników stopowych, co uzasadniało kontynuację procedury certyfikacyjnej dla tych pierwiastków. Dane zgromadzone w toku oceny zostały również uznane za istotne źródło informacji do dalszej analizy metrologicznej. W szczególności posłużą one do wyznaczenia składnika niepewności wynikającego z niejednorodności materiału (rozdział 6.1. i 7.2.).

6.4. Ocena jednorodności między jednostkami i oszacowanie niepewności jednorodności u_{bb}

Ocena jednorodności jest kluczowym etapem procesu certyfikacji materiału odniesienia, bezpośrednio powiązany z oszacowaniem składników niepewności przypisanych wartości. W analizie jednorodności rozważono dwa niezależne aspekty: zmienność między jednostkami opakowaniowymi oraz jednorodność wewnętrzną pojedynczej jednostki. Jednorodność międzyopakowaniowa (*between-unit*) stanowi standardowy składnik budżetu niepewności i podlega obowiązkowej ocenie ilościowej. Jednorodność wewnątrzopakowaniowa (*within-unit*) ma charakter uzupełniający, lecz może być istotna w przypadku pobierania próbek o masie mniejszej niż zawartość całego opakowania lub przy wielokrotnym dozowaniu.

Ocena jednorodności między jednostkami opakowaniowymi została przeprowadzona na podstawie jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) w modelu efektów losowych. Składnik niepewności związany z niejednorodnością, oznaczany jako u_{bb} , obliczano według zasady wyboru najwyższej wartości (5):

$$u_{bb} = \max \left(\sqrt{\frac{s_b^2 - s_w^2}{n}}, u_{bb}^* \right) \quad (5)$$

Gdzie:

s_b^2 wariancja między jednostkami,

s_w^2 wariancja wewnątrz jednostek

n - liczba powtórzeń w obrębie jednostki ($n = 9$, trzy podróbki z każdej z trzech warstw),

u_{bb}^* - oszacowanie zaproponowane przez Linsingera [118], stosowane w sytuacjach granicznych, kiedy różnica $s_b^2 - s_w^2 \leq 0$. Pełna postać tego oszacowania ma postać (6):

$$u_{bb}^* = \sqrt{\frac{s_w^2}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{\vartheta_{s_w^2}}} \quad (6)$$

gdzie:

$\vartheta_{s_w^2}$ oznacza liczbę stopni swobody wariancji wewnątrz jednostek.

Tak zdefiniowane kryterium gwarantuje, że w sytuacjach braku wykrywalnej zmienności między jednostkami, do dalszych obliczeń włączane jest oszacowanie u_{bb}^* .

Rozwiązanie to eliminowało ryzyko systematycznego niedoszacowania niepewności [119]. Obliczenia wariancji przeprowadzono w arkuszu kalkulacyjnym (Excel), osobno dla każdego pierwiastka i rodzaju materiału. Nie stosowano testów istotności ani procedur odrzucania obserwacji odstających; wszystkie dane zostały uwzględnione w analizie w celu zachowania reprezentatywności oszacowań. Wyniki oceny jednorodności, obejmujące wartości wariancji między jednostkami, wariancji wewnątrz jednostek oraz różnicę pomiędzy tymi wariancjami, zestawiono w Tabelach 48 i 49.

Tabela 48. Wariancja między jednostkami, wariancja wewnątrz jednostek oraz ich różnica dla proszku stali 316L

Pierwiastek	s_b^2	s_w^2	$s_b^2 - s_w^2$
C	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Co	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$
Cr	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$
Cu	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Mo	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
N	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
P	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
S	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Si	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
V	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
W	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
O	$3,1 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^3$
H	$1,6 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^0$	$1,2 \cdot 10^1$

Tabela 49. Wariancja między jednostkami, wariancja wewnątrz jednostek oraz ich różnica dla proszku IN 718

Pierwiastek	s_b^2	s_w^2	$s_b^2 - s_w^2$
Al	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$
C	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Fe	$8,4 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-1}$
Mn	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$

Tabela 49. cd. Wariancja między jednostkami, wariancja wewnątrz jednostek oraz ich różnica dla proszku IN 718

Pierwiastek	s_b^2	s_w^2	$s_b^2 - s_w^2$
Mo	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Nb	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Ni	$1,1 \cdot 10^0$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$
S	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Si	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
Ti	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
Co	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$
H	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
N	$1,1 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^1$	$9,7 \cdot 10^2$
O	$9,1 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^2$
V	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
W	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$

We wszystkich przypadkach różnice pomiędzy wariancją między jednostkami a wariancją wewnątrz jednostek były dodatnie. Oznaczało to, że nie wystąpiły sytuacje graniczne wymagające zastosowania szacowania u_{bb}^* . W dalszych obliczeniach przyjęto zatem wartości wynikające bezpośrednio z analizy wariancji. Wartości składnika niepewności u_{bb} materiałów proszkowych zebrano w Tabelach 50 i 51.

Tabela 50. Składnik niepewności u_{bb} wyznaczony na podstawie analizy wariancji dla proszku stali nierdzewnej 316L

Pierwiastek	u_{bb}
C	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Co	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Cr	$7,5 \cdot 10^{-2}$
Cu	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Mn	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Mo	$3,1 \cdot 10^{-2}$
N	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,1 \cdot 10^{-1}$
P	$2,0 \cdot 10^{-4}$
S	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Si	$8,1 \cdot 10^{-3}$
V	$3,8 \cdot 10^{-4}$
W	$8,9 \cdot 10^{-4}$

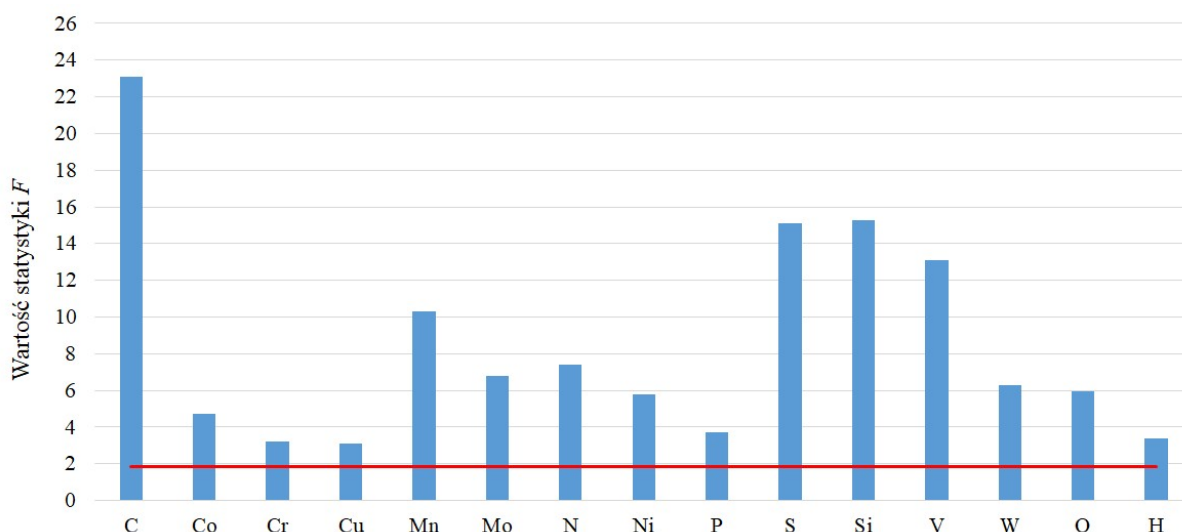
Tabela 51. Składnik niepewności u_{bb} wyznaczony na podstawie analizy wariancji dla proszku stopu niklu IN 718

Pierwiastek	u_{bb}
Al	$9,9 \cdot 10^{-3}$
C	$5,7 \cdot 10^{-4}$
Co	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Cu	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2,8 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Mo	$5,2 \cdot 10^{-2}$
Nb	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Ni	$2,5 \cdot 10^{-1}$
S	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Si	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Ti	$2,6 \cdot 10^{-2}$

Wyniki oceny jednorodności dla proszków stali 316L i stopu niklu IN 718 wykazały, że głównym czynnikiem kształtującym wartość składnika niepewności była zmienność między jednostkami opakowaniowymi. W obu przypadkach wartości wariancji między jednostkami przewyższały wartości wariancji wewnątrz jednostek, co potwierdzało większe zróżnicowanie składu pomiędzy porcjami proszku niż w obrębie pojedynczych opakowań. Najwyższe wartości składnika niepewności związanej z jednorodnością odnotowano dla pierwiastków głównych, takich jak nikiel, chrom, mangan i żelazo, a w przypadku proszku IN 718 również dla niobu. Dla pierwiastków śladowych wartości te były znacząco niższe, co wskazywało na ich bardziej równomierne rozmieszczenie w badanych partiach. Uzyskane wyniki potwierdziły wysoką jednorodność wewnątrz jednostek oraz konieczność uwzględnienia zmienności międzyopakowaniowej w całkowitym bilansie niepewności wartości certyfikowanych.

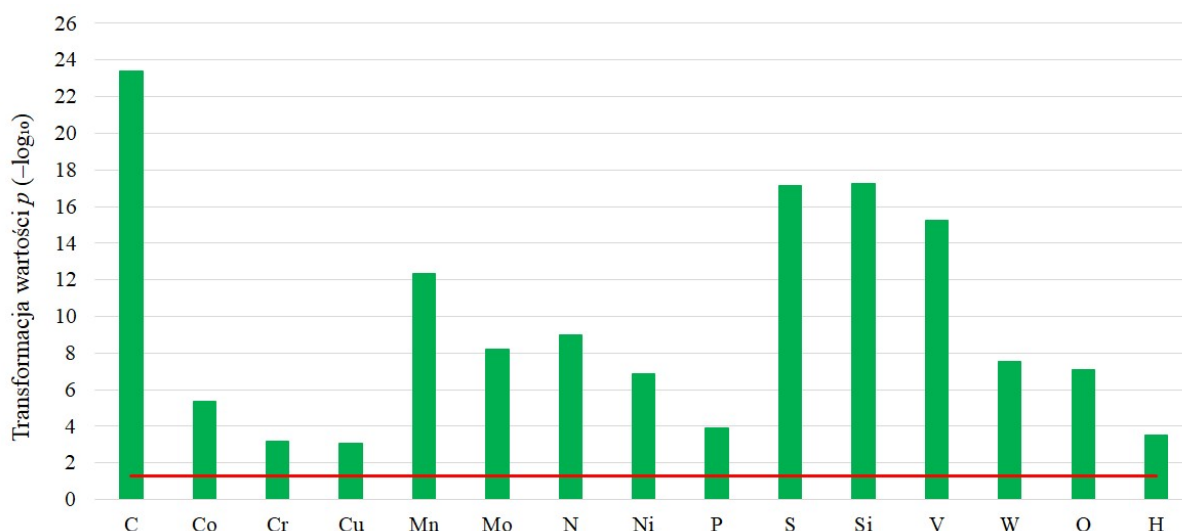
W ramach analizy wariancji przeprowadzono również test istotności weryfikujący hipotezę zerową o braku różnic między jednostkami opakowaniowymi ($H_0: \sigma_{between}^2 = 0$). Wynik testu stanowił podstawę oceny, czy obliczony składnik niepewności jednorodności można wiązać z rzeczywistą zmiennością materiału; interpretację przedstawiono w dalszej części rozdziału. Dla każdego pierwiastka obliczono wartość $F = \frac{MS_{between}}{MS_{within}}$. Wyniki porównano z wartością krytyczną (F_{kryt}), wyznaczoną dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz $df_1 = 12$ (między grupami) i $df_2 = 104$ (wewnątrz grup). Ponadto obliczono wartość p dla każdego z oznaczanych składników proszków metalicznych, co umożliwiło niezależną weryfikację

hipotezy zerowej o braku istotnych różnic między jednostkami opakowaniowymi. Wartość p informuje o prawdopodobieństwie uzyskania obserwowanego lub bardziej ekstremalnego efektu jednostkowego przy założeniu, że $H_0: \sigma_{between}^2 = 0$ jest prawdziwa. Jako próg decyzyjny przyjęto $p < 0,05$. Wartości statystyki F oraz odpowiadające im wartości p przedstawiono na Rysunkach 44-47.



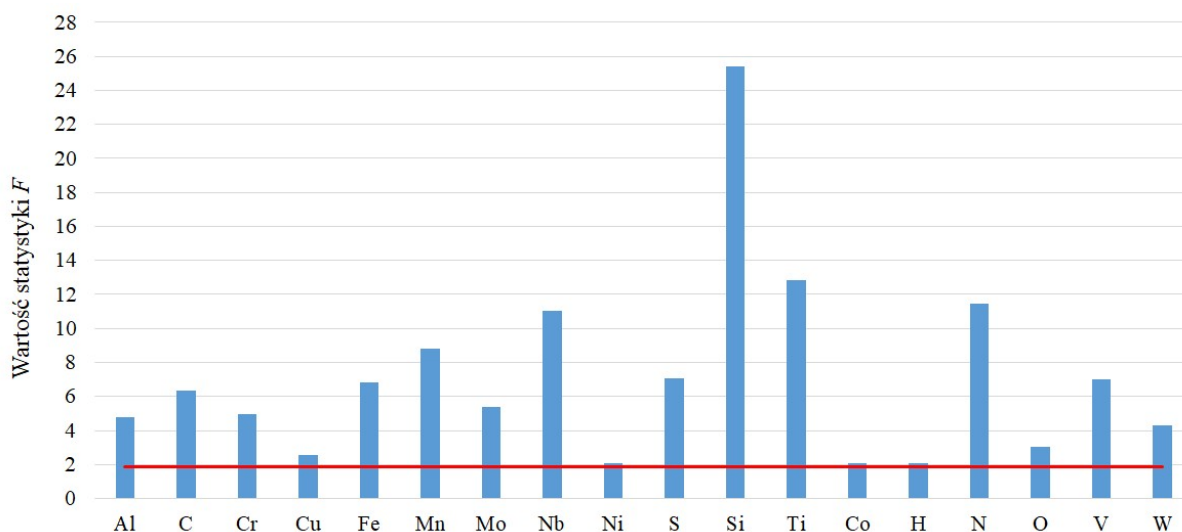
Rys. 44. Wartości statystyki F dla poszczególnych pierwiastków w odniesieniu do wartości krytycznej, proszek stali 316L, czerwoną linią zaznaczono wartość F_{kryt}

Na wykresie przedstawiono wartości statystyki F uzyskane dla poszczególnych pierwiastków oznaczanych w proszku stali 316L. Dla wszystkich składników wartości F przekroczyły próg istotności, co potwierdzało obecność statystycznie istotnych różnic między jednostkami opakowaniowymi. Najwyższe wartości odnotowano dla krzemu, siarki oraz węgla, natomiast najniższe - dla wodoru, kobaltu i niklu. Zakres uzyskanych wyników mieścił się w przedziale od około 2 do 25.



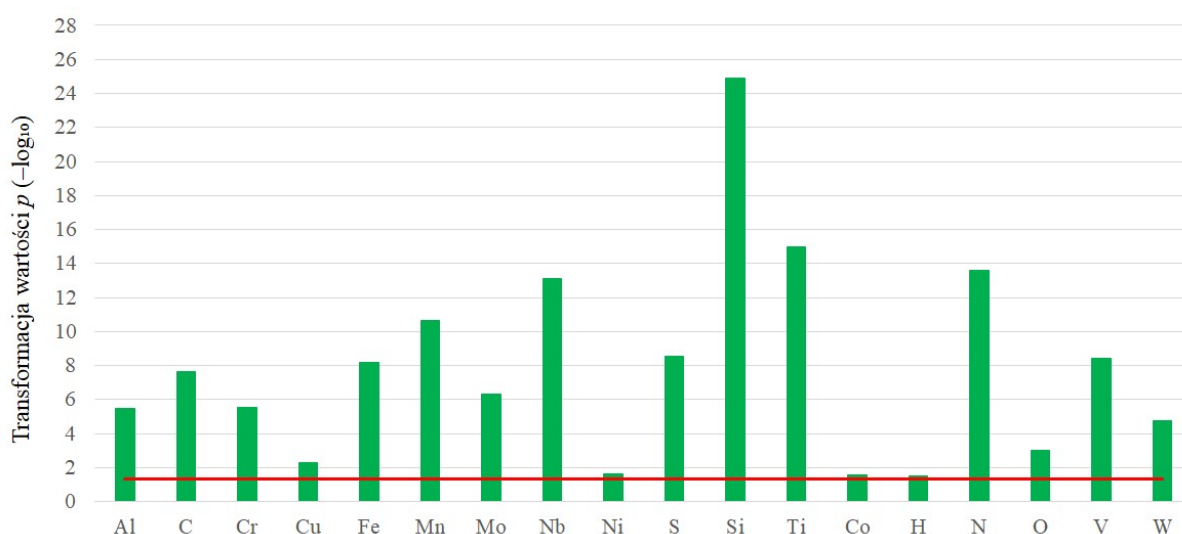
Rys. 45. Wartości ujemnego logarytmu dziesiętnego p dla poszczególnych pierwiastków, proszek stali 316L czerwoną linią zaznaczono poziom istotności $\alpha = 0,05$

Na wykresie przedstawiono przekształcone wartości istotności statystycznej w postaci $-\log_{10}(p)$ dla poszczególnych pierwiastków oznaczanych w proszku stali 316L. Dla wszystkich składników wartość przekształcona przekroczyła próg odpowiadający poziomowi istotności $\alpha = 0,05$, co potwierdzało istotność statystyczną uzyskanych wyników. Najwyższe wartości transformacji uzyskano dla krzemu, siarki oraz węgla, natomiast najniższe dla wodoru, kobaltu i niklu. Zakres wartości mieścił się w przedziale od około 2 do 25.



Rys. 46. Wartości statystyki F dla poszczególnych pierwiastków w odniesieniu do wartości krytycznej, proszek IN 718 czerwoną linią zaznaczono wartość F_{kryt}

Na wykresie przedstawiono wartości statystyki F uzyskane dla poszczególnych pierwiastków oznaczanych w proszku stopu IN 718. Dla wszystkich składników wartości przekroczyły próg istotności, co wskazywało na statystycznie istotne różnice między jednostkami opakowaniowymi. Najwyższe wartości uzyskano dla krzemu, siarki, tytanu oraz niobu, natomiast najniższe dla wodoru, kobaltu i niklu. Zakres obserwowanych wyników mieścił się w przedziale od około 2 do 27.



Rys. 47. Wartości ujemnego logarytmu dziesiętnego p dla poszczególnych pierwiastków, proszek stali 316L czerwoną linią zaznaczono poziom istotności $\alpha = 0,05$

Na wykresie przedstawiono przekształcone wartości istotności statystycznej w postaci $-\log_{10}(p)$ dla poszczególnych pierwiastków oznaczanych w proszku stopu IN 718. Dla wszystkich składników wartości przekroczyły próg odpowiadający poziomowi istotności $\alpha=0,05$, co potwierdzało statystyczną istotność uzyskanych wyników. Najwyższe wartości transformacji odnotowano dla krzemu, siarki, niobu oraz manganu, natomiast najniższe dla wodoru, kobaltu i niklu. Zakres wartości mieścił się w przedziale od około 2 do 27

Ze względu na ścisłą zależność wartości p od statystyki F , oba wykresy wykazywały zbliżony przebieg numeryczny. Każdy z nich przedstawiał jednak inny aspekt oceny istotności: wykres wartości F umożliwiał bezpośrednią ocenę siły efektu międzyjednostkowego w odniesieniu do wartości krytycznej wynikającej z ustalonych stopni swobody (df_1 , df_2), natomiast transformacja $-\log_{10}(p)$ pozwalała na precyzyjne oszacowanie poziomu istotności

statystycznej, zwłaszcza w przypadku bardzo małych wartości p , trudnych do interpretacji na skali liniowej. Wspólna prezentacja obu parametrów wzmacniała przejrzystość interpretacyjną i pozwalała jednoznacznie wykazać, że dla wszystkich oznaczanych pierwiastków spełniony został warunek istotności testu ANOVA: $F > F_{kryt}$ i $p < 0,05$

Podsumowanie badania i oceny jednorodności proszków metalicznych

Badanie jednorodności i ocena jednorodności stanowiły kluczowy etap procesu certyfikacji proszków stali 316L oraz stopu niklu IN 718, umożliwiając ilościową weryfikację spójności składu chemicznego poszczególnych jednostek materiałowych. Procedurę przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98], obejmując ocenę zmienności międzyopakowaniowej oraz wewnątrzopakowaniowej w odniesieniu do struktury niepewności przypisywanej wartości.

Dla każdej z badanych partii wybrano losowo 13 jednostek opakowaniowych (co stanowiło 10% całkowitej populacji), a następnie przeprowadzono stratyfikowane próbkowanie pionowe z każdej jednostki (3 warstwy $\times$ 3 porcje), co zapewniło pełną identyfikowalność próbek oraz umożliwiło oszacowanie składowych wariancji metodą analizy wariancji (ANOVA). Zastosowano zestaw metod analitycznych obejmujący technikę ICP-OES do oznaczeń składników metalicznych oraz analizę elementarną gazów dla pierwiastków (O, N, H, C, S), z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia dopasowanych matrycowo.

Uzyskane wyniki wykazały wysoką jednorodność głównych składników stopowych (Cr, Ni, Mn, Co) w obu matrycach, przy współczynnikach zmienności (CV) nieprzekraczających 2%. Umiarkowaną zmienność odnotowano dla pierwiastków obecnych na poziomie śladowym (np. Mo, P, Cu, Si), jednak bez występowania wartości odstających. Dla niektórych pierwiastków gazowych (w szczególności H w stali 316L i S w IN 718) zaobserwowano istotnie podwyższone wartości CV, świadczące o nieregularnym rozkładzie w obrębie partii, co zostało uwzględnione w dalszej analizie metrologicznej.

Wszystkie obliczenia wykonano zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98], a wyznaczone składniki niepewności wynikające z potencjalnej niejednorodności zostały uwzględnione w końcowym budżecie niepewności certyfikowanych wartości. Wyniki badania

jednorodności stanowiły podstawę do przypisania wartości certyfikowanych oraz do dalszych analiz metrologicznych.

7. Organizacja badań międzylaboratoryjnych i przypisanie wartości certyfikowanych

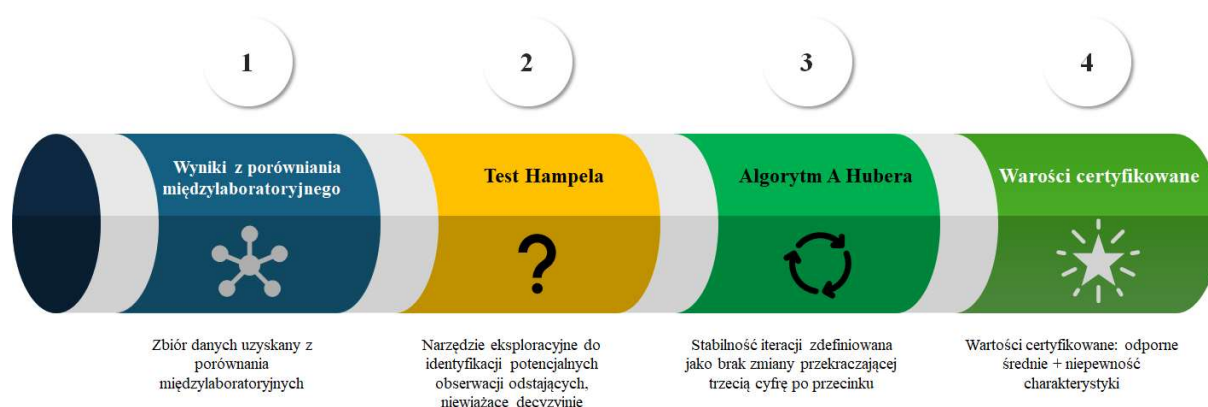
Porównanie międzylaboratoryjne stanowiło niezbędny etap procesu certyfikacji, ponieważ przypisanie wartości właściwości opiera się na niezależnych oznaczeniach wykonanych w różnych laboratoriach. Badanie to odgrywa zasadniczą rolę w zapewnieniu spójności metrologicznej materiału odniesienia, co warunkuje jego zastosowanie w systemach zapewnienia jakości pomiarów. Porównanie międzylaboratoryjne pozwala ocenić odporność przypisanej wartości na zmienność wynikającą z różnic aparaturowych, sposobu przygotowania próbek, strategii kalibracyjnych oraz doświadczenia analityków. Uczestnictwo niezależnych laboratoriów, stosujących udokumentowane i wzorcowane procedury pomiarowe, pozwala nie tylko uśrednić wpływ losowych czynników zewnętrznych, lecz także ujawnić potencjalne interakcje pomiędzy matrycą materiału a zastosowaną techniką analityczną.

Wartość certyfikowana jest wyznaczana na podstawie zbioru wyników uzyskanych w badaniu międzylaboratoryjnym, poddanych opracowaniu statystycznemu. W analizie danych z tego etapu dąży się nie do prostego uśrednienia wyników, lecz do wyznaczenia wartości reprezentatywnej, statystycznie stabilnej i odpornej na wpływ wyników odstających. Wartość certyfikowana powinna odzwierciedlać rzeczywisty poziom danej właściwości w materiale oraz zachowywać identyfikowalność względem układu SI.

W przypadku materiałów w postaci proszkowej udział porównań międzylaboratoryjnych ma dodatkowe znaczenie. Matryce te charakteryzują się dużą złożonością fizykochemiczną, obejmującą m.in. zróżnicowaną morfologię, skład i właściwości powierzchniowe, a także wysoką powierzchnię właściwą i potencjalną niestabilność powierzchniową, co może skutkować interferencjami analitycznymi, wpływającymi na dokładność i spójność wyników oznaczeń. Weryfikacja przypisanej wartości przez niezależne laboratoria wzmacnia jej wiarygodność oraz potwierdza możliwość jej stosowania w różnych systemach pomiarowych.

Potwierdzenie przypisanej wartości w warunkach rzeczywistego zróżnicowania laboratoryjnego stanowi warunek uznania materiału odniesienia za metrologicznie spójny, zarówno w wymiarze wewnętrznym (jednorodność i stabilność właściwości), jak

i zewnętrznym (zgodność wyników uzyskiwanych w różnych systemach pomiarowych). Porównanie międzylaboratoryjne nie jest w tym kontekście jedynie narzędziem statystycznym, lecz integralnym elementem procesu, który zapewnia, że przypisywana wartość może być wiarygodnie stosowana jako wartość odniesienia w warunkach rzeczywistych oznaczeń. Schemat postępowania mający na celu przypisanie wartości certyfikowane przedstawiono na Rysunku 48.



Rys. 48. Schemat przypisania wartości na podstawie wyników porównań międzylaboratoryjnych, z zastosowaniem testu Hampela oraz Algorytmu A Hubera do odpornej analizy statystycznej

Do badań wytypowano losowo wybrane opakowania jednostkowe, wcześniej przygotowane w ramach etapu konfekcjonowania (rozdział 3). Opakowania jednostkowe, przedstawione na Rysunku 49, oznaczono, zabezpieczono i udokumentowano tak, aby zapewnić pełną identyfikowalność oraz integralność materiału podczas całego procesu przekazania do laboratoriów, z wykluczeniem ryzyka kontaminacji i błędów identyfikacyjnych.



Rys. 49. Opakowania jednostkowe z materiałem odniesienia, przekazane do badań międzylaboratoryjnych

Następnie zestawy próbek przekazano do laboratoriów zewnętrznych zgodnie z ustalonym harmonogramem oraz procedurą raportowania wyników. Każda jednostka badawcza otrzymała szczegółową instrukcję oznaczeń oraz zunifikowany formularz raportowania wyników, obejmujący: wartość oznaczenia, niepewność pomiaru, zastosowaną metodę analityczną, datę wykonania oznaczenia oraz dane identyfikacyjne operatora. Oznaczenia przeprowadzano zgodnie z wewnętrznymi procedurami laboratoriów, z zastosowaniem rutynowo wykorzystywanych przez nie metod analitycznych, adekwatnych do oznaczania pierwiastków w materiałach metalicznych w postaci proszkowej. Badanie zaprojektowano w sposób umożliwiający zebranie niezależnych wyników z różnych laboratoriów dla każdego oznaczanego pierwiastka.

7.1. Opracowanie wyników porównania międzylaboratoryjnego i przypisanie wartości certyfikowanych oraz oszacowanie niepewność charakterystyki u_{char}

Przypisanie wartości właściwości oparto na surowych danych uzyskanych w porównaniu międzylaboratoryjnym dla proszków stali 316L oraz stopu niklu Inconel 718. Dane zestawiono w Tabelach 52 i 53. Dane pochodziły z formularzy raportowych przesłanych przez niezależne laboratoria i nie były poddawane wstępnej selekcji ani uśrednianiu. Każdy zgłoszony wynik stanowił rezultat oznaczenia wykonanego przez dane laboratorium zgodnie z jego wewnętrzną procedurą analityczną. Zakres dostępnych danych różnił się w zależności od pierwiastka i rodzaju matrycy. W przypadku pierwiastków, dla których liczba dostępnych wyników była mniejsza niż pięć, nie przeprowadzano przypisania wartości certyfikowanej. Dane te zostały wyłączone z dalszej analizy statystycznej, lecz uwzględniono je w zestawieniu informacyjnym. Zestawy danych spełniające minimalne kryterium liczby wyników (≥ 5) zostały dodatkowo poddane weryfikacji jakościowej z zastosowaniem testu Hampela [120]. Test ten, wykorzystujący odchylenie względem mediany, umożliwiał identyfikację wartości potencjalnie odstających w sposób odporny na wpływ obserwacji skrajnych. Jego celem była identyfikacja ewentualnych niejednorodności rozkładu wartości na wczesnym etapie opracowania statystycznego, bez ingerencji w strukturę danych.

Tabela 52. Zestawienie wyników oznaczeń pierwiastków w próbkach proszku stali 316L uzyskanych w ramach porównania międzylaboratoryjnego. Prezentacja danych liczbowych zgodna ze sposobem raportowania przez uczestników badań.

Wynik	Al [% m/m]	C [% m/m]	Co [% m/m]	Cr [% m/m]	Cu [% m/m]	H [% m/m]	Mn [% m/m]	Mo [% m/m]	N [% m/m]
1	0,0060	0,02092	0,0308	17,55	0,0443	0,00028	1,518	2,813	0,0761
2	0,0072	0,0210	0,0307	17,51	0,0489	0,0005	1,516	2,819	0,0728
3	0,0250	0,0200	0,0313	17,70	0,0480	-	1,522	2,764	0,0616
4	-	0,0192	0,0305	17,44	0,0500	-	1,497	2,903	0,0741
5	-	0,0205	0,0299	17,78	0,0475	-	1,522	2,848	0,0610
6	-	0,0235	0,0309	17,48	0,0501	-	1,471	2,868	-
7	-	-	0,0334	17,64	0,0501	-	1,524	2,871	-
8	-	-	-	17,57	0,0490	-	1,491	-	-
9	-	-	-	17,53	-	-	-	-	-
Wartość średnia	0,0127	0,0209	0,0311	17,57	0,0485	0,00039	1,507	2,841	0,0691
Mediana	0,0072	0,0207	0,0308	17,54	0,0489	-	1,517	2,848	0,0728
Odchylenie standardowe	0,011	0,001	0,001	0,11	0,002	0,0002	0,019	0,046	0,007
Wynik	Nb [% m/m]	Ni [% m/m]	O [% m/m]	P [% m/m]	S [% m/m]	Si [% m/m]	Ti [% m/m]	V [% m/m]	W [% m/m]
1	0,0014	13,79	0,0526	0,0118	0,0065	0,387	0,0014	0,0333	0,0067
2	0,0016	13,64	0,0599	0,0114	0,0071	0,425	0,00098	0,0311	0,0052
3	0,0051	14,09	0,0478	0,0141	0,0070	0,351	0,032204	0,0325	0,0068
4	0,0060	14,07	0,0588	0,0131	0,0067	0,343	0,0017	0,0327	0,0041
5	-	14,30	-	0,0130	0,0066	0,361	0,0024	0,0303	0,0056
6	-	14,02	-	0,0102	0,0065	0,363	-	0,0371	0,0057
7	-	13,88	-	0,0101	0,0056	0,398	-	-	0,0071
8	-	13,91	-	0,0152	0,0067	0,340	-	-	-
Wartość średnia	0,0035	13,96	0,0548	0,012	0,0066	0,371	0,008	0,0328	0,0058
Mediana	0,0034	13,96	0,0557	0,012	0,0066	0,362	0,002	0,0326	0,0057
Odchylenie standardowe	0,002	0,2	0,005	0,002	0,0005	0,03	0,014	0,002	0,001

Tabela 53. Zestawienie wyników oznaczeń pierwiastków w próbkach proszku IN 718 uzyskanych w ramach porównania międzylaboratoryjnego. Prezentacja danych liczbowych zgodna ze sposobem raportowania przez uczestników badań.

Wynik	Al [% m/m]	C [% m/m]	Co [% m/m]	Cr [% m/m]	Cu [% m/m]	H [% m/m]	Mn [% m/m]	Mo [% m/m]	N [% m/m]
1	0,498	0,0431	0,01356	19,06	0,0101	0,00052	0,0142	3,061	0,0170
2	0,571	0,0471	0,0107	19,10	0,0150	0,0009	0,0100	3,200	0,0027
3	0,523	0,0458	0,006	19,17	0,0023	-	0,0107	3,121	0,0147
4	0,536	0,0431	0,0102	19,21	0,0094	-	0,0103	3,085	0,0205
5	0,519	0,0472	0,103	18,93	0,0136	-	0,0080	3,31-	-
6	0,526	0,0441	-	19,07	-	-	0,0337	3,092	-
7	-	0,0471	-	-	-	-	-	-	-
Wartość średnia	0,529	0,0453	0,0289	19,09	0,0100	0,00071	0,0144	3,144	0,0137
Mediana	0,526	0,0458	0,0107	19,09	0,0100	-	0,0105	3,106	0,0156
Odchylenie standardowe	0,024	0,002	0,0416	0,097	0,005	0,0003	0,009	0,094	0,008
Wynik	Nb [% m/m]	Ni [% m/m]	O [% m/m]	S [% m/m]	Si [% m/m]	Ti [% m/m]	V [% m/m]	W [% m/m]	Fe [% m/m]
1	5,066	53,94	0,0131	0,0022	0,0508	1,039	0,0024	0,0058	17,15
2	5,409	53,37	0,0208	0,0024	0,0600	1,140	0,0034	0,0200	17,14
3	5,109	54,28	0,0148	0,0027	0,0356	1,047	0,0048	0,0010	17,54
4	5,102	53,51	0,0220	0,0018	0,0504	1,006	0,0106	0,0101	17,12
5	5,128	54,12	-	0,0036	0,0425	1,017	0,0113	0,0001	17,27
6	-	53,86	-	0,0026	-	-	-	-	17,03
Wartość średnia	5,162	53,85	0,0177	0,0026	0,0479	1,049	0,0065	0,0074	17,21
Mediana	5,109	53,90	0,0178	0,0025	0,0504	1,039	0,0048	0,0058	17,15
Odchylenie standardowe	0,14	0,35	0,004	0,000602	0,009	0,053	0,004	0,008	0,18

Wyniki uzyskane w porównaniu międzylaboratoryjnym wykazywały zauważalną zmienność, co wynikało z różnic w zastosowanych procedurach analitycznych oraz potencjalnych rozbieżności w warunkach środowiskowych i aparaturowych. Wstępna analiza danych z użyciem testu Hampela ujawniła pojedyncze obserwacje istotnie odbiegające od reszty populacji. Ze względu na ograniczoną liczbę dostępnych wyników oraz konieczność zachowania kompletności zbioru danych, podjęto decyzję o pozostawieniu tych wartości.

W praktyce metrologicznej nawet pojedyncze wartości odstające mogą zakłócać działanie klasycznych estymatorów statystycznych, zwłaszcza gdy liczba dostępnych wyników jest ograniczona. W takich przypadkach założenie rozkładu normalnego przestaje być uzasadnione. Stosowanie klasycznych testów odrzucania, takich jak test Grubbsa [121], może prowadzić do arbitralnego eliminowania obserwacji, które niekoniecznie stanowią rzeczywiste błędy pomiarowe. Z tego względu do wyznaczenia wartości przypisanych oraz oszacowania rozrzutu wyników pomiędzy laboratoriami zastosowano odporną metodę estymacyjną.

Wykorzystano Algorytm A Hubera [122, 123], zgodny z wytycznymi normy ISO 13528 [124]. Iteracyjna procedura Hubera rozpoczęła się od obliczenia średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego. Następnie wykonywano kolejne przeliczenia z zastosowaniem funkcji wagowej, której zadaniem było ograniczenie wpływu obserwacji skrajnych. Funkcja ta została zdefiniowana zgodnie z równaniem (7):

$$w_i = \begin{cases} 1, & \text{if } |x_1 - \mu| \leq k \cdot s \\ \frac{k \cdot s}{|x_1 - \mu|}, & \text{if } |x_1 - \mu| > k \cdot s \end{cases} \quad (7)$$

gdzie:

x_i - pojedyncza obserwacja,

μ - aktualny estymator średniej,

s - bieżące odchylenie standardowe,

k - stała graniczna wyznaczająca zakres centralny.

W każdej iteracji średnią i odchylenie standardowe obliczano ponownie na podstawie obserwacji, z uwzględnieniem wag przypisanych poszczególnym wartościom. Wagi te ograniczały wpływ obserwacji znacznie oddalonych od centrum rozkładu, bez konieczności ich eliminacji. Dzięki temu możliwe było zachowanie kompletności zbioru danych. Wartość parametru k w funkcji wagowej ustalono na 1,5, zgodnie z zaleceniami literaturowymi dla przypadków, w których od 1 do 5 procent danych może mieć charakter odstający [125]. Dla każdego oznaczanego pierwiastka wykonano pięć kolejnych iteracji, co pozwoliło osiągnąć stabilność numeryczną wyników. Zbieżność definiowano jako brak zmian wartości średniej i odchylenia standardowego powyżej trzeciego miejsca po przecinku w kolejnych krokach obliczeniowych. Celem zastosowania tej procedury było uzyskanie estymatorów odpornych na umiarkowane odchylenia od normalności rozkładu oraz na obecność wartości krańcowych. Takie podejście było szczególnie istotne ze względu na ograniczoną liczbę wyników laboratoryjnych, z których każdy mógł wynikać z różnych strategii przygotowania próbek i zastosowanych metod analitycznych. Końcowe wartości przypisane określono jako odporne średnie uzyskane po piątej iteracji.

Uzyskane w ten sposób wartości średnie i odchylenia odporne stanowiły podstawę do dalszego oszacowania niepewności charakterystyki u_{char} . Do tego celu wykorzystano wartość odchylenia standardowego wyznaczoną w toku procedury Hubera. Estymator ten pozwalał na wiarygodne odwzorowanie rozrzutu wyników także w warunkach umiarkowanej liczby wartości odstających lub odchyłeń od rozkładu normalnego. W celu zapewnienia konserwatywnego oszacowania niepewności w warunkach ograniczonej liczby wyników ($n < 10$) do odchylenia odpornego zastosowano współczynnik 1,253. Ostateczna wartość niepewności została obliczona zgodnie ze wzorem (8):

$$u_{char} = \frac{1,253 \cdot s_{Huber}}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

gdzie:

s_{Huber} - odchylenie standardowe wyznaczone za pomocą odpornego estymatora Hubera,

n - liczba wyników wykorzystanych w analizie,

1,253 - współczynnik odpowiadający $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$ stosowany w celu uzyskania konserwatywnego oszacowania przy ograniczonej liczbie danych.

Współczynnik 1,253 stosuje się do przeskalowania odpornego estymatora rozrzutu, aby jego wartość była porównywalna z klasycznym odchyleniem standardowym przy założeniu normalności rozkładu danych [126]. W dalszej części przedstawiono statystyczne podsumowanie wyników dla każdego analizowanego pierwiastka, oddzielnie dla próbek proszków 316L, co zaprezentowano w Tabeli 54, oraz dla próbek proszków Inconel 718, przedstawionych w Tabeli 55. Tabele zawierają liczbę wyników, średnie wartości i odchylenia standardowe wyznaczone metodą klasyczną oraz estymatory odporne uzyskane za pomocą Algorytmu A Hubera, wraz z odpowiadającą im niepewnością charakterystyki u_{char} .

Tabela 54. Zestawienie średnich i odchyłeń standardowych klasycznych oraz odpornych (Hubera) dla oznaczanych pierwiastków w proszku 316L wraz z niepewnością charakterystyki

Pierwiastek	Średnia klasyczna [% m/m]	SD klasyczne [% m/m]	Średnia Huber [% m/m]	SD Huber [% m/m]	U_{char} [% m/m]
C	0,0209	0,0014	0,0207	0,0007	0,00036
Co	0,0311	0,0011	0,0308	0,0005	0,00024
Cr	17,578	0,11	17,567	0,091	0,037
Cu	0,0485	0,0019	0,0488	0,0013	0,00058
Mn	1,508	0,019	1,514	0,0094	0,0042
Mo	2,841	0,046	2,844	0,041	0,019
N	0,0691	0,0072	0,0709	0,0048	0,0027
Ni	13,962	0,20	13,961	0,17	0,075
S	0,00659	0,0004	0,0067	0,0002	0,00009
Si	0,371	0,030	0,369	0,026	0,011
W	0,0059	0,0011	0,0059	0,0011	0,00052
V	0,0325	0,0023	0,0325	0,0017	0,00087
P	0,0123	0,0017	0,0123	0,0018	0,00080

We wszystkich analizowanych przypadkach zastosowanie odpornego estymatora doprowadziło do obniżenia wartości odchylenia standardowego w porównaniu z klasycznym oszacowaniem. Skala redukcji była różna i zależała od rozrzutu danych oraz obecności wyników wyraźnie odbiegających od większości pomiarów laboratoriów. Największe względne spadki, sięgające 30-50%, zaobserwowano dla węgla, kobaltu, manganu oraz azotu. Świadczy to o skutecznym ograniczeniu wpływu pojedynczych, odległych obserwacji w przypadku proszku 316L.

Średnie wyznaczone z wykorzystaniem zależności Hubera pozostawały zbliżone do klasycznych wartości. Jednak dla niektórych pierwiastków, takich jak azot, mangan i kobalt, zanotowano przesunięcia przekraczające 0,4-2,5%. Było to spowodowane tym, że niektóre laboratoria zgłosiły wyniki znacząco różniące się od pozostałych. Algorytm umożliwił uwzględnienie tych danych w analizie bez konieczności ich eliminacji, poprzez stopniowe ograniczanie ich wpływu podczas kolejnych iteracji. Działanie algorytmu spowodowało zmniejszenie odpornego odchylenia standardowego, co przełożyło się na obniżenie końcowej niepewności przypisanej wartości. W przypadku pierwiastków o dużej zmienności pierwotnych danych użycie tej metody pozwoliło znacznie zredukować niepewność, przy zachowaniu wszystkich dostępnych wyników. Uzyskane wartości niepewności dobrze odzwierciedlały zarówno centralną tendencję danych, jak i skuteczność tłumienia wpływu wartości odstających, bez wykluczania miarodajnych pomiarów.

Tabela 55. Zestawienie średnich i odchyłeń standardowych klasycznych oraz odpornych (Hubera) dla oznaczanych pierwiastków w proszku IN 718 wraz z niepewnością charakterystyki

Pierwiastek	Średnia klasyczna [% m/m]	SD klasyczne [% m/m]	Średnia Huber [% m/m]	SD Huber [% m/m]	U_{char} [% m/m]
Al	0,529	0,024	0,526	0,013	0,0067
C	0,0453	0,0018	0,0453	0,0018	0,00086
Cr	19,091	0,097	19,096	0,0841	0,043
Cu	0,0100	0,0049	0,0101	0,0049	0,0028
Fe	17,208	0,17	17,170	0,10	0,052
Mn	0,0144	0,0096	0,0111	0,0023	0,0012
Mo	3,145	0,094	3,119	0,050	0,025
Nb	5,163	0,14	5,111	0,031	0,017
Ni	53,847	0,35	53,847	0,35	0,18
S	0,0025	0,0006	0,0024	0,0004	0,00019
Si	0,0478	0,0092	0,0478	0,0092	0,0052
Ti	1,049	0,053	1,039	0,032	0,018

Dla dziewięciu spośród dwunastu analizowanych w proszku IN 718 pierwiastków zaobserwowano obniżenie wartości odchylenia standardowego w porównaniu z klasycznym oszacowaniem. Najwyższe względne spadki odchylenia standardowego sięgały 46% dla glinu, 42% dla żelaza, 47% dla molibdenu oraz 78% dla niobu. Wskazywały one na obecność wartości odstających, których wpływ został skutecznie ograniczony przez mechanizm ważenia zastosowany w odpornym estymatorze. Dla miedzi, siarki i węgla nie odnotowano różnic między odchyleniami standardowymi klasycznym i z wykorzystaniem zależności Hubera co potwierdzało wysoką jednorodność danych oraz brak obserwacji odstających.

Większość wartości średnich wyznaczonych z wykorzystaniem zależności Hubera była bardzo zbliżona do średnich klasycznych, z różnicami nieprzekraczającymi 0,6%. Wyjątek stanowiły mangan, dla którego przesunięcie w dół wyniosło 23,1%, oraz niob ze spadkiem o 1,0%. Przesunięcia te wynikały z wyraźnych różnic pomiędzy wynikami zgłoszonymi przez laboratoria. Algorytm Hubera umożliwił uwzględnienie tych wyników w analizie bez konieczności ich arbitralnego odrzucania, poprzez stopniowe ograniczanie ich wpływu w kolejnych iteracjach.

Redukcja odpornego odchylenia standardowego przełożyła się na istotne zmniejszenie niepewności charakterystyki proszku IN 718. W przypadku pierwiastków cechujących się dużą

zmiennością pierwotnych danych, zastosowanie odpornego estymatora umożliwiło ograniczenie niepewności nawet o 50%, przy jednoczesnym zachowaniu pełnej kompletności wyników. Ostateczne wartości niepewności wiernie oddawały zarówno centralną tendencję danych, jak i efektywność tłumienia wpływu wartości odstających, bez naruszania zasady włączania wszystkich miarodajnych pomiarów do analizy statystycznej.

Na podstawie wyników analizy danych międzylaboratoryjnych, przypisano wartości certyfikowane dla wybranych składników proszków metalicznych. Jako wartość certyfikowaną przyjęto średnią wyznaczoną metodą odporną, zgodnie z algorytmem Hubera. W Tabeli 56 i 57 zestawiono wartości certyfikowane składników proszku 316L oraz IN 718. Dla pierwiastków, dla których w badaniach międzylaboratoryjnych uzyskano mniej niż pięć wyników, podstawowe informacje o zawartości przedstawiono w Tabeli 58 i 59.

Tabela 56. Wartości przypisane dla proszku stali nierdzewnej 316L

Pierwiastek	Wartość przypisana [% m/m]
C	0,021
Co	0,031
Cr	17,57
Cu	0,049
Mn	1,51
Mo	2,84
N	0,071
Ni	13,96
S	0,0067
Si	0,37
W	0,0059
V	0,033
P	0,012

Tabela 57. Wartości orientacyjne dla pierwiastków, dla których nie przypisano wartości certyfikowanych w proszku stali nierdzewnej 316L

Pierwiastek	Wartość orientacyjna [% m/m]
Al	0,013
Nb	0,0035
O	0,055
H	0,00006
Ti	0,0016

Tabela 58. Wartości przypisane dla proszku stopu niklu IN 718

Pierwiastek	Wartość przypisana [% m/m]
Al	0,53
C	0,045
Cr	19,09
Cu	0,010
Fe	17,21
Mn	0,011
Mo	3,12
Nb	5,11
Ni	53,85
S	0,0025
Si	0,048
Ti	1,04

Tabela 59. Wartości orientacyjne dla pierwiastków, dla których nie przypisano wartości certyfikowanych w proszku stopu niklu IN 718

Pierwiastek	Wartość orientacyjna [% m/m]
Co	0,012
H	0,0007
N	0,015
O	0,018
V	0,006
W	0,007

Wartości certyfikowane przedstawione w Tabelach 56 i 58 odpowiadają średnim wyznaczonym metodą Hubera, zaprezentowanym wcześniej w ramach analizy danych międzylaboratoryjnych. W niniejszym zestawieniu ograniczono liczbę miejsc po przecinku, zgodnie z zasadami prezentacji wartości końcowych w dokumentach certyfikacyjnych. Dane zostały powtórzone celowo, w celu jednoznacznego i formalnego wskazania przypisanych wartości dla każdego pierwiastka.

Podsumowanie wyników badań międzylaboratoryjnych i wyznaczenia wartości certyfikowanych

Porównanie międzylaboratoryjne stanowiło zasadniczy etap certyfikacji opracowywanych materiałów odniesienia. W jego ramach przeanalizowano dane uzyskane niezależnie przez zewnętrzne laboratoria, które pracowały na próbkach dwóch materiałów

proszkowych: stali 316L oraz stopu Inconel 718. Zgromadzone wyniki poddano ocenie statystycznej zgodnie z wymaganiami normy ISO 13528 [124], z wykorzystaniem odpornego algorytmu Hubera.

Wartości certyfikowane przypisano dla składników proszków metalicznych stali 316L i stopu niklu IN 718. W każdym przypadku zastosowano estymator odporny, który pozwolił ograniczyć wpływ wartości skrajnych bez konieczności usuwania danych. Takie podejście okazało się szczególnie przydatne wobec ograniczonej liczby wyników dostępnych dla niektórych pierwiastków, co wynikało nie z błędów organizacyjnych, lecz z fizycznej postaci materiału, proszku metalicznego. W ramach tego etapu nie tylko przypisano wartości, ale również oszacowano niepewność charakterystyki. Zastosowano konserwatywne podejście zgodne z ISO 33405:2024 [98], uwzględniające współczynnik korekcyjny 1,253. Dzięki temu możliwe było zachowanie pełnej wiarygodności metrologicznej pomimo niewielkiej liczby danych w niektórych przypadkach.

Prace objęły całość procesu: od przygotowania i dystrybucji próbek, przez weryfikację spójności danych, po końcowe przypisanie wartości i ocenę niepewności. Zastosowane procedury spełniają wymagania norm dotyczących materiałów odniesienia i potwierdzają, że uzyskane wartości mogą zostać wykorzystane jako rzetelne punkty odniesienia w analizie chemicznej.

8. Ocena trwałości materiałów odniesienia

Stabilność materiału odniesienia to jedna z kluczowych właściwości, które muszą zostać potwierdzone w procesie certyfikacji. Termin ten odnosi się do zdolności materiału do zachowania swoich właściwości w granicach określonej niepewności pomiarowej przez ustalony czas, przy założeniu typowych warunków przechowywania i transportu.

Stabilność certyfikowanego materiału odniesienia jest kluczowa dla zachowania spójności pomiarowej. To ona zapewnia, że przypisane wartości pozostają wiarygodne i porównywalne niezależnie od momentu użycia, o ile przestrzegane są warunki przechowywania. Użytkownik może korzystać z materiału przez cały okres ważności certyfikatu bez konieczności ponownej weryfikacji. Stabilność nie jest więc wyłącznie wymogiem formalnym, stanowi podstawę zaufania do danych odniesienia i ich praktycznej użyteczności w codziennej pracy laboratoryjnej. W procesie opracowania i certyfikacji ocenia

się dwa aspekty stabilności: krótkoterminową (*short-term stability, STS*) i długoterminową (*long-term stability, LTS*).

Stabilność krótkoterminowa opisuje odporność materiału na typowe warunki transportu, w tym wahania temperatury, drgania oraz przechowywanie bez zapewnienia stałych parametrów środowiskowych. Stabilność długoterminowa odnosi się do zachowania właściwości materiału w warunkach magazynowych przez cały zadeklarowany okres użytkowania. Obie składowe stabilności są uwzględniane w budżecie niepewności i mogą determinować ostateczny zakres czasowej przydatności materiału odniesienia. Brak wykrywalnych trendów w danych nie stanowi dowodu pełnej stabilności. Zmiany mogą pojawić się z opóźnieniem lub przybierać postać, która nie zostanie uchwycona na etapie oceny. Dlatego nawet przy braku statystycznie istotnych przesłanek, efekt stabilności powinien być uwzględniony w niepewności przypisanych wartości. Takie podejście ogranicza ryzyko niedoszacowania i wzmacnia wiarygodność danych certyfikowanych.

Wykazanie stabilności stanowi jeden z podstawowych warunków formalnych dopuszczenia materiału do certyfikacji. Brak potwierdzenia odporności na zmiany w czasie może skutkować odrzuceniem materiału, nawet jeśli spełnia on inne wymagania, takie jak jednorodność czy dokładność charakterystyki. Jeśli natomiast w trakcie monitorowania zostaną zaobserwowane istotne zmiany właściwości, nie przekreśla to automatycznie przypisanej wartości. W takiej sytuacji niepewność certyfikowana powinna zostać rozszerzona o składnik związany z trendem, a okres ważności materiału może wymagać ograniczenia. Jeśli spójność pomiarowa danej cechy nie może być utrzymana, wartość przypisana nie powinna być dalej stosowana jako odniesienie.

W niniejszym rozdziale przedstawiono szczegółową ocenę stabilności dwóch materiałów odniesienia w postaci proszku: jednego na bazie stali 316L, drugiego na bazie stopu IN 718. Ocenę przeprowadzono zarówno w warunkach symulowanego transportu, jak i w trakcie rzeczywistego przechowywania, obejmującego kilka etapów monitorowania w czasie.

8.1 Badanie stabilności krótkoterminowej (transportowej) i oszacowanie niepewności u_{sts}

Celem badania stabilności krótkoterminowej było potwierdzenie, że materiały odniesienia zachowują swoje właściwości chemiczne w warunkach typowych dla transportu i krótkotrwałego przechowywania poza laboratorium. Badanie przeprowadzono poprzez

oznaczenie składu chemicznego próbek pobranych z tych samych jednostek materiału przed oraz po ich poddaniu działaniu warunków symulujących transport i obsługę logistyczną.

W badaniu wykorzystano po cztery jednostki opakowaniowe: dwa słoiki (słoik 070 i 130) proszku stali 316L oraz dwa słoiki proszku stopu IN 718 (słoik 090 i 110). Materiały te były wcześniej przechowywane przez kilka miesięcy w warunkach przemysłowych, bez kontroli warunków środowiskowych ani regulacji temperatury. W tym czasie temperatura otoczenia w magazynie wahała się naturalnie w granicach od około 15 °C do 40 °C, w zależności od pory roku. Następnie próbki poddano cyklowi transportowemu, który symulował rzeczywiste warunki logistyczne. Transport w obie strony odbywał się z wykorzystaniem standardowych usług kurierskich i automatów paczkowych, bez zapewnienia kontroli temperatury ani ochrony przed wpływem warunków otoczenia. Z każdej jednostki pobrano pięć porcji analitycznych przed i po zakończeniu cyklu transportowego. Próbki zostały poddane oznaczeniom metodą ICP-OES, obejmującym główne i domieszkowe pierwiastki wchodzące w skład matrycy stopów. Dobór warunków badania odzwierciedlał typowe scenariusze logistyczne i umożliwiał ocenę odporności chemicznej materiałów odniesienia na krótkoterminowe oddziaływanie czynników zewnętrznych.

W celu oceny krótkoterminowej stabilności składu chemicznego materiałów odniesienia przeanalizowano, dla każdego pierwiastka, dwie niezależne serie wyników: przed oraz po ekspozycji jednostek materiału na warunki symulujące transport. Każda seria obejmowała pięć niezależnych oznaczeń wykonanych w osobnym czasie, z osobnym przygotowaniem roztworów analitycznych. Próbki przed i po transporcie pochodziły z tych samych jednostek materiału, ale zostały przygotowane i oznaczone całkowicie niezależnie, w różnym czasie i w osobnych procedurach analitycznych. W związku z brakiem bezpośredniego powiązania pomiędzy wynikami, dane potraktowano jako dwie próby niezależne. Dla każdej serii obliczono średnią i odchylenie standardowe, a następnie zastosowano test t-Studenta dla prób niezależnych. Statystykę t obliczano na podstawie różnicy średnich, z uwzględnieniem rozrzutu wewnętrznego obu serii. Otrzymaną wartość podstawiano do funkcji rozkładu t-Studenta (dla liczby stopni swobody równej 8), co umożliwiło wyznaczenie dwustronnej wartości p . Jako kryterium istotności przyjęto poziom $\alpha = 0,05$. Wyniki zestawiono w Tabelach 60-63.

Tabela 60. Wyniki badania stabilności krótkoterminowej - proszek stali 316L, słoik 070

Pierwiastek	Średnia przed transportem [% m/m]	Średnia po transporcie [% m/m]	Odchylenie standardowe przed transportem	Odchylenie standardowe po transporcie	Statystyka t	wartość p	Istotność zmian
Co	0,0283	0,0288	0,0007	0,0005	1,34	0,22	nieistotna
Cr	17,59	17,66	0,3	0,09	0,48	0,64	nieistotna
Cu	0,0487	0,0489	0,0006	0,0009	0,43	0,68	nieistotna
Mn	1,52	1,50	0,035	0,015	1,55	0,16	nieistotna
Mo	2,93	2,89	0,063	0,022	1,30	0,23	nieistotna
Ni	14,48	14,04	0,45	0,36	1,71	0,13	nieistotna
P	0,0142	0,0143	0,0006	0,0004	0,26	0,80	nieistotna
Si	0,454	0,445	0,012	0,010	1,33	0,22	nieistotna
V	0,0359	0,0347	0,0014	0,00011	1,86	0,10	nieistotna

Tabela 61. Wyniki badania stabilności krótkoterminowej - proszek stali 316L, słoik 130

Pierwiastek	Średnia przed transportem [% m/m]	Średnia po transporcie [% m/m]	Odchylenie standardowe przed transportem	Odchylenie standardowe po transporcie	Statystyka t	wartość p	Istotność zmian
Co	0,0283	0,0289	0,0008	0,0003	1,46	0,18	nieistotna
Cr	17,62	17,52	0,046	0,067	0,66	0,53	nieistotna
Cu	0,0487	0,0479	0,0006	0,0009	1,71	0,13	nieistotna
Mn	1,53	1,55	0,0419	0,0192	0,92	0,39	nieistotna
Mo	2,96	2,90	0,0772	0,0422	1,67	0,13	nieistotna
Ni	14,59	14,70	0,32	0,48	2,13	0,67	nieistotna
P	0,0144	0,0151	0,0008	0,0008	1,40	0,20	nieistotna
Si	0,445	0,445	0,013	0,014	0,071	0,95	nieistotna
V	0,0351	0,0350	0,0009	0,0006	0,28	0,78	nieistotna

Tabela 62. Wyniki badania stabilności krótkoterminowej - proszek stopu niklu IN 718, słoik 090

Pierwiastek	Średnia przed transportem [% m/m]	Średnia po transporcie [% m/m]	Odchylenie standardowe przed transportem	Odchylenie standardowe po transporcie	Statystyka t	wartość p	Istotność zmian
Al	0,519	0,518	0,008	0,012	0,12	0,90	nieistotna
Co	0,0142	0,0146	0,0005	0,0007	1,07	0,31	nieistotna
Cr	21,03	21,54	0,54	0,96	1,00	0,34	nieistotna
Fe	19,73	19,40	0,36	0,49	1,21	0,25	nieistotna
Mn	0,0136	0,0138	0,0006	0,0003	0,31	0,76	nieistotna
Mo	3,14	3,12	0,029	0,024	1,94	0,087	nieistotna
Nb	5,41	5,40	0,066	0,063	0,14	0,89	nieistotna
Ni	55,62	55,41	1,44	1,43	0,23	0,82	nieistotna
Si	0,023	0,024	0,003	0,0009	1,46	0,18	nieistotna
Ti	1,06	1,07	0,015	0,028	0,56	0,59	nieistotna
V	0,0047	0,0052	0,0004	0,0009	1,17	0,27	nieistotna
W	0,0041	0,0031	0,0016	0,0006	1,36	0,21	nieistotna

Tabela 63. Wyniki badania stabilności krótkoterminowej - proszek stopu niklu IN 718, słoik 110

Pierwiastek	Średnia przed transportem [% m/m]	Średnia po transporcie [% m/m]	Odchylenie standardowe przed transportem	Odchylenie standardowe po transporcie	Statystyka t	wartość p	Istotność zmian
Al	0,518	0,517	0,018	0,015	0,13	0,89	nieistotna
Co	0,0145	0,0141	0,0002	0,0009	0,99	0,34	nieistotna
Cr	21,07	20,82	0,42	0,57	0,81	0,44	nieistotna
Fe	19,44	19,27	0,3	0,30	0,76	0,46	nieistotna
Mn	0,0138	0,0137	0,0004	0,0004	0,16	0,87	nieistotna
Mo	3,10	3,08	0,015	0,063	0,92	0,38	nieistotna
Nb	5,37	5,32	0,034	0,12	0,95	0,36	nieistotna
Ni	55,42	54,37	1,59	1,36	1,12	0,29	nieistotna
Si	0,021	0,022	0,003	0,003	0,19	0,85	nieistotna
Ti	1,051	1,049	0,009	0,018	0,24	0,81	nieistotna
V	0,0047	0,0050	0,0004	0,0003	1,38	0,20	nieistotna
W	0,0025	0,0034	0,0007	0,0009	1,80	0,11	nieistotna

Wszystkie obliczenia przeprowadzono oddzielnie dla każdego pierwiastka. Wartości p większe niż 0,05 interpretowano jako brak statystycznie istotnych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi przed i po badaniu stabilności transportowej. W żadnym przypadku, niezależnie od pierwiastka i rodzaju matrycy, nie zaobserwowano jednoznacznych trendów ani istotnych

odchyień wskazujących na wpływ warunków transportowych. W związku z tym wkład niepewności związany z krótkoterminową stabilnością u_{sts} został uznany za pomijalny i nie został włączony do budżetu niepewności.

8.2. Badanie stabilności długoterminowej

Celem oceny stabilności długoterminowej było określenie, czy skład chemiczny materiałów odniesienia pozostaje stabilny w czasie, w warunkach rzeczywistego przechowywania. Analizę przeprowadzono retrospektywnie, wykorzystując wyniki oznaczeń wykonanych w różnych momentach po wytworzeniu proszków. Uwzględniono pomiary dotyczące dwóch jednostek materiałowych każdego rodzaju stopu, przeprowadzone na przestrzeni 52 miesięcy. Wszystkie oznaczenia wykonano w laboratorium Grupy Badawczej: Chemia Analityczna Łukasiewicz - Górnośląskiego Instytutu Technologicznego z zastosowaniem zwalidowanych procedur analitycznych, co zapewniło spójność metodyki. Badaniem objęto po dwie jednostki materiałowe każdego rodzaju stopu: 316L i IN 718.

Zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98], ocena stabilności długoterminowej certyfikowanych materiałów odniesienia powinna obejmować określenie możliwych zmian ich właściwości w funkcji czasu. Celem tego działania jest identyfikacja ewentualnych trendów oraz oszacowanie niepewności związanej z długookresowym przechowywaniem. Norma dopuszcza zastosowanie różnych modeli statystycznych, w zależności od charakteru danych. Jednak w przypadku braku wystarczających podstaw do przyjęcia innej zależności, zaleca się zastosowanie modelu liniowego jako podejścia domyślnego. Model ten umożliwia opis zmian wartości mierzonego parametru w funkcji czasu oraz prognozowanie jego zachowania w dalszym horyzoncie czasowym.

8.2.1. Analiza regresji liniowej w ocenie stabilności długoterminowej

Zakładając liniową zależność zawartości od czasu, dla każdego pierwiastka dopasowano model regresji liniowej. Model ten przyjął postać (9):

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon_i \quad (9)$$

gdzie:

y_i - zmierzona zawartość pierwiastka w obserwacji i ,

x_1 - czas (w miesiącach), liczony od rozpoczęcia monitorowania stabilności

β_0 - wyraz wolny modelu regresji (punkt przecięcia z osią y),

β_1 -współczynnik kierunkowy regresji, opisujący potencjalny trend zmian w czasie,

ε_i -składnik resztowy, reprezentujący losowe odchylenia od modelu

Współczynnik kierunkowy b_1 oraz jego niepewność standardową $s(b)_1$ oszacowano na podstawie wzorów (10, 11):

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

$$s(b_1) = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

gdzie s^2 oznacza wariancję resztową, obliczaną według wzoru (12):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 \bar{x}_i)^2}{n - 2} \quad (12)$$

Wyraz wolny b_0 wyznaczano jako (13):

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (13)$$

Weryfikację istotności współczynnika kierunkowego przeprowadzono za pomocą testu t (14), w którym porównywano wartość statystyki t z rozkładem t -Studenta dla $n-2$ stopni swobody. Za istotny uznawano trend, dla którego poziom istotności p był mniejszy lub równy 0,05.

$$t_{b_1} = \frac{b_1}{s(b_1)} \quad (14)$$

Dla wszystkich analizowanych przypadków przeprowadzono graficzną ocenę reszt, w celu potwierdzenia poprawności założeń modelu. Nie stwierdzono obecności krzywizny, efektów serii pomiarowych, heteroscedastyczności ani wartości odstających. Obserwacje reszt wykazywały losowy, nieskorelowany rozkład względem czasu, co potwierdza adekwatność modelu liniowego do opisu danych w całym analizowanym zakresie. Wyniki analizy regresji liniowej, obejmujące współczynniki kierunkowe, ich niepewności oraz poziomy istotności, zestawiono w Tabelach 64 i 65.

Tabela 64. Wyniki oceny stabilności długoterminowej proszku stali 316L na podstawie analizy regresji liniowej

Pierwiastek	b_1	$s(b_1)$	t_{b_1}	wartość p	Istotność zmian
C	$2,82 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,80	nieistotna
Co	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,09	0,93	nieistotna
Cr	$5,27 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-4}$	0,72	0,49	nieistotna
Cu	$-9,50 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,93	0,34	nieistotna
Mn	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$2,68 \cdot 10^{-4}$	0,70	0,53	nieistotna
Mo	$-9,90 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	0,31	0,76	nieistotna
N	$-2,95 \cdot 10^{-5}$	$2,71 \cdot 10^{-5}$	1,09	0,31	nieistotna
Ni	$-1,71 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,68	0,52	nieistotna
S	$-2,35 \cdot 10^{-7}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	1,06	0,32	nieistotna
Si	$-8,50 \cdot 10^{-5}$	$9,36 \cdot 10^{-5}$	0,91	0,39	nieistotna
W	$-9,17 \cdot 10^{-6}$	$6,18 \cdot 10^{-6}$	1,48	0,18	nieistotna
V	$-5,52 \cdot 10^{-7}$	$8,47 \cdot 10^{-7}$	0,07	0,94	nieistotna
P	$-3,45 \cdot 10^{-6}$	$6,86 \cdot 10^{-6}$	0,50	0,63	nieistotna
O	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	1,24	0,25	nieistotna

Tabela 65. Wyniki oceny stabilności długoterminowej proszku stopu niklu IN 718 na podstawie analizy regresji liniowej

Pierwiastek	b_1	$s(b_1)$	t_{b_1}	wartość p	Istotność zmian
Al	$-1,94 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	0,86	0,41	nieistotna
C	$9,41 \cdot 10^{-7}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,057	0,96	nieistotna
Cr	$-4,79 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{-3}$	0,096	0,93	nieistotna
Cu	$-1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	1,25	0,25	nieistotna
Fe	$-9,30 \cdot 10^{-4}$	$4,64 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,85	nieistotna
Mn	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$5,46 \cdot 10^{-6}$	1,35	0,22	nieistotna
Mo	$-6,00 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	0,75	0,47	nieistotna
Nb	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	0,53	0,61	nieistotna
Ni	$5,39 \cdot 10^{-6}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$	0,011	0,99	nieistotna
S	$9,64 \cdot 10^{-7}$	$7,18 \cdot 10^{-6}$	1,13	0,90	nieistotna
Si	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	1,16	0,28	nieistotna
Ti	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	0,83	0,43	nieistotna
O	$-1,26 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,81	nieistotna

Tlen nie został formalnie certyfikowany ze względu na niewystarczającą liczbę wyników badań międzylaboratoryjnych, jednak jego zawartość była monitorowana w długim okresie zarówno dla proszku stali 316L, jak i proszku stopu Inconel 718. Proszki metaliczne, z uwagi na dużą

powierzchnię właściwą, są podatne na utlenianie oraz adsorpcję wilgoci, dlatego zawartość tlenu uznaje się za czuły wskaźnik możliwej degradacji powierzchni. Z tego powodu, mimo braku formalnej certyfikacji, parametr ten uwzględniono w ocenie stabilności, aby uzyskać dodatkowe potwierdzenie zachowania integralności materiału. W żadnym z przypadków nie stwierdzono statystycznie istotnego trendu zmian zawartości pierwiastków w czasie przechowywania. Dla wszystkich oznaczanych elementów wartość p przekraczała przyjęty próg istotności ($p > 0,05$), co potwierdziło brak dowodów na systematyczne zmiany składu chemicznego w analizowanym okresie. Nachylenia linii regresji miały niską wartość bezwzględną, a ich znaki oraz wielkości były rozłożone losowo, co potwierdza brak ukierunkowanego trendu w danych.

W niniejszej ocenie, zgodnie z zaleceniami normy, model liniowy przyjęto jako podstawę analizy danych. Jego zastosowanie zostało następnie poddane weryfikacji empirycznej poprzez dopasowanie do wyników pomiarów, ocenę istotności statystycznej trendów oraz oszacowanie składnika niepewności związanego z długoterminową stabilnością materiałów odniesienia. Zastosowanie modelu liniowego jako podstawy oceny trwałości oraz oszacowania składnika niepewności z tytułu stabilności długoterminowej było zgodne z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98]. Pomimo braku statystycznie istotnych trendów zmian zawartości pierwiastków w czasie ($p > 0,05$), zastosowanie modelu regresji liniowej pozostaje zasadne. Model ten pozwolił wyznaczyć odchylenie standardowe nachylenia linii oraz wykorzystać je do prognozy okresu ważności materiału. W przypadku braku wykrywalnych zmian systematycznych było możliwości bezpośredniego określenia składnika niepewności stabilności na podstawie samego rozrzutu wyników. W takiej sytuacji składnik ten obliczono z propagacji błędu modelu regresyjnego.

8.2.2. Prognozowanie okresu ważności na podstawie oceny stabilności długoterminowe

Celem tego etapu było wyznaczenie okresu, w którym materiały odniesienia zachowują stabilność właściwości chemicznych w warunkach przechowywania odpowiadających typowym scenariuszom magazynowania. Prognozę przeprowadzono z wykorzystaniem modelu regresji liniowej, przy założeniu liniowej zależności pomiędzy zawartością pierwiastka a czasem przechowywania. Dla każdego oznaczanego pierwiastka dopasowano model do wyników badania stabilności długoterminowej (rozdział 7.2.1.), a uzyskane parametry wykorzystano do określenia momentu, w którym przewidywana średnia wartość mogłaby

przekroczyć ustalone kryterium istotności metrologicznej. Procedura ta była zgodna z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98] i uwzględniała zasadę konserwatywnego ujęcia niepewności.

W przypadkach, w których współczynnik kierunkowy regresji nie był statystycznie istotny (tj. bezwzględna wartość statystyki t-Studenta nie przekraczała wartości krytycznej dla poziomu ufności 95%), brak wykrywalnego trendu umożliwiał prognozę okresu ważności w oparciu o przedział ekstrapolacji modelu. W celu zapewnienia konserwatywnego oszacowania, okres ważności zdefiniowano jako czas, w którym przewidywana wartość stężenia przecinała granice wartości certyfikowanej $\pm U_{crm}$, przy uwzględnieniu zarówno niepewności regresji, jak i niepewności ostatniego punktu pomiarowego. Wartości prognozowane obliczano z wykorzystaniem modelu liniowego (15):

$$\hat{y}(x) = a + bx \quad (15)$$

gdzie:

a - wyraz wolny,

b - współczynnik kierunkowy,

x - czas w miesiącach.

Górny i dolny 95% przedział ufności dla przewidywanej wartości regresji wyznaczano zgodnie z zależnością (16):

$$\hat{y}(x) \pm t_{0,95} \cdot s_{res} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x - \bar{x})^2}} \quad (16)$$

gdzie:

$\hat{y}(x)$ - przewidywana zawartość pierwiastka w czasie x ,

$t_{0,95}$ - wartość krytyczna rozkładu t-Studenta dla $n-2$ stopni swobody,

s_{res} - błąd standardowy reszt,

n - liczba obserwacji,

$\bar{x}$ - średnia wartość czasu w danych regresyjnych.

Prognozowany okres ważności definiowano jako maksymalną wartość x , dla której cały przedział prognozy nie przekraczał zakresu $x_{crm} \pm U_{crm}$. Zgodnie z normą ISO 33405:2024

[98], moment przekroczenia granic akceptowalności można również wyznaczyć analitycznie, rozwiązując układ równań (15-19):

$$t_s = \min(t_{s,upr}, t_{s,lwr}) \quad (17)$$

$$L_{upr} = \hat{y}(x) + t_{0,95} \cdot s_{res} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x - \bar{x})^2}} \quad (18)$$

$$L_{lwr} = \hat{y}(x) - t_{0,95} \cdot s_{res} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x - \bar{x})^2}} \quad (19)$$

gdzie:

t_s - czas spełnienia kryterium stabilności, tj. najmniejszy dodatni czas, w którym którakolwiek z granic przedziału ufności przekracza zakres $x_{crm} \pm U_{crm}$,

$t_{s,upr}$ - czas przecięcia L_{upr} z górną granicą specyfikacji $x_{crm} + U_{crm}$,

$t_{s,lwr}$ - czas przecięcia L_{lwr} z dolną granicą specyfikacji $x_{crm} - U_{crm}$,

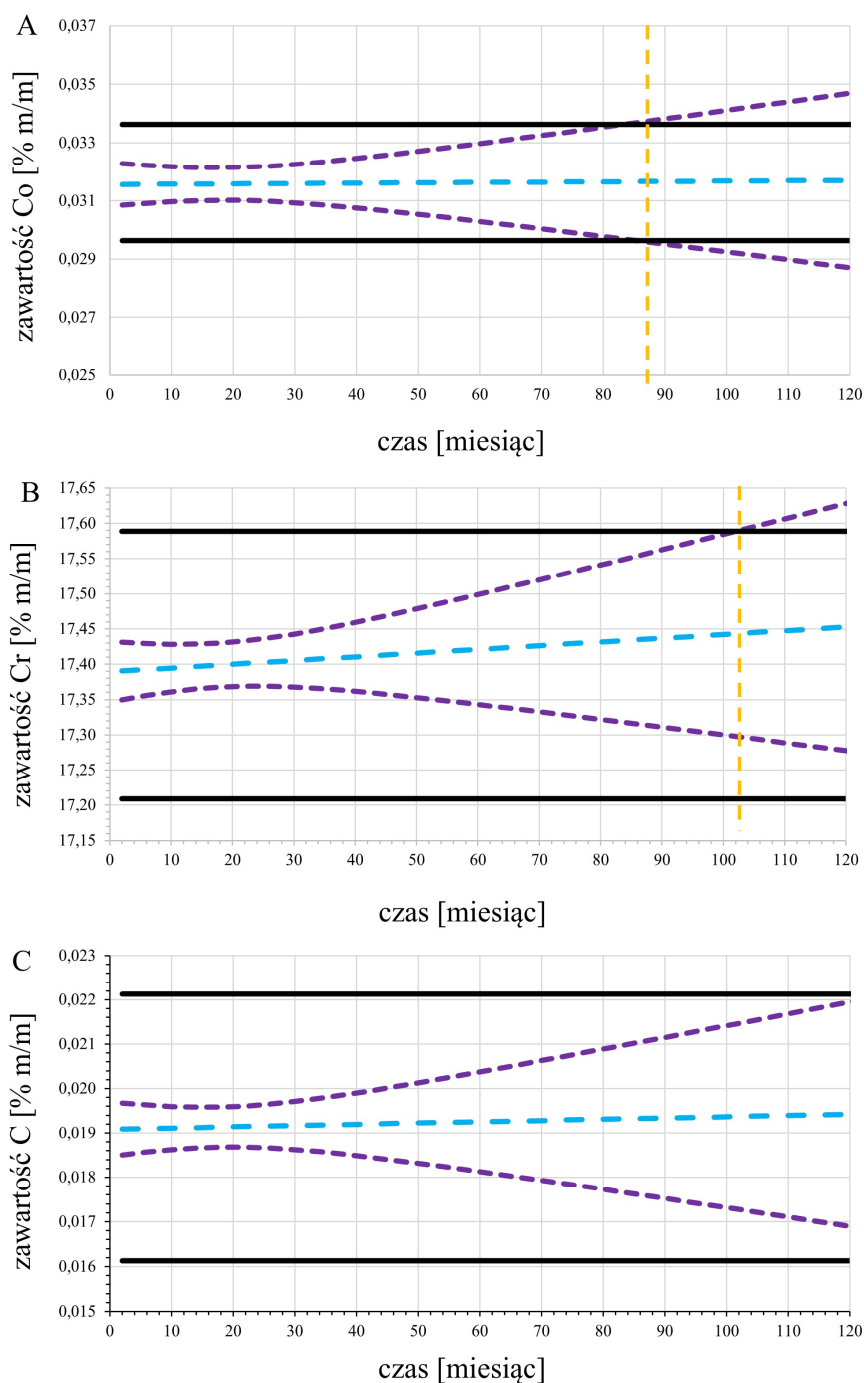
L_{upr} - górna granica 95% przedziału ufności dla przewidywanej wartości $\hat{y}(x)$ z modelu regresji liniowej,

L_{lwr} - dolna granica 95% przedziału ufności dla przewidywanej wartości $\hat{y}(x)$ z modelu regresji liniowej.

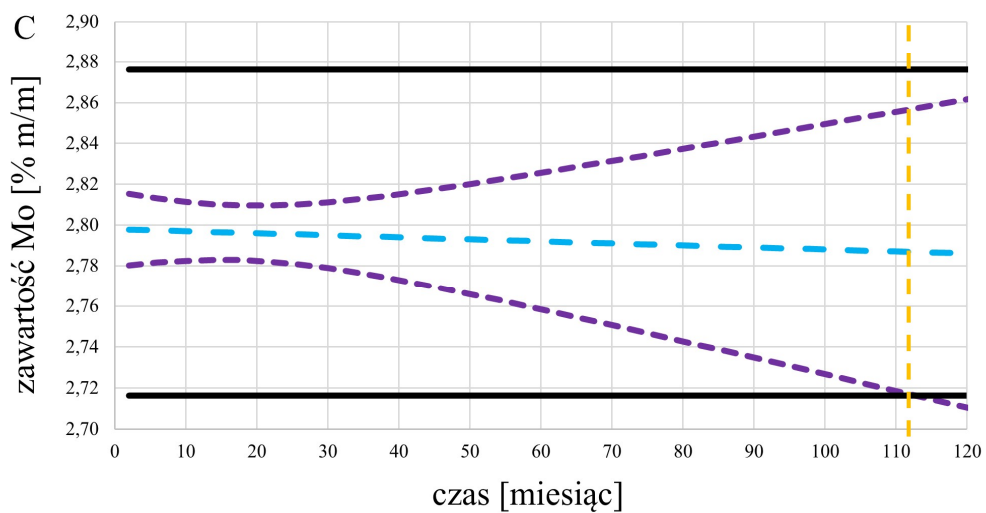
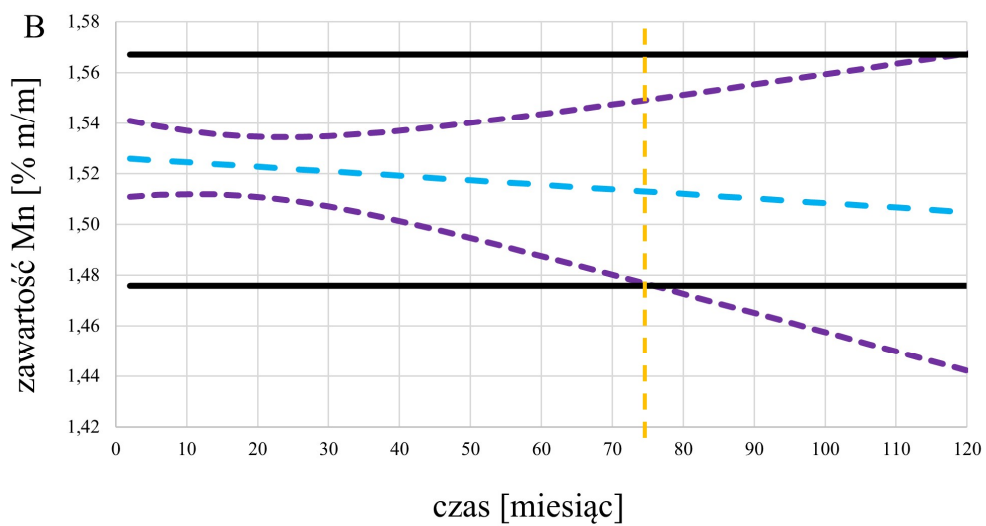
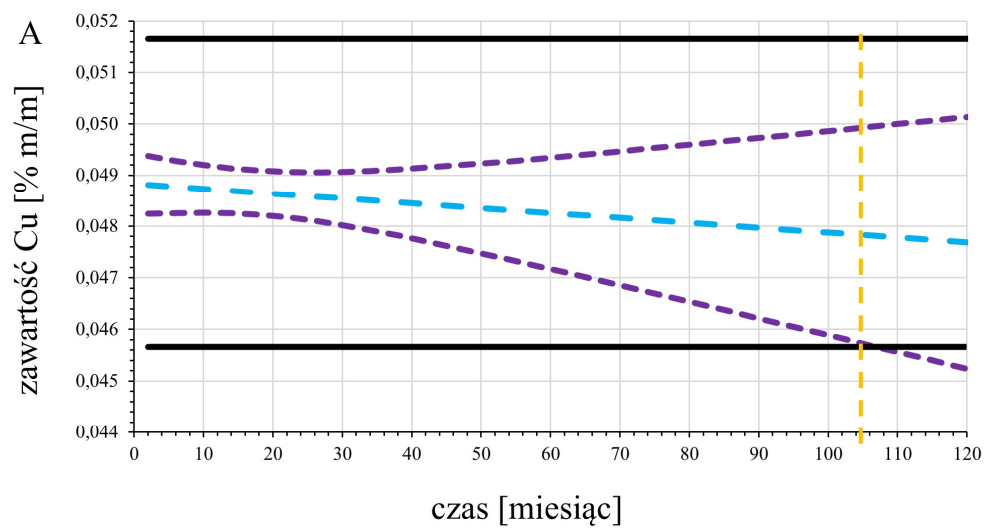
Wartości L_{upr} oraz L_{lwr} obliczono bezpośrednio z wykorzystaniem arkusza kalkulacyjnego, natomiast wartość t_s odczytano z wykresu jako punkt przecięcia jednej z granic przedziału ufności z odpowiednią granicą wartości certyfikowanej. Na wykresach zaprezentowano dopasowaną linię regresji wraz z 95% przedziałem ufności i granicami wartości certyfikowanej. Punkty przecięcia odpowiadają rozwiązaniom równań normatywnych, a ich wybór jako prognozowanego okresu ważności jest zgodny z zasadą przyjmowania najmniejszego dodatniego czasu spełniającego kryterium.

W celu zobrazowania możliwych scenariuszy zmian składu chemicznego w czasie opracowano wykresy prognozy trwałości składników proszków metalicznych, zobrazowane na Rysunkach 50-58. Każdy z wykresów przedstawia dopasowaną linię regresji (linia przerywana w kolorze

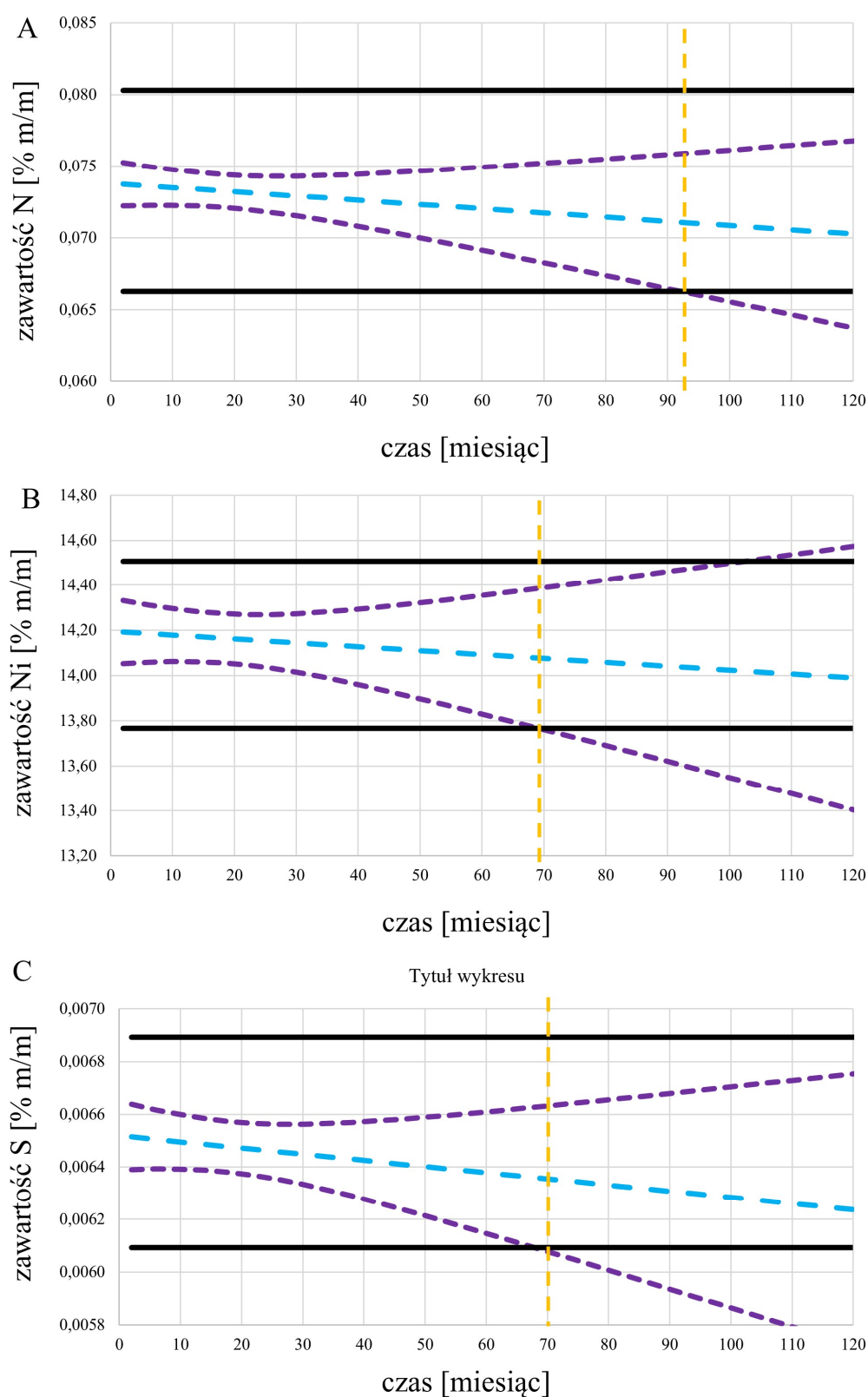
niebieskim), 95% przedział ufności (linia przerywana w kolorze fioletowym) oraz granice wartości certyfikowanej $\pm U_{crm}$, (linia w kolorze czarnym). Na wybranych wykresach zaznaczono prognozowany czas okresu ważności (linia przerywana pomarańczowa). Taki sposób prezentacji umożliwił jednoczesną ocenę potencjalnych trendów w danych oraz marginesu akceptowalności materiału w odniesieniu do ustalonych granic.



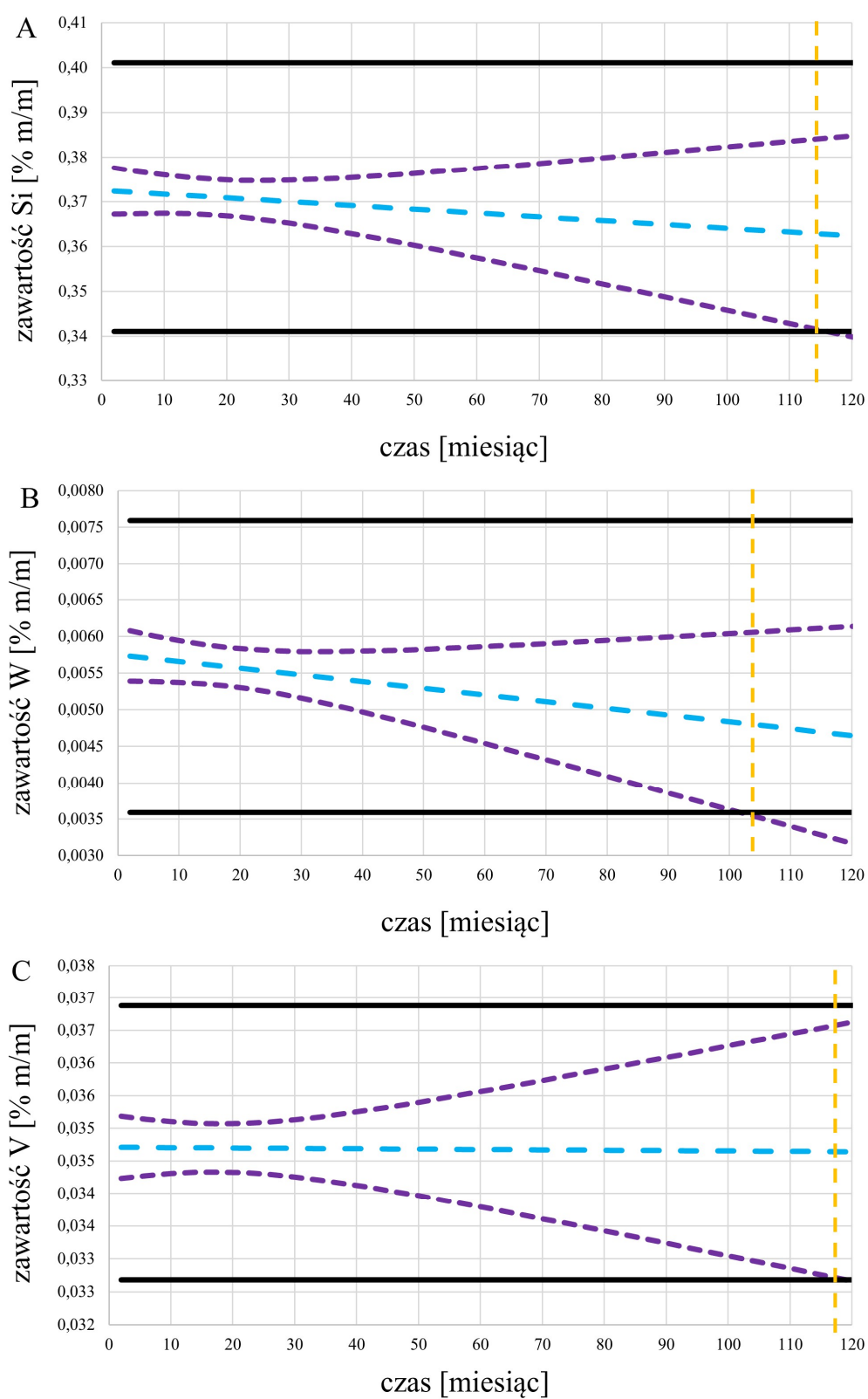
Rys. 50. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L: A - kobalt, B - chrom, C - węgiel



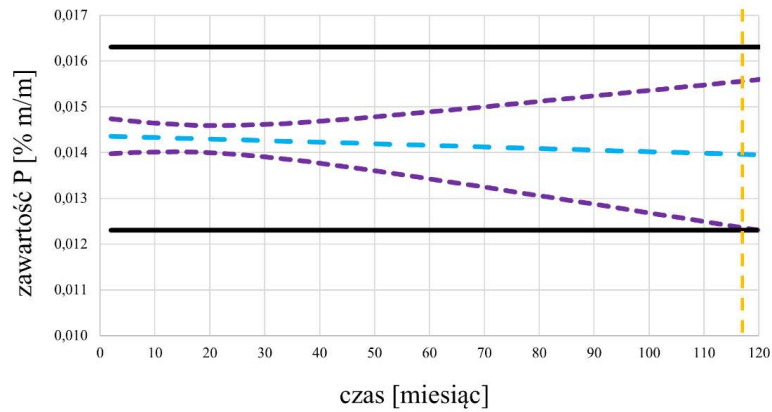
Rys. 51. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L: A - miedź, B - mangan, C - molibden



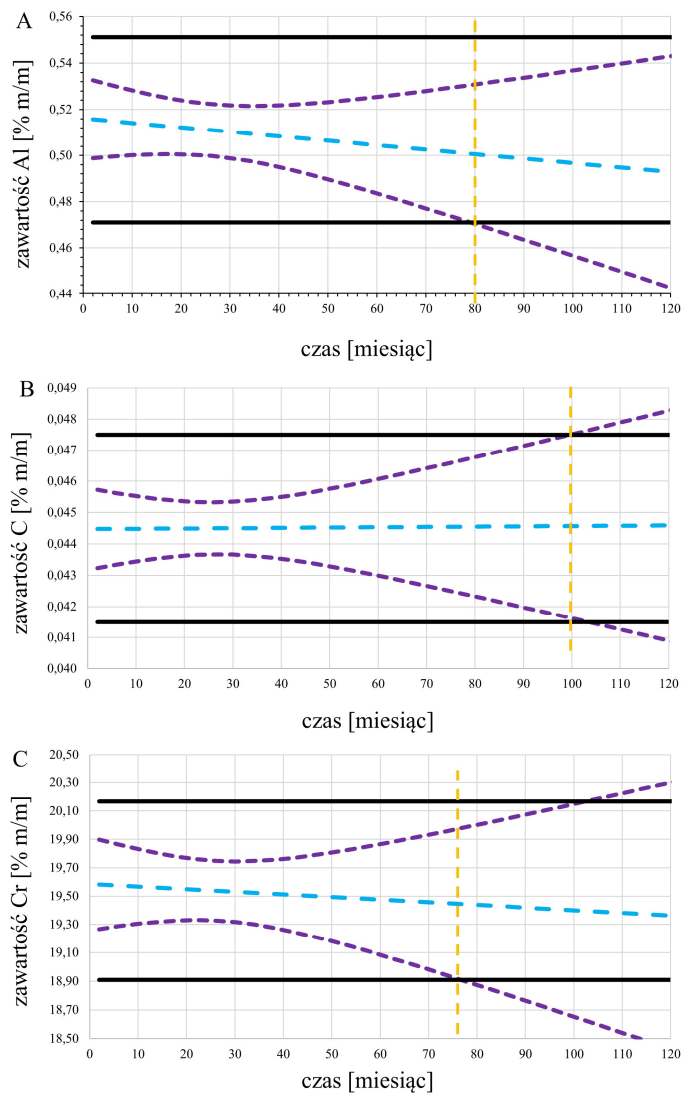
Rys. 52. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L: A - azot,
B - nikiel, C – siarka



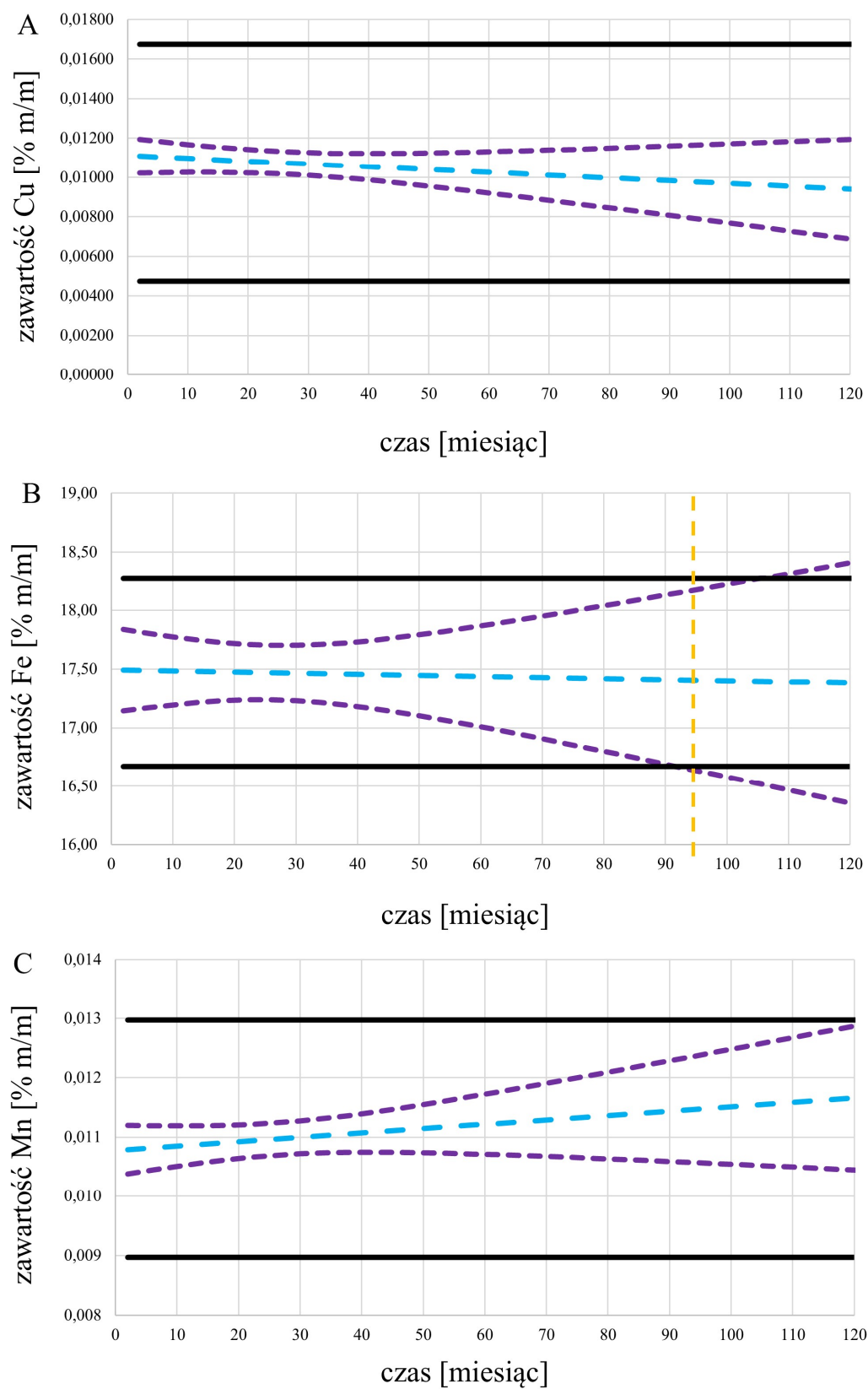
Rys. 53. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L: Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L: A - krzem, B - wolfram, C - wanad



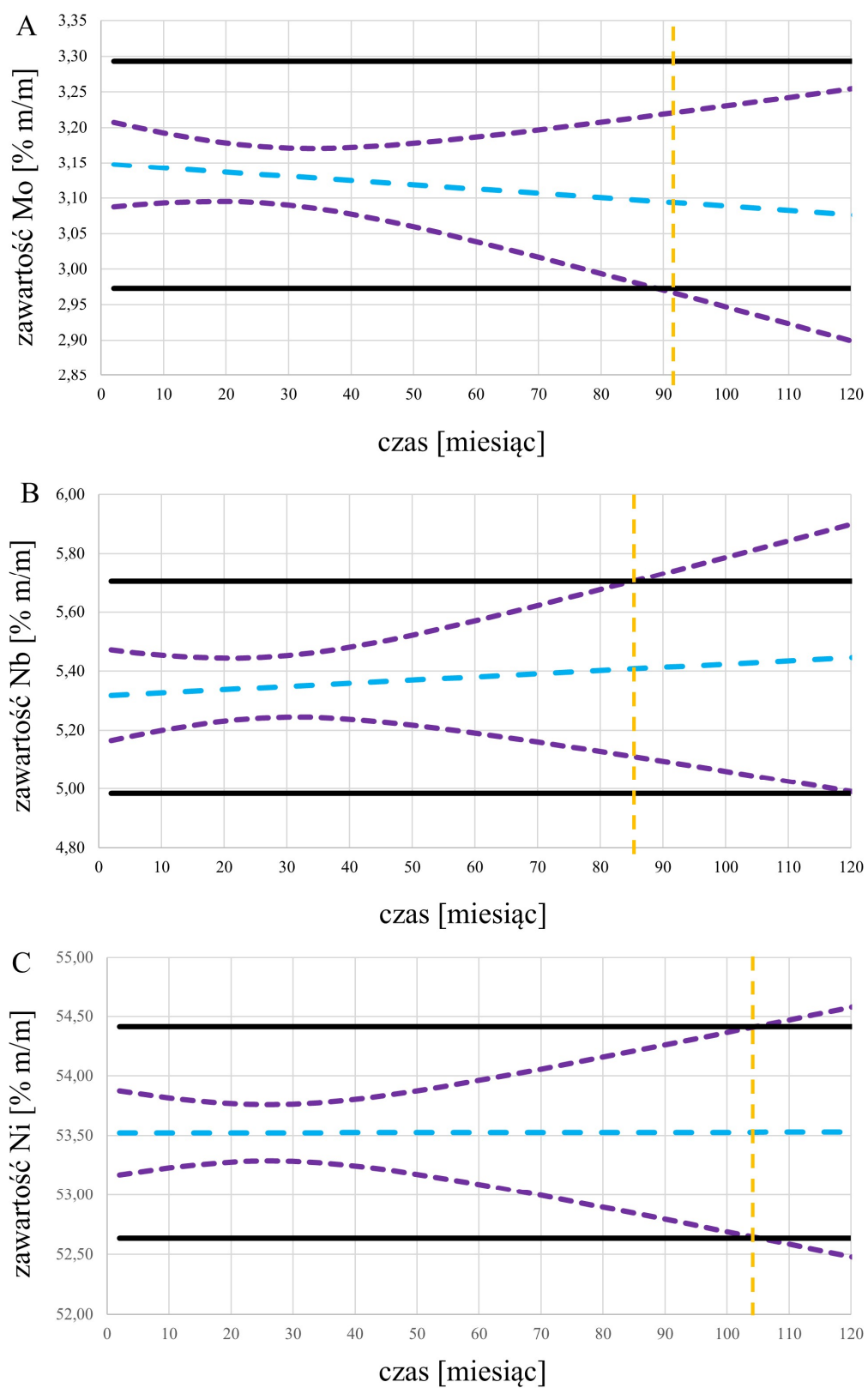
Rys. 54. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L: fosfor



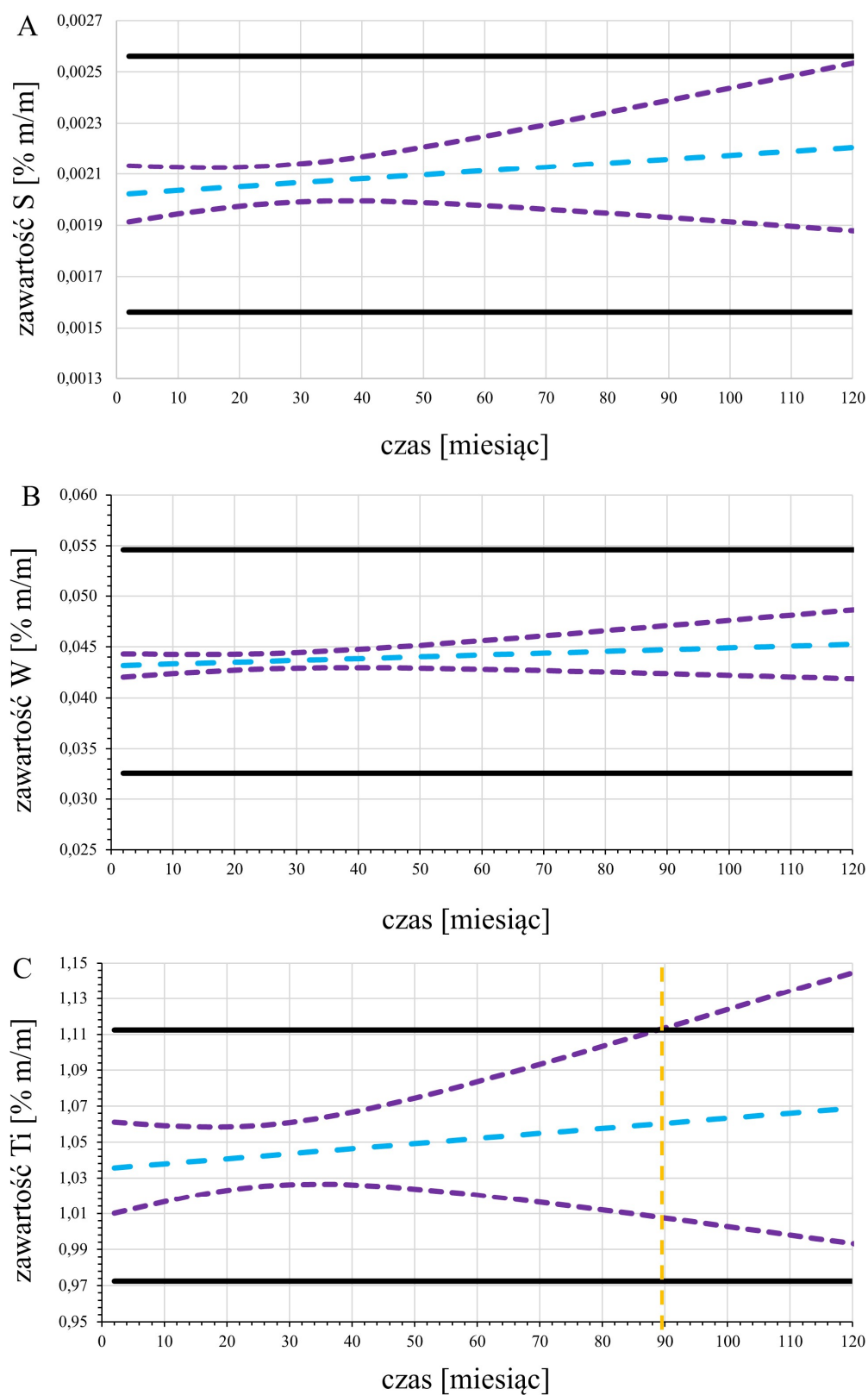
Rys. 55. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stopie Inconel 718:
A - glin, B - węgiel, C - chrom



Rys. 56. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stopie Inconel 718:
A - miedź, B - żelazo, C - mangan



Rys. 57. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stopie Inconel 718:
A - molibden, B - niob, C - nikiel



Rys. 58. Prognoza okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stopie Inconel 718:

A - siarka, B - wolfram, C - tytan

Prognozowane wartości okresu ważności różniły się w zależności od obserwowanej zmienności wyników oraz parametrów dopasowania modelu regresji. Jak przedstawiono w Tabelach 66 i 67, przypadku większości pierwiastków, zwłaszcza tych charakteryzujących się wysoką stabilnością i niskimi wartościami reszt, prognozowany okres ważności przekraczał 100 miesięcy. Dla żadnego z materiałów nie stwierdzono jednoznacznego trendu zmian. Kierunki prognoz dla poszczególnych pierwiastków w obu materiałach były zróżnicowane. W części przypadków przedział prognozy przecinał górną granicę wartości certyfikowanej, w innych dolną, a dla kilku pierwiastków w okresie obejmującym 120 miesięcy nie zaobserwowano przecięcia żadnej z granic. Okres ważności certyfikowanych materiałów odniesienia zdefiniowano w sposób konserwatywny jako najkrótszy czas, dla którego stabilność wszystkich certyfikowanych pierwiastków mogła zostać statystycznie potwierdzona. Na podstawie prognozowanego czasu do przekroczenia granic niepewności przypisanych wartości certyfikowanych, okres ważności ustalono na 70 miesięcy dla stali 316L oraz 75 miesięcy dla stopu Inconel 718. Wartości te odpowiadały najwcześniejszemu momentowi, w którym którykolwiek z certyfikowanych pierwiastków, nikiel i siarka(w przypadku 316L) oraz chrom (w przypadku IN718), mógłby wyjść poza zweryfikowany zakres stabilności.

W prognozie trwałości za kryterium metrologiczne przyjęto dopuszczalny zakres zmian składu chemicznego mieszczący się w przedziale wyznaczonym dolną i górną granicą stabilności. Rozszerzona niepewność wartości certyfikowanej obejmuje wszystkie istotne składniki, w tym składnik związany z długoterminową stabilnością. W niniejszej analizie pełniła ona wyłącznie rolę punktu odniesienia dla określenia momentu potencjalnego przekroczenia dopuszczalnych granic stabilności. Sam składnik niepewności wynikający z długoterminowej stabilności został wyznaczony dopiero po ustaleniu okresu ważności materiału, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 7.3. Przyjęte podejście było zgodne z powszechną praktyką metrologiczną, w której określanie okresu ważności opiera się na prognozie trendów stabilności z wykorzystaniem regresji liniowej, przy założeniu realistycznych warunków przechowywania. Strategia ta była z powodzeniem stosowana w poprzednich badaniach materiałów odniesienia opartych na matrycach naturalnych, w których punkt przecięcia przedziału prognozy regresji z granicami niepewności stanowił racjonalną podstawę do wyznaczenia daty utraty ważności [127].

Tabela 66. Podsumowanie prognozowanego okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stali 316L na podstawie modelowania stabilności liniowej

Pierwiastek	Co	Cr	C	Cu	Mn	Mo	N	Ni	S	Si	W	V	P
Trwałość użytkowa [miesiąc]	85	102	>120	106	75	110	90	70	70	120	100	120	120

Tabela 67. Podsumowanie prognozowanego okresu ważności certyfikowanych pierwiastków w stopie IN718 na podstawie modelowania stabilności liniowej

Pierwiastek	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	S	Si	Ti
Trwałość użytkowa [miesiąc]	80	100	75	>120	90	>120	90	85	105	>120	>120	85

8.2.3. Oszacowanie niepewności stabilności długoterminowej u_{lts}

Zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98], ocena stabilności długoterminowej stanowi integralny element procesu certyfikacji materiałów odniesienia. Wnosi ona wkład do całkowitej niepewności przypisanej wartości certyfikowanej, uwzględniając potencjalne zmiany właściwości w czasie deklarowanego okresu ważności. W niniejszym badaniu do wyznaczenia składnika niepewności z tytułu stabilności długoterminowej zastosowano model regresji liniowej opisujący zależność stężenia pierwiastka od czasu przechowywania materiału w warunkach magazynowych. Szczegółowe informacje dotyczące procedury dopasowania modelu, weryfikacji jego założeń oraz oceny istotności współczynnika kierunkowego przedstawiono w rozdziale 7.2.1.

W żadnym przypadku nie stwierdzono istotnego statystycznie trendu ($p > 0,05$), dlatego niepewność stabilności obliczano przez propagację odchylenia standardowego współczynnika nachylenia na cały deklarowany okres ważności certyfikatu. Takie podejście zapewnia konserwatywne oszacowanie omawianego składnika, nawet przy braku wyraźnych zmian w czasie. Granice wartości certyfikowanej wraz z jej niepewnością traktowano jako kryterium oceny stabilności, a wszystkie obliczenia prowadzono osobno dla każdego materiału odniesienia.

Do obliczeń wykorzystano zależność (20):

$$u_{lts} = s(b_1) \cdot (t_1 + t_{cert}) \quad (20)$$

gdzie:

$s(b_1)$ - odchylenie standardowe współczynnika nachylenia linii regresji,

t_1 - czas od rozpoczęcia monitorowania stabilności do pierwszego punktu pomiarowego,

t_{cert} - deklarowany okres ważności certyfikatu.

Takie podejście zapewniło konserwatywne oszacowanie omawianego składnika, nawet przy braku wyraźnych zmian w czasie. Granice wartości certyfikowanej wraz z jej niepewnością ($\pm$ rozszerzona niepewność) traktowano jako kryterium oceny stabilności, a wszystkie obliczenia prowadzono osobno dla każdego materiału odniesienia.

Do obliczeń przyjęto planowany czas pierwszego punktu monitorowania równy 12 miesięcy oraz deklarowany okres ważności certyfikatu. W analizie uwzględniono również faktyczny czas prowadzenia monitoringu, który wynosił dotychczas 41 miesięcy dla proszku stali 316L oraz 52 miesiące dla proszku stopu Inconel 718. Wyznaczone wartości składnika niepewność związanego ze stabilnością długoterminową materiału zebrano w Tabelach 68 i 69.

Tabela 68. Składnik niepewności długoterminowej stabilności dla proszku stali 316L

Pierwiastek	u_{lts}
C	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Co	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Cr	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Cu	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Mn	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Mo	$1,7 \cdot 10^{-2}$
N	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,3 \cdot 10^{-1}$
S	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Si	$4,9 \cdot 10^{-3}$
W	$3,3 \cdot 10^{-4}$
V	$1,9 \cdot 10^{-3}$
P	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Tabela 69. Składnik niepewności długoterminowej stabilności dla proszku stopu Inconel 718

Pierwiastek	u_{lts}
Al	$1,4 \cdot 10^{-2}$
C	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Cr	$3,2 \cdot 10^{-1}$
Cu	$7,3 \cdot 10^{-4}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-1}$
Mn	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Mo	$5,1 \cdot 10^{-2}$
Nb	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-1}$
S	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$0,9 \cdot 10^{-3}$
Ti	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Podsumowanie badań stabilności proszków metalicznych

Przeprowadzono ocenę stabilności krótkoterminowej i długoterminowej certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci proszków stali 316L oraz stopu Inconel 718, zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98]. W badaniu stabilności krótkoterminowej, odzwierciedlającym warunki transportowe, nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w składzie chemicznym pomiędzy próbkami przed i po ekspozycji ($p > 0,05$). Wkład tej składowej do całkowitej niepewności przypisanych wartości został uznany za pomijalny.

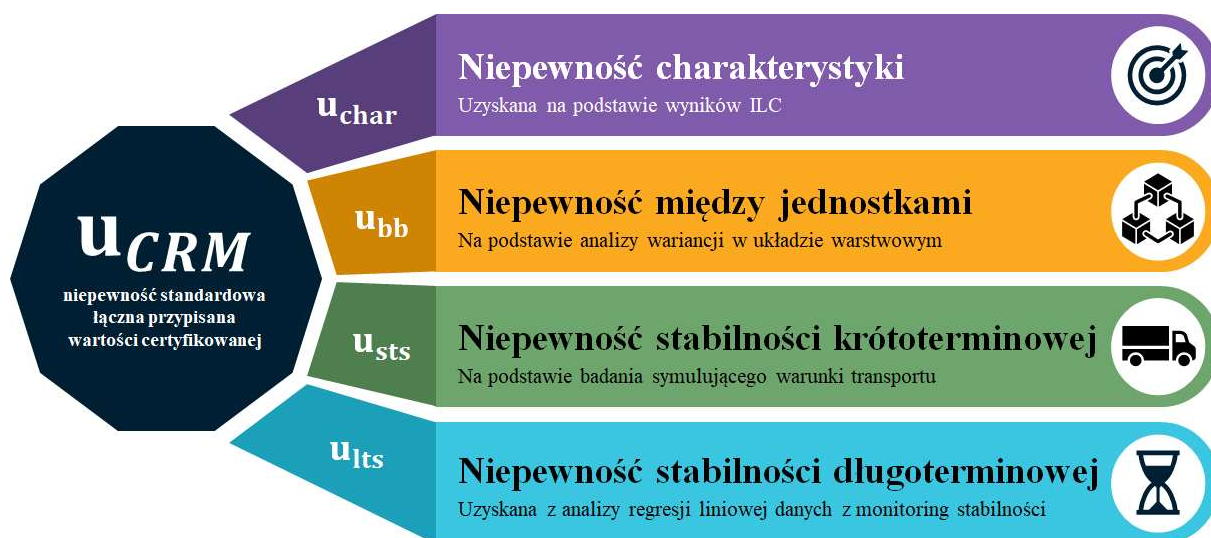
Stabilność długoterminową oceniono na podstawie wyników monitoringu obejmującego 52 miesiące przechowywania. Zastosowano model regresji liniowej, którego dopasowanie zostało zweryfikowane analizą reszt. W żadnym przypadku nie wykazano istotnych trendów zmian zawartości pierwiastków w czasie ($p > 0,05$), a wartości współczynników kierunkowych charakteryzowały się niską wartością bezwzględną i losowym rozkładem znaków. Prognozowanie okresu ważności oparto na konserwatywnym kryterium: momencie przekroczenia przez cały 95% przedział prognozy granic tolerancji wartości certyfikowanej, określonych na podstawie jej rozszerzonej niepewności. Najkrótszy czas spełniający to kryterium wyniósł 70 miesięcy dla stali 316L i 75 miesięcy dla stopu Inconel 718.

Składnik niepewności związany z długoterminową stabilnością wyznaczono poprzez propagację odchylenia standardowego współczynnika nachylenia regresji na cały deklarowany

okres ważności certyfikatu. W obliczeniach uwzględniono zarówno planowany moment pierwszego punktu monitorowania (12 miesięcy), jak i rzeczywisty czas obserwacji (41 miesięcy dla stali 316L oraz 52 miesiące dla stopu Inconel 718). Wyznaczone wartości włączono do budżetu niepewności certyfikowanych wartości.

9. Opracowanie pełnego budżetu niepewności wartości certyfikowanych

Przeprowadzone w poprzednich rozdziałach badania charakterystyki, oceny jednorodności oraz stabilności krótkoterminowej i długoterminowej doprowadziły do etapu, w którym możliwe było pełne określenie budżetu niepewności wartości certyfikowanych. Był to moment procesu certyfikacji, w którym wszystkie wyniki i wnioski z wcześniejszych działań zostały zintegrowane w spójny model, zapewniający metrologiczną spójność i wiarygodność podanych wartości. Pełny budżet niepewności uwzględniał wszystkie istotne źródła zmienności. Struktura budżetu została przedstawiona na Rysunku 59.



Rys. 59. Struktura budżetu niepewności wartości certyfikowanych, uwzględniająca składniki charakterystyki, jednorodności i stabilności

W modelu przyjętym w niniejszej pracy całkowitą niepewność standardową u_{CRM} obliczano zgodnie z zależnością (21):

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2} \quad (21)$$

gdzie:

u_{char} - niepewność związana z charakterystyką materiału,

u_{bb} - niepewność wynikająca z niejednorodności między jednostkami opakowaniowymi,

u_{sts} - niepewność związana z krótkoterminową stabilnością,

u_{lts} - niepewność wynikająca z długoterminowej stabilności.

Niepewność u_{char} została wyznaczona na podstawie wyników międzylaboratoryjnego badania porównawczego (ILC), zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 6.1. Do obliczeń zastosowano iteracyjny algorytm odporny Hubera (Algorithm A), który ograniczał wpływ wartości odstających przy zachowaniu pełnego zbioru danych. Składnik u_{bb} określono na podstawie analizy wariancji ANOVA w układzie prób warstwowych, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.4. Uwzględniono zarówno wariancję między jednostkami, jak i wewnątrz jednostek (próbki pobrane z różnych warstw opakowania). Badania krótkoterminowej stabilności (rozdział 7.1.) nie wykazały istotnych statystycznie zmian składu chemicznego po symulacji warunków transportowych. Niepewność u_{lts} obliczono jako iloczyn standardowego błędu nachylenia linii regresji $s(b_1)$ oraz okresu ważności certyfikatu T (22, 23):

$$u_{lts} = s(b_1) \cdot T \quad (22)$$

gdzie:

$$s(b_1) = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (23)$$

s^2 - estymator wariancji reszt z $n-2$ stopniami swobody,

x_i - czas od rozpoczęcia monitoringu,

$\bar{x}$ - średnia arytmetyczna z x_i ,

T - suma czasu od pierwszego punktu pomiarowego w badaniu stabilności długoterminowej do końca deklarowanego okresu ważności certyfikatu.

Wartości standardowego błędu nachylenia linii regresji wyznaczono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 7.2.1. Pomimo braku statystycznie istotnych zmian w czasie, składnik niepewności związanej ze stabilnością długoterminową został uwzględniony w budżecie, aby odzwierciedlić potencjalną zmienność mogącą ujawnić się poza okresem prowadzonych badań.

Niepewność rozszerzoną obliczono, stosując współczynnik rozszerzenia $k = 2$, co odpowiadało poziomowi ufności około 95% (24):

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} \quad (24)$$

Przyjęty model budżetu niepewności integrował wyniki wszystkich wcześniejszych etapów badań w spójną procedurę przypisania niepewności wartości certyfikowanych. W Tabelach 70 i 71 zestawiono cząstkowe wartości wszystkich elementów budżetu niepewności oraz obliczoną niepewność rozszerzoną. Model ten stanowił kluczowy element procesu certyfikacji, zapewniając pełną metrologiczną spójność i wiarygodność podanych wartości.

Tabela 70. Składniki budżetu niepewności wartości certyfikowanych dla pierwiastków oznaczonych w proszku stali 316

Pierwiastek	u_{char} [% m/m]	u_{bb} [% m/m]	u_{lts} [% m/m]	U_{CRM} [% m/m] ($k=2$)
C	0,00036	0,0011	0,00056	0,0025
Co	0,00024	0,00032	0,00068	0,0016
Cr	0,037	0,075	0,039	0,19
Cu	0,00058	0,00054	0,00054	0,0019
Mn	0,0042	0,017	0,023	0,014
Mo	0,019	0,031	0,017	0,080
N	0,0027	0,0015	0,0014	0,0068
Ni	0,075	0,11	0,13	0,37
S	0,00009	0,00015	0,00012	0,00042
Si	0,011	0,0081	0,0049	0,029
W	0,00052	0,00089	0,00033	0,0022
V	0,00087	0,00038	0,0019	0,0021
P	0,00080	0,00020	0,00036	0,0018

Tabela 71. Składniki budżetu niepewności wartości certyfikowanych dla pierwiastków oznaczonych w proszku IN 718

Pierwiastek	u_{char} [% m/m]	u_{bb} [% m/m]	u_{lts} [% m/m]	U_{CRM} [% m/m] (k=2)
Al	0,0067	0,0099	0,014	0,037
C	0,00086	0,00057	0,0011	0,0029
Cr	0,043	0,16	0,32	0,63
Cu	0,0028	0,00052	0,00073	0,0058
Fe	0,052	0,28	0,30	0,83
Mn	0,0012	0,00027	0,00035	0,0025
Mo	0,025	0,052	0,05117	0,16
Nb	0,017	0,12	0,13103	0,36
Ni	0,18	0,25	0,30	0,86
S	0,00019	0,00016	0,00009	0,00053
Si	0,0052	0,0026	0,00097	0,011
Ti	0,018	0,026	0,02185	0,077

W przypadku proszku stali 316L składnik budżetu niepewności wynikający z niejednorodności między jednostkami opakowaniowymi miał istotny udział dla chromu, molibdenu i niklu. Dla manganu i niklu znaczący wkład w całkowitą niepewność pochodził również z oceny stabilności długoterminowej. Natomiast dla siarki i miedzi wszystkie składniki niepewności miały niskie i zbliżone wartości, co świadczyło o dobrej jednorodności i stabilności tych pierwiastków.

W przypadku proszku stopu niklu IN 718 dominujący udział w całkowitej niepewności stwierdzono dla chromu, żelaza, niobu i niklu, przy czym największy wpływ miały składniki wynikające z niejednorodności między jednostkami opakowaniowymi oraz stabilności długoterminowej. Dla siarki, miedzi i manganu wartości wszystkich składników były niskie, co potwierdzało stabilność i jednorodność tych pierwiastków.

Zastosowana metodyka umożliwiła spójne i zgodne z międzynarodowymi wymaganiami, oszacowanie budżetu niepewności dla materiałów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Wyniki potwierdziły, że także w przypadku proszków metalicznych, wymagających specyficznego podejścia w obróbce i analizie, możliwe było opracowanie metrologicznie miarodajnych wartości certyfikowanych. Opracowany budżet niepewności stanowił istotny element w procesie rozwoju materiałów odniesienia dostosowanych do potrzeb technologii przyrostowych. W tym kontekście pełnił on funkcję nie

tylko wymogu formalnego, lecz również narzędzia zapewniającego jakość i porównywalność wyników w zastosowaniach przemysłowych [128].

10. Opracowanie certyfikatu materiału odniesienia

Opisane we wcześniejszych rozdziałach etapy obejmujące selekcję proszków, badanie jednorodności, ocenę stabilności krótkoterminowej i długoterminowej, charakterystykę międzylaboratoryjną oraz oszacowanie niepewności prowadziły do przygotowania i wydania certyfikatu materiału odniesienia. Certyfikat stanowił formalne potwierdzenie wyników całego procesu badawczego i zapewniał możliwość stosowania materiału w sposób metrologicznie spójny oraz zgodny z wymaganiami norm. Opracowanie certyfikatu było końcowym etapem cyklu certyfikacji, w którym materiał proszkowy uzyskiwał status wzorca odniesienia przeznaczonego do wykorzystania w laboratoriach badawczych i przemysłowych oraz w systemach zapewniania jakości.

Opracowane dla proszku 316L oraz IN 718 certyfikaty pełniły zasadniczą rolę w zapewnieniu spójności pomiarowej w skali krajowej i międzynarodowej. Są oficjalnym dokumentem potwierdzającym zgodność procedur przygotowania, badań i certyfikacji z wymaganiami norm ISO 17034 [96]. Zawierają przypisane wartości właściwości wraz z rozszerzonymi niepewnościami oraz informacje o źródłach i metodach ich wyznaczania. Dokumentują ścieżkę spójności pomiarowej do wzorców wyższego rzędu lub innych uznanych materiałów odniesienia. Stanowią dla użytkownika wiarygodne źródło odniesienia wykorzystywane w kalibracjach, walidacjach metod i kontrolach jakości. W kontekście pracy doktorskiej opracowanie certyfikatów zamyka cykl badawczy od etapu charakterystyki proszków do opracowania gotowego narzędzia metrologicznego dla technologii przyrostowych.

Przygotowane certyfikaty zawierają obowiązujący w Łukasiewicz-GIT, standaryzowany układ informacji obejmujący identyfikację wzorca wraz z jego nazwą, symbolem, numerem certyfikatu oraz datą wydania. Opisują formę fizyczną i przeznaczenie materiału. W certyfikatach zaprezentowano tabele z wartościami certyfikowanymi i ich rozszerzonymi niepewnościami oraz w razie potrzeby wartościami informacyjnymi. Wskazywał źródła niepewności wynikające z charakteryzacji, jednorodności i stabilności. Dokumenty zawierają wykaz metod analitycznych zastosowanych w procesie certyfikacji oraz listę laboratoriów uczestniczących. Ponadto opisują procedury badania jednorodności

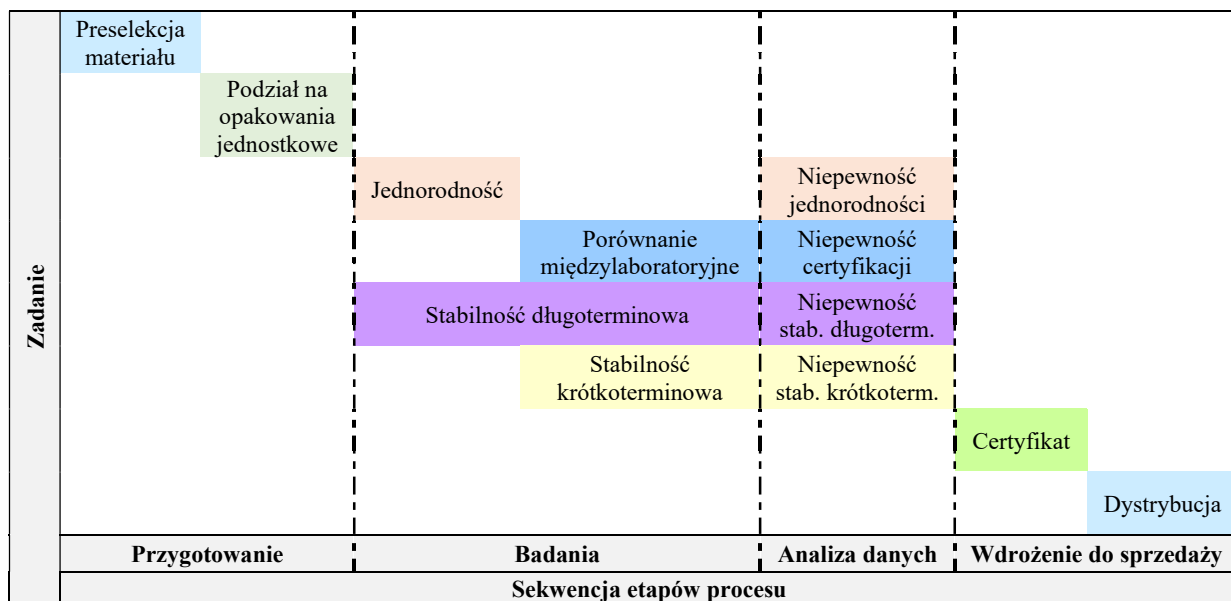
i stabilności oraz ścieżkę spójności pomiarowej. Informacjami dodatkowymi są zalecenia dotyczące warunków przechowywania i użytkowania oraz okresu ważności a także informacje o producencie i osobach zatwierdzających dokument.

Każdy element opracowanych certyfikatów miał określone znaczenie w zapewnieniu wiarygodności materiału odniesienia. Wartości certyfikowane i niepewności stanowiły podstawę odniesienia w pomiarach i były gwarantowane przez cały proces certyfikacji. Ścieżka spójności pomiarowej potwierdzała powiązanie wyników z międzynarodowym systemem jednostek SI. Wykaz metod i laboratoriów zapewniał przejrzystość procesu i wzmacniał zaufanie do wyników. Procedury badania jednorodności i stabilności potwierdzały reprezentatywność oraz trwałość wartości przypisanych. Zalecenia dotyczące przechowywania i użytkowania zabezpieczały utrzymanie właściwości materiału odniesienia w zadeklarowanym okresie ważności.

Opracowanym certyfikowanym materiałom odniesienia nadano nazwy zgodne z nomenklaturą obowiązującą w Łukasiewicz – Górnośląskim Instytucie Technologicznym. Gotowe certyfikaty wzorów składu chemicznego IMZ 316L PWD oraz IMZ IN 718 PWD stanowią Załączniki 1 i 2 do niniejszej pracy doktorskiej.

11. Standardowa Procedura Operacyjna (SOP) dla certyfikacji CRM proszkowych

W rozdziale przedstawiono ogólną procedurę operacyjną umożliwiającą przełożenie ogólnych wymagań normy ISO 33405:2024 [98] na praktyczne działania związane z certyfikacją materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych. Procedura objęła wszystkie etapy procesu od przygotowania partii materiału, poprzez badania jednorodności i stabilności, przypisanie wartości certyfikowanych oraz określenie budżetu niepewności, aż do opracowania świadectw certyfikacji i instrukcji użytkowania. Zestaw został opracowany z uwzględnieniem specyfiki proszków stosowanych w technologiach przyrostowych, w szczególności stali nierdzewnej 316L oraz stopu niklu IN 718. Każdy etap został powiązany z odpowiednim wymaganiem normy ISO 33405:2024 [98]. Wszystkie działania opisano w sposób umożliwiający ich odtworzenie w innych projektach o podobnym charakterze. Ogólny przebieg procedur przedstawiono na Rysunku 60, natomiast szczegółowe powiązania poszczególnych etapów z wymaganiami normy zestawiono w Tabeli 72.



Rys. 61. Ogólny przebieg procesu certyfikacji materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych

Tabela 72. Powiązanie wymagań normy ISO 33405:2024 [98] z etapami badawczymi i lokalizacją w niniejszej pracy

Rozdział normy ISO 33405:2024	Interpretacja dla CRM proszkowych	Procedura w pracy	Lokalizacja
6.3 <i>Acquisition of starting material</i> 6.4 <i>Feasibility studies</i> 6.5 <i>Reference material processing</i>	Materiał odniesienia powinien być przygotowany w sposób zapewniający jego przydatność do certyfikacji	Przygotowanie partii proszków 316L i IN718 do procesu certyfikacji, z zapewnieniem spójności składu chemicznego i właściwości fizycznych	Rozdz. 4, 4; tab. 5-12; rys. 8
7. <i>Assessment of homogeneity</i>	Badanie jednorodności między- i wewnątrz-jednostkowej z zastosowaniem odpowiedniego projektu eksperymentalnego i analizy statystycznej	Ocena jednorodności partii proszków w skali między-opakowaniowej i wewnątrz-opakowaniowej	Rozdz. 6.1, 6.4; tab. 48-51, rys. 10
8. <i>Assessment and monitoring of stability</i>	Ocena stabilności w warunkach transportu (krótkoterminowej) Ocena stabilności w warunkach przechowywania.	Weryfikacja wpływu warunków transportu na skład chemiczny proszków Analiza zmian składu chemicznego w czasie, określenie u_{ts} i okresu ważności CRM	Rozdz. 8.1, 8.2, 8.3; tab. 60- 65; rys.50-58
9.5 <i>Characterization of an operationally defined measurand using a network of competent laboratories</i>	Przypisanie wartości certyfikowanych wyników z kompetentnych laboratoriów	Wyznaczenie wartości certyfikowanych z wykorzystaniem odpornego estymatora zgodnego z ISO 13528	Rozdz. 7.1; Tab. 56-59
7.11 <i>Uncertainty evaluation from homogeneity studies</i> 8.7 <i>Uncertainty evaluation from stability studies</i> 10. <i>Evaluating measurement uncertainty</i>	Oszacowanie całkowitej niepewności certyfikacji	Wyznaczenie budżetu niepewności dla CRM z proszków metalicznych	Rozdz. 9; tab. 70, 71; rys. 59

Opracowany i wdrożony w pracy zestaw procedur certyfikacji materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych umożliwił pełne zastosowanie wymagań normy ISO 33405:2024 [98] w praktyce. Procedury obejmowały wszystkie etapy procesu: od przygotowania partii i oceny jednorodności, przez badania stabilności, przypisanie wartości certyfikowanych i obliczenie niepewności, po przygotowanie certyfikatów i instrukcji użytkowania. Uwzględniono w nich specyfikę proszków stosowanych w technologiach przyrostowych, w tym stali nierdzewnej 316L i stopu niklu IN 718.

Efektem pracy było opracowanie uniwersalnego modelu postępowania, który zapewnia metrologiczną wiarygodność uzyskanych wartości certyfikowanych i może być odtworzony w przyszłych projektach, w tym w certyfikacji innych proszków metalicznych. Tak przygotowana procedura integrowała całą metodykę badawczą, umożliwiała jednoznaczną weryfikację zgodności działań z wymaganiami normy oraz potwierdzała realizację pierwszej tezy doktoratu dotyczącej opracowania operacyjnego standardu certyfikacji CRM w formie proszków metalicznych.

12. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono charakteryzację dwóch materiałów odniesienia w postaci proszków metalicznych, przeznaczonych do zastosowań w technologiach przyrostowych z wykorzystaniem metali: stali nierdzewnej 316L oraz stopu niklu Inconel 718. Całość procesu zrealizowano zgodnie z wymaganiami normy ISO 33405:2024 [98], obejmując: selekcję partii wsadowych, ocenę jednorodności, badania stabilności krótkoterminowej i długoterminowej, międzylaboratoryjną charakteryzację składu chemicznego, wyznaczenie wartości certyfikowanych oraz oszacowanie budżetu niepewności.

Pośród analizowanych partii wybrano do certyfikacji wyłącznie te proszki, które w badaniach preselekcyjnych wykazały niską zmienność składu chemicznego. Ocena jednorodności została przeprowadzona w układzie stratyfikowanego próbkowania trójwarstwowego (9 punktów poboru), z losowym wyborem 13 jednostek opakowaniowych (ok. 10% populacji), co umożliwiło wyznaczenie składowych niepewności wynikających z niejednorodności wewnątrz- i międzyopakowaniowej.

Charakteryzację międzylaboratoryjną przeprowadzono z udziałem ośmiu niezależnych, kompetentnych laboratoriów. Wartości certyfikowane wyznaczono z zastosowaniem odpornego algorytmu Hubera, co pozwoliło ograniczyć wpływ wartości odstających

bez arbitralnego odrzucania wyników. Niepewność charakterystyki oszacowano w sposób konserwatywny, stosując współczynnik 1,253, zalecany w przypadku ograniczonej liczby wyników.

Stabilność krótkoterminowa, oceniana w warunkach symulujących transport, nie wykazała statystycznie istotnych zmian składu chemicznego ($p > 0,05$), a jej wkład do budżetu niepewności uznano za pomijalny. Stabilność długoterminową oceniano metodą regresji liniowej na podstawie danych z okresu do 52 miesięcy przechowywania; w żadnym przypadku nie stwierdzono istotnych trendów, jednak niepewność propagowano na pełny deklarowany okres ważności certyfikatu. Na tej podstawie przyjęto okresy ważności: 70 miesięcy dla stali 316L oraz 75 miesięcy dla IN 718.

Budżet niepewności obejmował trzy główne składowe: charakterystykę, niejednorodność oraz stabilność długoterminową. Dla części pierwiastków dominujący wkład miała zmienność międzyopakowaniowa (np. Cr, Mo, Ni w 316L oraz Cr, Fe, Nb, Ni w IN 718), a w niektórych przypadkach istotny był także wpływ stabilności długoterminowej. Opracowane procedury certyfikacji uwzględniają specyfikę proszków stosowanych w technologiach przyrostowych i mogą być odtwarzane w przyszłych projektach, także dla innych stopów. Wyniki badań potwierdziły, że pomimo istotnych różnic fizykochemicznych pomiędzy austenityczną stalą nierdzewną a stopem niklu, możliwe jest wytworzenie stabilnych i metrologicznie miarodajnych CRM w formie proszkowej, co dowodzi skalowalności uniwersalności przyjętej strategii. Opracowane materiały odniesienia zostały przewidziane do wdrożenia do regularnej oferty sprzedażowej w Łukasiewicz – Górnśląskim Instytucie Technologicznym, co stanowi praktyczną realizację aspektu wdrożeniowego niniejszej rozprawy

Hipoteza pierwsza zakładała, że wdrożenie metodyki adaptacyjnej dla wymagań normy ISO 33405:2024 [98] umożliwi przełożenie ogólnych zapisów tej normy na spójny zestaw procedur operacyjnych, z zachowaniem pełnej identyfikowalności metrologicznej i powtarzalności procesu. Wyniki badań potwierdziły skuteczność tej metodyki. Wszystkie etapy certyfikacji zrealizowano zgodnie z normą. Hipoteza została potwierdzona.

Hipoteza druga dotyczyła zastosowania schematu oceny jednorodności opartego na stratyfikowanym poborze próbek. Zakładano, że pobór z trzech warstw opakowania i dziewięciu punktów pomiarowych, przy losowym doborze dziesięciu do trzynastu jednostek, umożliwi wyznaczenie niepewności międzyopakowaniowej i wewnątrzapakowaniowej

zgodnie z normą ISO 33405:2024 [98]. Badania wykazały, że schemat ten zapewniał pełne dane do obliczeń i spełniał wymagania normy. Hipoteza została potwierdzona.

Hipoteza trzecia dotyczyła zastosowania odpornej procedury wyznaczania wartości przypisanych w charakteryzacji międzylaboratoryjnej. Zakładano, że metoda Algorytmu A Hubera pozwoli uzyskać stabilne wartości przypisane i realistyczne niepewności charakterystyki bez arbitralnego odrzucania wyników. Wyniki badań potwierdziły stabilność estymacji oraz brak potrzeby odrzucania danych. Hipoteza została potwierdzona.

Hipoteza czwarta zakładała, że przeprowadzenie pełnej procedury certyfikacji proszków stali 316L i stopu Inconel 718 według normy ISO 33405:2024 [98] potwierdzi uniwersalność przyjętej strategii, niezależnie od różnic chemicznych i morfologicznych materiałów. Wyniki badań potwierdziły tę tezę. Hipoteza została potwierdzona.

13. Wnioski

Opracowana metodyka adaptacyjna normy ISO 33405:2024 pozwoliła wytworzyć dwa materiały odniesienia w postaci proszków metalicznych dla technologii przyrostowych. Potwierdzono ich jednorodność, stabilność oraz przypisano wartości certyfikowane z pełnym budżetem niepewności. Wyniki pracy wypełniły lukę w dostępnych materiałach odniesienia dla przemysłu addytywnego.

Analizy rynkowe wskazywały na wzrost zainteresowania wzorcami w formie proszków metalicznych. Łukasiewicz-Górnośląski Instytut Technologiczny produkował dotychczas wzorce w formie litych kawałków lub wiórów. Wykorzystywano do tego tradycyjne technologie odlewnicze. Opracowana w Instytucie technologia pozwalała jedynie na wytwarzanie wzorców żelaza, kobaltu i niklu. Nie dawała możliwości produkcji wzorców stopów lekkich ani proszków metalicznych.

Podjętym problemem badawczym było opracowanie nowych materiałów odniesienia w formie proszków metalicznych na podstawie żelaza i niklu. Prace wykonane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wykazały, że możliwe jest pominięcie tradycyjnej technologii odlewania. W tradycyjnej metodzie odlew o określonym składzie chemicznym dzielono na mniejsze fragmenty, które następnie poddawano procesowi certyfikacji. Opracowana metoda jest mniej energochłonna i nie wymaga wyspecjalizowanej infrastruktury odlewniczej.

Wypracowany model postępowania z materiałem odniesienia będzie w przyszłości przeniesiony i zastosowany do wytwarzania kolejnych proszkowych materiałów odniesienia, obejmujących także inne stopy metali.

14. Literatura

1. Zhou, L., Miller, J., Vezza, J., Mayster, M., Raffay, M., Justice, Q., Al Tamimi, Z., Hansotte, G., Sunkara, L. D., & Bernat, J. *Additive Manufacturing: A Comprehensive Review*. Sensors, 24 (2024) 2668. <https://doi.org/10.3390/s24092668>
2. Suwanpreecha, C., Puttawong, A., Chantarapanich, N. *Material Extrusion Additive Manufacturing of Polymer Composites: A Review on Process Engineering, Properties, and Applications*. Metals, 12 (2022) 429. <https://doi.org/10.3390/met12030429>
3. .Su A, Al'Aref S. J., *Chapter 1 - History of 3D Printing*, Editors: Al'Aref S. J. Mosadegh B., Dunham S., Min J. K., Academic Press, 2018, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>
4. Korpela M., Riikonen N., Piili H. Salminen, A., Nyrhilä O., *Additive Manufacturing - Past, Present, and the Future*. Editors: Collan, M., Michelsen K. E., *Technical, Economic and Societal Effects of Manufacturing 4.0*. (2020) Palgrave Macmillan, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-46103-4_2
5. Komunikat prasowy GE Aviation: *GE Aviation's First Additive Manufactured Part Takes Off on a GE90 Engine*. (2015) GE Aerospace. <https://www.geaerospace.com/news/press-releases/commercial-engines/ge-aviations-first-additive-manufactured-part-takes-ge90-engine> (dostęp: sierpień 2025)
6. Komunikat prasowy Honeywell: *FAA Certification for First Flight-Critical Engine Part Built From Additive Manufacturing*. (2020) Honeywell Aerospace. <https://www.geaerospace.com/news/press-releases/commercial-engines/ge-aviations-first-additive-manufactured-part-takes-ge90-engine> (dostęp: sierpień 2025)
7. Abouel Nour, Y., Gupta, N. *In-situ monitoring of sub-surface and internal defects in additive manufacturing: A review*, Materials and Design, 222 (2022) 111063. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111063>
8. Isiani A., Crittenden K., Weiss L., Odirachukwu O., Jha R., Johnson O., Abika O. *In Situ Monitoring and Process Control in Material Extrusion Additive Manufacturing: A Comprehensive Review*. Journal of Experimental and Theoretical Analyses. 3 (2025) 21. <https://doi.org/10.3390/jeta3030021>

9. Cunha F. G., Santos T.G. , Xavier J. *In Situ Monitoring of Additive Manufacturing Using Digital Image Correlation: A Review*. Materials. 14 (2021) 1511.
<https://doi.org/10.3390/ma14061511>
10. Chang T., Mukherjee S., Watkins N. N., Stobbe D. M., Mays O., Baluyot E. V., Pascall A. J., Tringe J.W., *In-situ monitoring for liquid metal jetting using a millimeter-wave impedance diagnostic Scientific Reports*. 10 (2020) 22325
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-79266-2>
11. Grand View Research, *Global Additive Manufacturing Market Size & Outlook, 2023*,
<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/additive-manufacturing-market>
(dostęp: sierpień 2025)
12. Maximize Market Research, *Additive Manufacturing Market Report 2025-2032*,
<https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/additive-manufacturing-market/146140> (dostęp: sierpień 2025)
13. Research and Markets, *Additive Manufacturing Global Market Report 2025*,
<https://www.researchandmarkets.com/reports/5807051/additive-manufacturing-market>
(dostęp: sierpień 2025)
14. ISO/ASTM 52900:2021, *Additive manufacturing - General principles - Fundamentals and vocabulary*, ISO/ASTM, Genewa, (2021), <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:eh>
(dostęp: sierpień 2025)
15. . Korium M. S, Roozbahani H., Alizadeh M., Perepelkina S., Handroos H., *Direct Metal Laser Sintering of Precious Metals for Jewelry Applications: Process Parameter Selection and Microstructure Analysis*. IEEE Access, 9 (2021) 126530.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3112479>
16. Dejene N. D., Lemu H. G. *Current Status and Challenges of Powder Bed Fusion-Based Metal Additive Manufacturing: Literature Review*. Metals. 13 (2023) 424.
<https://doi.org/10.3390/met13020424>
17. Martucci A., Aversa A., Lombardi M. *Ongoing Challenges of Laser-Based Powder Bed Fusion Processing of Al Alloys and Potential Solutions from the Literature – A Review*. Materials. 16 (2023) 161084.
<https://doi.org/10.3390/ma16031084>

18. Zhao, C., Shi, B., Chen, S., Du, D., Sun, T., Simonds, B. J., Fezzaa, K., Rollett, A. D. *Laser melting modes in metal powder bed fusion additive manufacturing*. Reviews of Modern Physics, 94 (2022) 045002. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.94.045002>
19. Ahn D. G., *Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology 8 (2021) 703. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>
20. Özel T, Shokri H, Loizeau R., *A Review on Wire-Fed Directed Energy Deposition Based Metal Additive Manufacturing*. Journal of Manufacturing and Materials Processing. 7 (2023) 45. <https://doi.org/10.3390/jmmp7010045>
21. Ghasempour-Mouziraji M, Afonso D, Sousa RAd. *A Short Review on the Wire-Based Directed Energy Deposition of Metals: Mechanical and Microstructural Properties and Quality Enhancement*. Applied Sciences.; 14 (2024):9921. <https://doi.org/10.3390/app14219921>
22. Oropeza D., Hart, A.J. *A laboratory-scale binder jet additive manufacturing testbed for process exploration and material development*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 114 (2021) 3459. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-07123-1>
23. Gradl, P. R. *Additive manufacturing of large-scale rocket engine components by directed energy deposition*. PhD Thesis, Delft University of Technology 2025. <https://doi.org/10.4233/uuid:5e09e72b-457f-4aec-8b3f-b30426adcb11>
24. Li M., Du W., Elwany A., Pei,Z., Ma C. *Metal Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review*. ASME. Journal of Manufacturing Science and Engineering. 142 (2020) 090801. <https://doi.org/10.1115/1.4047430>
25. Cheepu M. M. Kantumunchu V. C., Balaji V., Bisht A. *Binder jet 3D printing of metals and alloys: Opportunities and challenges*. E3S Web of Conferences, 430 (2023) 01146. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343001146>
26. Miao G, Moghadasi M, Li M, Pei Z, Ma C. *Binder Jetting Additive Manufacturing: Powder Packing in Shell Printing*. Journal of Manufacturing and Materials Processing.; 7 (2023) 4. <https://doi.org/10.3390/jmmp7010004>

27. Mirzababaei S., Pasebani S., Badwe S. *Influence of sintering conditions on densification and microstructural evolution in binder jet 3D printed stainless steels*. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 3 (2019) 82.
<https://doi.org/10.3390/jmmp3030082>
28. Ang X., Tey J. Y., Yeo W. H., Shak K. P. Y, *A review on metallic and ceramic material extrusion method: Materials, rheology, and printing parameters*. Journal of Manufacturing Processes, 90 (2023) 28. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.01.077>
29. Sadaf M, Bragaglia M, Slemenik Perše L, Nanni F. *Advancements in Metal Additive Manufacturing: A Comprehensive Review of Material Extrusion with Highly Filled Polymers*. Journal of Manufacturing and Materials Processing. 8 (2024) 14.
<https://doi.org/10.3390/jmmp8010014>
30. Sadaf M., Bragaglia M., Slemenik Perše L., Nanni F., *Advancements in Metal Additive Manufacturing: A Comprehensive Review of Material Extrusion with Highly Filled Polymers*. Journal of Manufacturing and Materials Processing. 8 (2024) 14.
<https://doi.org/10.3390/jmmp8010014>
31. Draper S. L., Lerch B. A., Telesman J., Martin R. E., Locci I. E., Garg A., Ring A. J., *Materials Characterization of Electron Beam Melted Ti-6Al-4V*, Technical Report NASA/TM-2016-219136 National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, Ohio, 2016
32. Hrabe N. W. Gnaeupel-Herold, T. H., Quinn, T. P. *Fatigue Properties of a Titanium Alloy (Ti-6Al-4V) Fabricated Via Electron Beam Melting (EBM): Effects of Internal Porosity and Residual Stress*. International Journal of Fatigue, 94 (2017) 201.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.04.022>
33. Takase A., Ishimoto T., Morit, N., Ikeo N., Nakano T. *Comparison of Phase Characteristics and Residual Stresses in Ti-6Al-4V Alloy Manufactured by L-PBF and EB-PBF Techniques*. Crystals, 11(2021) 796.
<https://doi.org/10.3390/cryst11070796>

34. Wanjara P., Backman D., Sikan F., Gholipour J., Amos R., Patnaik P., Brochu M.,
Microstructure and Mechanical Properties of Ti 6Al 4V Additively Manufactured by Electron Beam Melting with 3D Part Nesting and Powder Reuse Influences. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 6 (2022) 21.
<https://doi.org/10.3390/jmmp6010021>
35. Shahsavari M., Imani A., Schaller R. F., Asselin E. *Electron Beam Surface Remelting Enhanced Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Manufactured by EBM*. Scientific Reports, 12 (2022) 12345. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14907-2>
36. Osipovich, K., Kalashnikov, K., Chumaevskii, A., Gurianov, D., Kalashnikova, T., Vorontsov, A., Zykova, A., Utyaganova, V., Panfilov, A., Nikolaeva, A., Dobrovolskii, A., Rubtsov, V., & Kolubaev, E. (2023). *Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review*. Metals, 13(2023) 279. <https://doi.org/10.3390/met13020279>
37. Fuchs J., Schneider C., Enzinger N. *Wire-based additive manufacturing using an electron beam as heat source*. Welding in the World, 62 (2018) 267–275.
<https://doi.org/10.1007/s40194-017-0537-7>
38. Vaz R. F., Garfias A., Albaladejo V., Sanchez J., Cano, I. G. *A Review of Advances in Cold Spray Additive Manufacturing*. Coatings, 13 (2023) 267.
<https://doi.org/10.3390/coatings13020267>
39. Zou Y. *Cold Spray Additive Manufacturing: Microstructure Evolution and Bonding Features*. Accounts of Materials Research. 2 (2021) 1071.
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00138>
40. .Taherkhani F., List A., Keller S., Kashaev N. Gärtner, F., Klassen T. *The Influence of Spraying Parameters and Powder Sizes on the Microstructure and Mechanical Behavior of Cold-Sprayed Inconel®625 Deposits*. Journal of Thermal Spray Technology, 33 (2024) 652. <https://doi.org/10.1007/s11666-024-01712-8>
41. Sun W., Chu X., Lan H., Huang R., Huang J., Xie Y., Huang G. *Current Implementation Status of Cold Spray Technology: A Short Review*. Journal of Thermal Spray Technology, 31(2022) 848–865. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01382-4>
42. Falco R., Bagherifard, S. *Cold Spray Additive Manufacturing: A Review of Shape Control Challenges and Solutions*. Journal of Thermal Spray Technology, 34 (2025) 1023. <https://doi.org/10.1007/s11666-025-01970-0>

43. . Zhang C, Yu H, Sun D, Liu W. *Ultrasonic Additive Manufacturing of Metallic Materials*. Metals. 12 (2022) 1912. <https://doi.org/10.3390/met12111912>
44. Guo H., Gingerich M. B., Headings L. M., Hahnlen R., Dapino M. J., *Joining of carbon fiber and aluminum using ultrasonic additive manufacturing*. Composite Structures. 208 (2019) 180 <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.10.004>
45. Li, D. *A Review of Microstructure Evolution During Ultrasonic Additive Manufacturing*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 113 (2021) 1. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06439-8>
46. Behvar M., Shoja Razavi R., Farokhzadeh K. *Multi-layer solid-state ultrasonic additive manufacturing of aluminum/copper: local properties and texture*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 134 (2024) 305. <https://doi.org/10.1007/s00170-024-13490-2>
47. Wolcott P. J., Sridharan N., Babu S. S., Miriyev A., Frage N., Dapino M. J. *Characterisation of Al–Ti dissimilar material joints fabricated using ultrasonic additive manufacturing*. Science and Technology of Welding and Joining, 21(2016) 114. <https://doi.org/10.1179/1362171815Y.00000000072>
48. Zhao C., Bai Y., Yan Q., Li B., *Enhanced corrosion resistance of laser powder bed fusion 316L stainless steel by modifying the microstructure through heat treatment*. Journal of Materials Research and Technology. 36 (2025) 7158 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.05.001>.
49. Ahuir-Torres J.I., Burgess A., Sharp M.C., Öpöz T.T., Malkeson S.P., Falkingham P.L., Darlington R.I., Tammas-Williams S. *A Study of the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Manufactured by Powder Bed Laser Additive Manufacturing*. Applied Sciences. 14 (2024)7471. <https://doi.org/10.3390/app14177471>
50. Haghdad N., Laleh, M., Moyle M., Primig S. *Additive manufacturing of steels: A review of achievements and challenges*. Journal of Materials Science, 56 (2021) 14458. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05109-0>.

51. Mostafaei A., Ghiaasiaan R., Ho I. T., Strayer S., Chang K. C., Shamsaei N., Shao S., Paul S., Yeh A. C., Tin S., To A. C., *Additive manufacturing of nickel-based superalloys: A state-of-the-art review on process-structure-defect-property relationship*. Progress in Materials Science, 135 (2023) 101089.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101108>
52. Wang H., Chen L., Dovggy B., Xu W., Sha A., Li X., Tang H., Liu Y., Wu H., Pham M. S., *Micro-cracking, microstructure and mechanical properties of Hastelloy-X alloy printed by laser powder bed fusion: As-built, annealed and hot-isostatic pressed*, Additive Manufacturing, 39 (2021) 2214.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101853>.
53. Guo B., Zhang Y., Yang Z., Cui D., He F., Li J., Wang Z., Lin X., Wang J. *Cracking mechanism of Hastelloy X superalloy during directed energy deposition additive manufacturing*. Additive Manufacturing, 305 (2022) 102792.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102792>.
54. Shaikh A. S., Schulz F., Minet-Lallemant K., Hryha E. *Microstructure and mechanical properties of Haynes 282 superalloy produced by laser powder bed fusion*. Materials Today Communications, 26 (2021) 102038
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102038>.
55. Li X., Wang Q., Zhang Q., Guan Y., Zhou W. *Interface analyses and mechanical properties of stainless steel/nickel alloy induced by multi-metal laser additive manufacturing*. Journal of Manufacturing Processes, 91 (2023) 53.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.038>.
56. Ye, C., Zhu, H., Zhang, H., Zhang, Z., & Zeng, X. (2021). *Effects of Post-processing on the Surface Finish, Porosity, Residual Stresses, and Fatigue Performance of Additive Manufactured Metals: A Review*. Journal of Materials Engineering and Performance, 30 (2021) 6407. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06021-7>
57. Bajaj P., Hariharan A., Kini A., Kürnsteiner P., Raabe D., Jägle, E. A. *Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties*. Materials Science and Engineering: A, 772 (2020) 138633. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633>

58. Teixeira Ó., Silva F. J. G, Ferreira L. P., Atzeni E. *A Review of Heat Treatments on Improving the Quality and Residual Stresses of the Ti–6Al–4V Parts Produced by Additive Manufacturing*. Metals. 10 (2020) 1006.
<https://doi.org/10.3390/met10081006>
59. Chae H., Lim S., Lee T., Shin E., Suh J., Kang S. H., Lee S. Y. *Optimization of Aging Temperature and Heat-Treatment Pathways in Additively Manufactured 17-4PH Stainless Steel*. Materials.16 (2023) 7557. <https://doi.org/10.3390/ma16247557>
60. Shaffer D.J. *Role of composition in aging additively manufactured precipitation hardening stainless steels*. Weld World (2025). <https://doi.org/10.1007/s40194-025-02049-8>
61. Bon D., Cavalcante T., Thiesen A., Santos H., Gutjahr J., Cintho O., Coelho R., Oliveira M. F., Ribamar G. G., Avila J. A. *Effect of stress relief and solubilization heat treatments on laser additive manufactured Inconel 625: microstructure and properties*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 134 (2024) 1917.
<https://doi.org/10.1007/s00170-024-12967-4>
62. Gel'atko M., Hatala M., Botko F., Vandžura R., Hajnyš J., Šajgalík M., Török J. *Stress Relieving Heat Treatment of 316L Stainless Steel Made by Additive Manufacturing Process*. Materials. 16 (2023) 6461. <https://doi.org/10.3390/ma16196461>
63. Růžicková L., Sobotová J., Beránek L., Pelikán L., Šimota J. *Influence of Stress Relief Annealing Parameters on Mechanical Properties and Decomposition of Eutectic Si Network of L-PBF Additive Manufactured Alloy AlSi10Mg*. Metals.; 12 (2022) 1497. <https://doi.org/10.3390/met12091497>
64. Kaletsch A., Qin S., Broeckmann C. *Influence of Different Build Orientations and Heat Treatments on the Creep Properties of Inconel 718 Produced by PBF-LB*. Materials. 16 (2023) 4087. <https://doi.org/10.3390/ma1611408>
65. Concli F., Gilioli A., Facchini L., Straffelini G. *High- and low-cycle-fatigue properties of additively manufactured Inconel 625*. Progress in Additive Manufacturing. 9 (2024) 1921. <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00545-1>

66. Zhang, R. Y., Qin H. L., Bi Z. N., Li J., Paul S., Lee T. L., Zhang S. Y., Zhang J., Dong H. B. *Evolution of Lattice Spacing of Gamma Double Prime Precipitates During Aging of Polycrystalline Ni-Base Superalloys: An In Situ Investigation*. Metallurgical and Materials Transactions A, 51(2020) 574. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05536-y>
67. Ansell T. Y., O'Connor H. J., O'Neill C., Li H., Bache M. R., Coakley J., *Mechanical Properties of 3D-Printed Maraging Steel*. Metals, 10 (2020) 218. <https://doi.org/10.3390/met10020218>
68. Goviazin G. G., Braun D., Tiferet E., Samuha S., Hayun S., Shirizly A., Rittel D. R. *The Effect of Hot Isostatic Pressing on the Thermomechanical Behavior of Electron Beam Powder-Bed Fusion SS 316L*. Progress in Additive Manufacturing, 10 (2025) 6785. <https://doi.org/10.1007/s40964-025-01006-7>
69. Cacace S., D'Aiuto F., Di Caprio F., Grilli M. L., Rinaldi S. *Investigation on the effect of the gas-to-metal ratio on achieving PBF-LB/M range metal powder*. Progress in Additive Manufacturing, 9 (2024) 233. <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00490-z>
70. Zhang Q., Wan Q., Fan Z., Yang B., *Modeling and analysis of the plasma primary atomization process for premium metal powders*. Journal of Materials Processing Technology, 309 (2022) 117753. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117753>
71. Priyadarshi A., Shahrani S. B., Choma T., Zrodowski L., Qin L., Leung C. L. A., Clark S. J., Fezzaa K., Mi J., Lee P. D., Eskin D., Tzanakis I. *New insights into the mechanism of ultrasonic atomization for the production of metal powders in additive manufacturing*, Additive Manufacturing, 83 (2024) 104033. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104033>
72. Fedina T., Sundqvist J., Powell, J., Kaplan A. F. H. *A comparative study of water and gas atomized low alloy steel powders for additive manufacturing*. Additive Manufacturing, 36 (2020) 101675. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101675>.
73. Wu J., Xia M., Wang J., Zhao B., Ge C. *Effect of Electrode Induction Melting Gas Atomization on Powder Quality: Satellite Formation Mechanism and Pressure*. Materials. 16(2023) 2499. <https://doi.org/10.3390/ma16062499>

74. Li H., Shen Y., Liu P., Liang W., Wang M., Wang S. *Multi-physics coupling simulation of electrode induction melting gas atomization for advanced titanium alloys powder preparation*. Scientific Reports 11 (2021) 23106. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02316-w>
75. Slotwinski J. A., Garboczi E. J., Stutzman P. E., Ferraris C. F., Watson S. S., and. Peltz M. A. *Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 119 (2014) 460 493. <https://doi.org/10.6028/jres.119.018>
76. Yim S., Minowa K., Yamanaka K., Chiba A. *Influence of particle size distribution on the powder bed quality in the powder bed fusion additive manufacturing process*. Journal of Materials Research and Technology. 37 (2025) 2038. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.06.136>.
77. Amano H., Ishimoto T., Suganuma R., Aiba K., Sun S.-H., Ozasa R., Nakano T. *Effect of a helium gas atmosphere on the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy built with laser powder bed fusion: A comparative study with argon gas*, Additive Manufacturing, Part B 48 (2021) 102444, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102444>.
78. Alamos F. J., Schiltz J., Kozlovsky K., Attardo R., Tomonto C., Pelletiers T., Schmid S. R. *Effect of powder reuse on mechanical properties of Ti-6Al-4V produced through selective laser melting*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 91 (2020) 105273. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105273>.
79. Shanbhag G., Vlasea M. *Powder Reuse Cycles in Electron Beam Powder Bed Fusion - Variation of Powder Characteristics*. Materials. 14 (2021) 4602. <https://doi.org/10.3390/ma14164602>
80. Zhao K., Su Z., Ye Z., Cao W., Pang J., Wang X., Wang Z., Xu X., Zhu J. *Review of the types, formation mechanisms, effects, and elimination methods of binder jetting 3D-printing defects*. Journal of Materials Research and Technology. 27 (2023) 5449. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.045>.

81. ISO/ASTM 52907:2019 – *Additive manufacturing - Feedstock materials - Methods to characterize metal powders*. ISO, Genewa, 2019
82. Chen Z., Han C., Gao M., Kandukuri S. Y., Zhou K. *A review on qualification and certification for metal additive manufacturing*. Virtual and Physical Prototyping, 17 (2021) 382. <https://doi.org/10.1080/17452759.2021.2018938>
83. Attarzadeh F., Asadi E., *Analysis of element loss, densification, and defects in laser based powder-bed fusion of magnesium alloy WE43*, Journal of Magnesium and Alloys, 10 (2022) 2118, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.02.011>
84. Anokhin A., Kirsankin A., Kukueva E., Luk'yanov A., Chuvikina M., Ermakova E., Strelnikova S., Kupreenko S. *Material Characterization and Technological Properties of Biocompatible Ti-12Al-42Nb Spherical Powder Alloy for Additive Manufacturing of Personal Medical Implants*. Metals. 15 (2025) 147. <https://doi.org/10.3390/met15020147>
85. Gobber F. S., Priarone P. C., Pennacchio A., Grande M. A. *Effect of inert gas pressure on the properties and carbon footprint of UNS S32760 powders made from waste materials by gas atomization*, Journal of Materials Research and Technology. 33 (2024) 8814. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.11.195>
86. Gibbons D.W., Govender P. van der Merwe A.F. *Metal powder feedstock evaluation and management for powder bed fusion: a review of literature, standards, and practical guidelines*. Progress in Additive Manufacturing 9 (2024) 805 <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00484-x>
87. Wang X., Putyera K., Albouy B., McKeown P., Gibson, J., Rodnyansky S. *Multiscale assessment on the quality of metal powder feedstocks for additive manufacturing*. White Paper. Eurofins EAG Laboratories (2021).: https://www.eag.com/wp-content/uploads/2022/01/M-057921_v5.w.pdf (dostęp: sierpień 2025)
88. Lanzerstorfer, C. *Flow properties of additive manufacturing metal powders: influencing parameters and wall friction reduction by diamond-like carbon coating*. Int The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 136 (2025) 5427. <https://doi.org/10.1007/s00170-025-15175-w>

89. JCGM 200:2012, *International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms*. Wydanie 3. Joint Committee for Guides in Metrology, BIPM, Sèvres, 2012.
90. Sieber J.R., *How to use and how not to use certified reference materials in industrial chemical metrology laboratories*. Powder Diffraction. 35 (2020) 104.
<https://doi.org/10.1017/S0885715620000202>
91. ISO Guide 30:2015, *Reference Materials-Selected terms and definitions*. ISO, Genewa, 2015.
92. Williams A. Magnusson B. (edytorzy), *Eurachem/CITAC Guide: Use of uncertainty information in compliance assessment (2nd ed. 2021)*. www.eurachem.org. (dostęp: sierpień 2025)
93. ISO 17025:2017, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, ISO, Genewa, 2017
94. ISO Guide 33:2015, *Reference materials - Good practice in using reference materials*, ISO, Genewa, 2015
95. Gorewoda, T.; Kostrzewa, J.; Wolska, M.; Jamroz, E.; Anyszkiewicz, J. *Matrix Certified Reference Materials*. Encyclopedia 5 (2025)76.
<https://doi.org/10.3390/encyclopedia5020076>
96. ISO 17034:2016, *General requirements for the competence of reference material producers*, ISO, Genewa, 2016
97. ISO Guide 34:2009, *General requirements for the competence of reference material producers*, ISO, Genewa, 2009
98. ISO 33405:2024, *Reference materials - Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability*, ISO, Genewa, 2024
99. ISO Guide 35:2017, *Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability*, ISO, Genewa, 2017
100. ISO 33401:2024, *Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation*, ISO, Genewa, 2024

101. ISO Guide 31:2000, *Reference materials - Contents of certificates and labels*, ISO, Genewa, 2000
102. ISO 33403:2024, *Reference materials - Good practice in using reference materials*, ISO, Genewa, 2024
103. ISO/TR 33402:2025, *Reference materials - Good practice in reference material preparation*, ISO, Genewa, 2025
104. Barwick V. (edytor), *Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation*, wydanie 3 (2016). www.eurachem.org. (dostęp: sierpień 2025)
105. Cantwell H. (edytor), *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, wydanie 3 (2025). www.eurachem.org. (dostęp: sierpień 2025)
106. DARM-01. *Akredytacja producentów materiałów odniesienia*. Wydanie 5. Warszawa, 2025.
107. Dejene N.D., Lemu H.G. *Current Status and Challenges of Powder Bed Fusion - Based Metal Additive Manufacturing: Literature Review*. *Metals*. 13 (2023) 424. <https://doi.org/10.3390/met13020424>
108. Fales A., Černohlávek V., Štěrbá J., Dian M. M. Suszyński, *Innovative Approaches to Material Selection and Testing in Additive Manufacturing*. *Materials* 18 (2025) 144. <https://doi.org/10.3390/ma18010144>
109. ASTM B215-15: *Standard Practices for Sampling Metal Powders*, ASTM International, West Conshohocken, 2015
110. Yeşilbaş M., Boily JF. *Particle Size Controls on Water Adsorption and Condensation Regimes at Mineral Surfaces*. *Scientific Reports* 6 (2016) 32136. <https://doi.org/10.1038/srep32136>
111. PN-91/H-04010, *Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie zawartości węgla całkowitego*. PKN, Warszawa, 1991

112. PN-EN 24935:1994, *Stal i żelazo - Oznaczanie zawartości fosforu w stalach niestopowych i żelazie - Metoda spektrofotometryczna z błękitem molibdenowym*. PKN, Warszawa, 1994.
113. ISO 9556:2025, *Steel and iron - Determination of total carbon content - Infrared absorption method after combustion in an induction furnace*. ISO, Genewa, 2025
114. ISO 4935:1989, *Steel and iron - Determination of sulfur content - Infrared absorption method after combustion in an induction furnace*. ISO, Genewa, 1989
115. ISO 13902:1997, *Steel and iron - Determination of high sulfur content - Infrared absorption method after combustion in an induction furnace*. ISO, Genewa, 1997
116. EN 10276-1:2000, *Chemical analysis of ferrous materials - Determination of oxygen in steel and iron - Sampling and preparation of steel samples for oxygen determination*. CEN, Bruksela, 2000
117. ASTM E1019-24, *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Combustion and Inert Gas Fusion Techniques*. ASTM, West Conshohocken, 2024
118. Linsinger T.P.J., Pauwels J., Van der Veen A.M.H, Schimmel H., Lamberty A. *Homogeneity and stability of reference materials*. Accreditation and Quality Assurance, 6 (2001) 20. <https://doi.org/10.1007/s007690000261>
119. Linsinger T.P.J., *Evaluation of CRM homogeneity in cases of insufficient method repeatability: Comparison of Bayesian analysis with substitutes for ANOVA based estimates*. Analytica Chimica Acta: X, 5 (2020) 100049. <https://doi.org/10.1016/j.acax.2020.100049>
120. Uhlig S., Colson, B. Gowik, P. *Taking laboratory uncertainties into account in the Hampel estimator*, Accreditation and Quality Assurance, 24 (2019) 25. <https://doi.org/10.1007/s00769-018-1332-x>
121. Adikaram K., Hussein K .L .B., Effenberger M. A., Becker M., *Data Transformation Technique to Improve the Outlier Detection Power of Grubbs' Test for Data Expected to Follow Linear Relation*, Journal of Applied Mathematics (2015), 708948. <https://doi.org/10.1155/2015/708948>

122. Szewczak, E., Bondarzewski, A. *Is the Assessment of Interlaboratory Comparison Results for a Small Number of Tests and Limited Number of Participants Reliable and Rational?* Accreditation and Quality Assurance. 21 (2016) 91.
<https://doi.org/10.1007/s00769-016-1195-y>
123. Warsza Z. L., Volodarsky E. T., *Zastosowanie metod odpornościowych w analizie dokładności pomiarów międzylaboratoryjnych (I). Zasady statystyki odpornościowej, metoda Hubera czyli Algorytm A. Pomiar Automatyka Robotyka*, 21 (2017) 47,
http://dx.doi.org/10.14313/PAR_224/47
124. ISO 13528:2022, *Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison*. ISO, Genewa, 2022.
125. Yatkin S., Trzepla K., Hyslop N. P., White W. H., Butler O., Ancelet T., Davy P., Gerboles M., Kohl S.D., McWilliams A., Saucedo L., Van Der Haar M., Jonkers, A. *Comparison of a priori and interlaboratory-measurement-consensus approaches for value assignment of multi-element reference materials on PTFE filters*. Microchemical Journal 158 (2020) 105225. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105225>
126. Rousseeu P. J., Croux C. *Alternatives to the Median Absolute Deviation*. Journal of the American Statistical Association 88 (1993) 1273. <https://doi.org/10.2307/2291267>
127. Padariya C., Rutkowska M., Konieczka P., *A simplified approach to determine the expiration date of certified reference material based on the results of monitoring long-term stability*. Microchemical Journal, 194 (2023) 109371.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109371>
128. Knapik P., Latacz A., Kubecki M., Konieczka P., *Certification of reference materials for stainless steel and nickel alloy powders used in the quality control process of production using additive technologies*. Microchemical Journal, 218 (2025) 115213,
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115213>

Załącznik 1

Certyfikat wzorca składu chemicznego IMZ 316L PWD

CERTIFICATE OF ANALYSIS

IMZ 316L PWD

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL STAINLESS STEEL

Analysis listed as percent by weight [% m/m]

	Certified value	Expanded uncertainty		Certified value	Expanded uncertainty
C	0.021	± 0.003	Si	0.37	± 0.03
Co	0.031	± 0.002	W	0.006	± 0.002
Cr	17.57	± 0.19	V	0.033	± 0.002
Cu	0.049	± 0.003	Al	(0.013)	
Mn	1.51	± 0.01	Nb	(0.0035)	
Mo	2.84	± 0.08	O	(0.055)	
N	0.071	± 0.007	H	(0.00006)	
Ni	13.96	± 0.37	Ti	(0.0016)	
P	0.012	± 0.002			
S	0.0067	± 0.0004			

Values in brackets are informative

The expanded uncertainty bases on statistical evaluation of the contributions the interlaboratory certification analysis and the material homogeneity

Certificate Number: IMZ 316L PWD-140825

Certificate revision history on page 4

Analysis	Al**	*	C	*	Co	*	Cr	*	Cu	*	H**	*	Mn	*	Mo	*
1	0.006	1	0.02092	3	0.03083	1	17.5458	1	0.04436	1	0.000277	4	1.51817	1	2.8134	1
2	0.0072	1	0.021	3	0.03072	1	17.513	1	0.0489	1	0.0005	4	1.5159	1	2.81860	1
3	0.025	1	0.0202	3	0.03129	1	17.70	6	0.0480	2			1.52	2	2.7640	1
4			0.0193	3	0.0305	1	17.4401	1	0.05001	1			1.4977	1	2.903	1
5			0.0205	3	0.0299	1	17.780	1	0.0476	1			1.5227	1	2.848	1
6			0.0235	3	0.030875	1	17.4801	6	0.0501	1			1.4717	1	2.86850	1
7					0.0334	1	17.6450	1	0.05015	1			1.5243	1	2.8700	1
8							17.570	1	0.049	1			1.490	1		
9							17.530	6								
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
Average ¹	0.0127		0.0207		0.0308		17.567		0.0488		0.0004		1.514		2.844	
SD ²	0.0106		0.0007		0.0005		0.091		0.0013		0.0002		0.0094		0.041	
u characterization ³	-		0.00036		0.00024		0.037		0.00058		-		0.0042		0.019	
u homogeneity ⁴	-		0.0011		0.00032		0.075		0.00054		-		0.017		0.031	
Certified value ⁵	-		0.021		0.031		17.57		0.049		-		1.51		2.84	
Expanded uncertainty ⁶	-		0.003		0.002		0.19		0.003		-		0.014		0.08	

Analysis	N	1*	Nb**	*	Ni	*	O**	*	P	*	S	*	Si	*	Ti**	*
1	0.0760	3	0.00137	1	13.7901	1	0.0526	3	0.01183	1	0.00635	3	0.38709	1	0.0014	1
2	0.072851	3	0.001623	1	13.640	1	0.05998	4	0.01138	1	0.00713	3	0.425	1	0.00098	1
3	0.061625	3	0.0051	1	14.090	7	0.0478	3	0.0140	6	0.00704	3	0.350	5	0.0322	1
4	0.074	3	0.006	1	14.068	1	0.0588	4	0.01312	1	0.006685	3	0.3429	1	0.0017	1
5	0.0610	3			14.298	5			0.013025	1	0.006613	3	0.3608	1	0.0024	1
6					14.0151	5			0.0102	1	0.00650	3	0.363	1		
7					13.885	1			0.010125	1	0.0056	3	0.3975	1		
8					13.91	5			0.0150	1	0.0067	3	0.340	1		
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
Average ¹	0.0709		0.0035		13.961		0.0548		0.0123		0.0067		0.369		0.0077	
SD ²	0.0048		0.0024		0.17		0.0057		0.0018		0.0002		0.026		0.0137	
u characterization ³	0.0027		-		0.075		-		0.00080		0.00009		0.011		-	
u homogeneity ⁴	0.0015		-		0.11		-		0.00020		0.00015		0.0081		-	
Certified value ⁵	0.071		-		13.96		-		0.012		0.0067		0.37		-	
Expanded uncertainty ⁶	0.007		-		0.37		-		0.002		0.0004		0.03		-	

Analysis	V	*	W	*
1	0.033320	1	0.00669	1
2	0.0311	1	0.00524	1
3	0.0325	1	0.00687	1
4	0.033	1	0.00407	1
5	0.0303	1	0.00560	1
6	0.0370	1	0.00565	1
7			0.00700	1
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
Average ¹	0.0325		0.0059	
SD ²	0.0017		0.0011	
u characterization ³	0.00087		0.00052	
u homogeneity ⁴	0.00038		0.00089	
Certified value ⁵	0.033		0.0059	
Expanded uncertainty ⁶	0.002		0.002	

* - analytical method used, ** - informative value

All values are based on recommendations of the ISO GUIDE 35: 2017(E) standards:

1. **Average** is calculated according to Algorithm A (Guide clause A.2.3.4: Robust statistics);
2. **Standard deviation** is calculated according to Algorithm A (Guide clause A.2.3.4: Robust statistics);
3. **Uncertainty of material characterization** is based on the data obtained from the analysis performer by Network of competent labs (Guide clause 9.5) and calculated according to Guide clause B.5.2;
4. **Uncertainty associated with homogeneity** of material is calculated in agreement with Guide clause 7.11 (Uncertainty evaluation from homogeneity studies);
5. **Certified value** is the average value rounded to one or two significant digits of expanded uncertainty;
6. **Expanded uncertainty** is an geometric average of u characterization and u homogeneity multiplied by coverage factor k = 2.

Certification Process: Both preparation of this Reference Material and certification process were prepared according to requirements PN-EN 17034 and ISO 33405:2024

Chemical Analysis: Chemical analyses were carried out metallic powder samples. Single values in the above table are the means obtained by individual laboratories. The following methods were used for analysis:

- 1 - inductive coupled plasma atomic emission spectrometry,
- 2 - flame atomic emission spectrometry,
- 3 - combustion and infra-red detection
- 4 - high temperature extraction and thermo-conductivity detection,
- 5 - gravimetry,
- 6 - titrimetry,
- 7 - photometry.

Participating Laboratories:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), DAKKs accreditation D-PL-11075-14-00, ISO 17025, (Germany)
- Dunafer Labor Nonprofit Kft., Dunaújváros, NAH accreditation NAH-1-1798/2021, ISO 17025, (Hungary)
- Lithea, Ltd., (Czech Republic)
- OnderzoeksCentrum voor de Aanwending van Staal, Zelzate, (Belgium),
- Sieć Badawcza Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny, Gliwice, PCA accreditation AB 554, ISO 17025, (Poland)
- Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, PCA accreditation AB 274, ISO 17025, (Poland)
- Laboratory Testing Inc., NADCAP accreditation 3296228778, ISO 17025 (USA)
- Vitkovice Testing Center, Ostrava, Testing Laboratory Nr 1036, CAI accreditation, ISO 17025, (Czech Republic)

Homogeneity: The homogeneity of this Reference Material was evaluated in accordance with guidelines of ISO GUIDE 35:2017(E). Optical emission spectrometry with plasma excitation method was used.

Traceability: This Reference Material was found traceable to the following CRMs: 2008A ČMI, AR 558LT# 716B, B2400, B2420, B2424, B2752, BAM No 231/1, BAM No 232-1, BCS 463/1, BCS 466/2, BCS 476, BS 254 pure chemicals, BS 316 D, BS 316 E, BS 316 F, BS 321D, BS 450, BS 316 C, ČSMU 3-1-19, Euro 042-1, Euro 187-1, Eurostandard 281-1, Euronorm 85-1, Euronorm 86-1, Euronorm 87-1, Euronorm 298-2, IARM 162D, IARM Fe316L, IMZ 1.12/4, IMZ 112A, MBH 125340, MBH 13X18004B, MBH 13X31726A, MBH C13X 125370, Normalprobre no. 177, pure chemicals.

Production of powder: This material was manufactured by Electro Optical Systems Finland Oy (Finland) using gas atomisation, lot number S602003, manufactured on 07 October 2020.

Available form: Powder

Intended use: This Reference Material is intended for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, flame atomic emission spectrometry, combustion with infrared detection, high-temperature extraction with thermal conductivity detection, gravimetry, titrimetry, and photometry. Note: The minimum sample portion recommended for analysis is 0.2 g, corresponding to the test portion used in the homogeneity study.

Validity of certification: The certification of IMZ 316LPDW is valid indefinitely within the uncertainty specified provided this Reference Material is stored in dry place and in environment free from chemical or other aggressive vapours. Periodic recertification is not required. The certification is nullified if this Reference Material is damaged, contaminated or otherwise modified.

Safety: This material is a fine metallic powder. Avoid inhalation, ingestion, and contact with skin or eyes. Use only in well-ventilated areas or under local exhaust ventilation. Wear appropriate personal protective equipment, including safety glasses, gloves, and a dust mask or respirator conforming to relevant standards. Keep away from sources of ignition and strong oxidising agents. Handle in accordance with good laboratory practice.

Storage: This Reference Material should be stored in dry place and in environment free from chemical or other aggressive vapours

Inquiries regarding this Reference Material should be directed to rm@git.lukasiewicz.gov.pl

Approved by

Director of the Institute

Prof. Dr. Hab. Eng. Adam Zieliński

Certificate issue date: 14 September 2025

Załącznik 2

Certyfikat wzorca składu chemicznego IMZ IN 718 PWD

CERTIFICATE OF ANALYSIS

IMZ IN 718 PWD

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL INCONEL ALLOY

Analysis listed as percent by weight [% m/m]

	Certified value	Expanded uncertainty		Certified value	Expanded uncertainty
Al	0.53	± 0.04	Si	0.048	± 0.011
C	0.045	± 0.003	Ti	1.04	± 0.07
Cr	19.09	± 0.63	Co	(0.012)	
Cu	0.010	± 0.006	H	(0.0007)	
Fe	17.21	± 0.88	N	(0.015)	
Mn	0.011	± 0.002	O	(0.02)	
Mo	3.12	± 0.16	V	(0.006)	
Nb	5.11	± 0.36	W	0.007	
Ni	53.85	± 0.86			
S	0.0025	± 0.0005			

Values in brackets are informative

expanded uncertainty bases on statistical evaluation of the contributions the interlaboratory certification analysis and the material homogeneity.

Certificate Number: IMZ IN 718 PWD-150825

Certificate revision history on page 4

Analysis	Al	*	C	*	Co**	*	Cr	*	Cu	*	Fe	*	H**	*	Mn	*
1	0.4981	1	0.04310	3	0.01356	1	19.06360	1	0.01005	1	17.15110	1	0.00052	4	0.01429	1
2	0.5700	1	0.04700	3	0.0060	1	19.100	1	0.015	1	17.1427	1	0.000900	2	0.0100	1
3	0.5257	1	0.04580	3	0.0102	1	19.1700	1	0.002	1	17.5400	1			0.0107	1
4	0.53600	1	0.043160	3	0.1030	1	19.2100	1	0.0094	1	17.120000	1			0.01030	1
5	0.51900	2	0.047000	3			18.9300	6	0.0136	1	17.2700	6			0.0080	2
6	0.5268	1	0.04410	3			19.0730	1			17.0300	1			0.0337	1
7			0.0470	3												
8																
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
Average ¹	0.526		0.0453		0.012		19.096		0.0101		17.170		0.0007		0.0111	
SD ²	0.013		0.013		-		0.084		0.0049		0.10		-		0.0023	
u characterization ³	0.0067		0.0067		-		0.043		0.0028		0.052		-		0.0012	
u homogeneity ⁴	0.0099		0.00057		-		0.16		0.00052		0.28		-		0.00027	
Certified value ⁵	0.53		0.045		-		19.1		0.010		17.2		-		0.011	
Expanded uncertainty ⁶	0.04		0.003		-		0.7		0.006		0.8		-		0.002	

Analysis	Mo	*	N**	*	Nb	*	Ni	*	O**	*	S	*	Si	*	Ti	*
1	3.06151	1	0.0170	4	5.0663	1	53.94210	1	0.013100	4	0.002230	3	0.05084	1	1.03926	1
2	3.20000	1	0.00270	4	5.409000	1	53.37000	1	0.0208	4	0.002400	3	0.060000	1	1.14000	1
3	3.1210	1	0.0147	4	5.109000	1	54.28000	1	0.0148	4	0.002700	3	0.0356	1	1.04700	1
4	3.085	1	0.0205	4	5.102	1	53.5100	7	0.022	4	0.001800	3	0.0504	1	1.00600	1
5	3.310	2			5.1278	1	54.1200	5			0.003600	3	0.042500	1	1.01680	1
6	3.09150	1					53.864300	5			0.002600					
7																
8																
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
Average ¹	3.119		0.015		5.111		53.847		0.02		0.0024		0.0478		1.039	
SD ²	0.050		-		0.031		0.35		-		0.0004		0.0092		0.032	
u characterization ³	0.025		-		0.017		0.18		-		0.00019		0.0052		0.018	
u homogeneity ⁴	0.052		-		0.12		0.25		-		0.00016		0.0026		0.026	
Certified value ⁵	3.12		-		5.11		53.9		-		0.0025		0.048		1.04	
Expanded uncertainty ⁶	0.16		-		0.36		0.9		-		0.0005		0.011		0.07	

Analysis	V**	*	W**	*
1	0,00241	1	0,00584	1
2	0,003400	1	0,02000	1
3	0,0048	1	0,001	1
4	0,0106	1		
5	0,0113	1		
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
Average ¹	0.006		0.007	
SD ²	-		-	
u characterization ³	-		-	
u homogeneity ⁴	-		-	
Certified value ⁵	-		-	
Expanded uncertainty ⁶	-		-	

* - analytical method used, ** - informative value

All values are based on recommendations of the ISO GUIDE 35: 2017(E) standard:

1. **Average** is calculated according to Algorithm A (Guide clause A.2.3.4: Robust statistics);
2. **Standard deviation** is calculated according to Algorithm A (Guide clause A.2.3.4: Robust statistics);
3. **Uncertainty of material characterization** is based on the data obtained from the analysis performer by Network of competent labs (Guide clause 9.5) and calculated according to Guide clause B.5.2;
4. **Uncertainty associated with homogeneity** of material is calculated in agreement with Guide clause 7.11 (Uncertainty evaluation from homogeneity studies);
5. **Certified value** is the average value rounded to one or two significant digits of expanded uncertainty;
6. **Expanded uncertainty** is an geometric average of u characterization and u homogeneity multiplied by coverage factor $k = 2$.

Certification Process: Both preparation of this Reference Material and certification process were prepared according to requirements PN-EN 17034 and ISO 33405:2024

Chemical Analysis: Chemical analyses were carried out metallic powder samples. Single values in the above table are the means obtained by individual laboratories. The following methods were used for analysis:

- 1 - inductive coupled plasma atomic emission spectrometry,
- 2 - flame atomic emission spectrometry,
- 3 - combustion and infra-red detection
- 4 - high temperature extraction and thermo-conductivity detection,
- 5 - gravimetry,
- 6 - titrimetry,
- 7 - photometry.

Participating Laboratories:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), DAKKs accreditation D-PL-11075-14-00, ISO 17025, (Germany)
- Dunafer Labor Nonprofit Kft., Dunaújváros, NAH accreditation NAH-1-1798/2021, ISO 17025, (Hungary)
- Lithea, Ltd. (Czech Republic)
- Onderzoekscentrum voor de Aanwending van Staal, Zelzate, (Belgium),
- Sieć Badawcza Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny, Gliwice, PCA accreditation AB 554, ISO 17025, (Poland)
- Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, PCA accreditation AB 274, ISO 17025, (Poland)
- Laboratory Testing Inc., NADCAP accreditation 3296228778, ISO 17025 (USA)
- Vitkovice Testing Center, Ostrava, Testing Laboratory Nr 1036, CAI accreditation, ISO 17025, (Czech Republic)

Homogeneity: The homogeneity of this Reference Material was evaluated in accordance with guidelines of ISO GUIDE 35:2017(E). Optical emission spectrometry with plasma excitation method was used.

Traceability: This Reference Material was found traceable to the following CRMs: B2400, B2420, B2424, B2752, BCS 463/1, BCS 466/2, BS 199B, BS 200A, BS 718C, BS 718D, BS H1C, BS H2C, BS H2E, BSH3C, Eltra 92400-3040, EN-ZRM 098-1, Euro 042-1, Euro 187-1, IARM 56B, IARM 65G, IARM 65H, Leco 501-505, LGC 718, MBH C24X, MBH C28X 62520, MBH C28X 71820, MBH C28X 71860, NBS 168.

Production of powder: This material was manufactured by Electro Optical Systems Finland Oy (Finland) using gas atomisation, lot number K041901, manufactured on 15 October 2020.

Available form: Powder

Intended use: This Reference Material is intended for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, flame atomic emission spectrometry, combustion with infrared detection, high-temperature extraction with thermal conductivity detection, gravimetry, titrimetry, and photometry.

Note: The minimum sample portion recommended for analysis is 0.5 g, corresponding to the test portion used in the homogeneity study.

Validity of certification: The certification of IMZ IN 718 PWD is valid indefinitely within the uncertainty specified provided this Reference Material is stored in dry place and in environment free from chemical or other aggressive vapours. Periodic recertification is not required. The certification is nullified if this Reference Material is damaged, contaminated or otherwise modified.

Safety: This material is a fine metallic powder. Avoid inhalation, ingestion, and contact with skin or eyes. Use only in well-ventilated areas or under local exhaust ventilation. Wear appropriate personal protective equipment, including safety glasses, gloves, and a dust mask or respirator conforming to relevant standards. Keep away from sources of ignition and strong oxidising agents. Handle in accordance with good laboratory practice.

Storage: This Reference Material should be stored in dry place and in environment free from chemical or other aggressive vapours

Inquiries regarding this Reference Material should be directed to rm@git.lukasiewicz.gov.pl

Approved by

Director of the Institute

Prof. Dr. Hab. Eng. Adam Zieliński

Certificate issue date: 15 September 2025