



УДК 669.715

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-10-10

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В СОЧЕТАНИИ С
МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКОЙ**

Т.Н. Загвоздкина

Ф.Н. Карачевцев

кандидат химических наук

Р.М. Дворецков

М.С. Якимова

Декабрь 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 669.715

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-10-10

Т.Н. Загвоздкина¹, Ф.Н. Карачевцев¹, Р.М. Дворецков¹, М.С. Якимова¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В СОЧЕТАНИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКОЙ

В алюминиевых сплавах кремний присутствует в широких диапазонах концентраций – от сотых долей процента в термически упрочняемых сплавах до десятков процентов в литейных сплавах. Существующие методики определения кремния в алюминиевых сплавах имеют высокую погрешность. Для решения этой задачи была разработана и аттестована методика измерения массовой доли кремния в сплавах на алюминиевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с микроволновой пробоподготовкой. Подобраны составы смесей для растворения и параметры микроволнового разложения. Граница относительной погрешности измерения массовой доли кремния от 0,001 до 18% не превышает 5% ($\pm\delta$, при $P=0,95$).

Ключевые слова: *кремний, микроволновая пробоподготовка, алюминиевые сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, методика измерений.*

T.N. Zagvozdikina, F.N. Karachevtsev, R.M. Dvoretzskov, M.S. Yakimova

DETERMINATION OF SILICON CONTENT IN ALUMINIUM ALLOYS BY ICP-AES METHOD IN COMBINATION WITH MICROWAVE PRE-TREATMENT

Silicon is present in aluminum alloys in a wide range of concentrations – from a few hundredths of a percent in heat treatable alloys up to dozens of percent in casting alloys. Existing techniques for determination of silicon content in aluminum alloys are of low accuracy. To solve this problem, a method of silicon mass fraction measurement in aluminum-based alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES) in combination with microwave preparation of samples has been developed and certified. Mixture compositions for dissolving and microwave-induced de-

composition parameters were selected. Limits of relative measurement error for Si mass fraction from 0,001 to 18% do not exceed 5% ($\pm\delta$, at $P=0,95$).

Keywords: *silicon, microwave pre-treatment, aluminum alloys, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma, measurement procedure.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В авиационном машиностроении широко применяются алюминиевые сплавы, которые обладают высокой коррозионной стойкостью и прочностью, а также пониженной плотностью. В термически упрочняемых алюминиевых сплавах существенное повышение пластичности и вязкости разрушения достигается снижением содержания железа (до 0,12–0,15%) и кремния (до 0,1% – в сплавах повышенной чистоты и до сотых долей процента – в особоочищенных сплавах). В алюминиевых литейных сплавах кремний содержится в широком диапазоне концентраций – от 1,5 до 11%. В настоящее время алюминиевые сплавы широко применяются в современных композиционных материалах на основе алюминия, а также являются перспективными материалами для развития авиационного материаловедения [1–10].

Таким образом, определение содержания кремния в алюминиевых сплавах в широком диапазоне концентраций является задачей актуальной.

В ГОСТ 11739.7 регламентирована процедура определения содержания кремния в алюминиевых сплавах фотометрическим, гравиметрическим и атомно-абсорбционным методами анализа (от 0,001 до 25%), однако погрешность данных методик превышает 10% (отн.). Для спектрального оптико-эмиссионного метода необходимо наличие стандартных образцов, аттестованные значения которых оценивают по измерениям, выполненным основанными на разложении пробы методами [11].

Наиболее часто в современных лабораториях металлургических предприятий применяют метод АЭС-ИСП, с помощью которого можно определять содержание кремния в широком диапазоне массовых долей (от 10^{-4} до 50%) с высокой точностью [12]. Использование микроволновых систем разложения существенно уменьшает продолжительность растворения пробы, позволяет сократить количество используемых реагентов, вредных выбросов в атмосферу, а также уменьшить вероятность потери вещества в

результате разбрызгивания при кипении растворов, а также при образовании летучих соединений [13].

Работа посвящена разработке методики измерения алюминиевых сплавов для определения содержания кремния в диапазоне массовых долей от 0,001 до 18% методом АЭС-ИСП.

Материалы и методы

Растворение образцов алюминиевых сплавов проводили в системе микроволнового разложения Milestone ETHOS 1 в сосудах PRO 24 объемом 75 см³ с аварийным сбросом давления (чтобы исключить потери кремния).

Определение содержания кремния методом АЭС-ИСП выполняли на спектрометре Varian 730 ES с аксиальным обзором плазмы на наиболее свободной от спектральных наложений линии 184,685 нм (линия внутреннего стандарта In 230,606 нм). В исследовании использованы стандартные параметры работы спектрометра: мощность плазмы 1,2 кВт; поток аргона через распылитель 0,75 л/мин; плазмообразующий поток 15 л/мин; дополнительный (*auxiliary*) поток 1,5 л/мин; продолжительность отмывки 20 с; задержка на стабилизацию 20 с; продолжительность измерения 5 с; количество измерений 5; рабочий газ – аргон высокой чистоты (99,998%). Система ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка QuartzTorch for Varian Axial; стеклянная распылительная камера TwisterSpray Chamber; стеклянный концентрический распылитель SeaSpray Nebulizer 2 mL/min. Для определения кремния в растворах фтороводородной кислоты использовался пластиковый распылитель PolyCon Nebulizer и фторопластовая распылительная камера Tracey TFE.

Результаты

Определение содержания кремния проводили также на спектрометре OPTIMA 8300 как с радиальным, так и с аксиальным обзором плазмы – благодаря лучшему, чем у Varian 730 спектральному разрешению, на наиболее интенсивной линии 251,611 нм (линия внутреннего стандарта In 230,606 нм). Параметры работы спектрометра: мощность плазмы 1,5 кВт; поток аргона через распылитель 0,55 л/мин; плазмообразующий поток 10 л/мин; дополнительный (*auxiliary*) поток 1,5 л/мин; задержка на стабилизацию 40 с; продолжительность измерения 5 с; количество измерений 5; рабочий газ – аргон высокой чистоты (99,998%). Система ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка Quartz Torch с корундовым инжектором; стеклянная распылительная

камера CyclonicSpray Chamber; стеклянный концентрический распылитель MEINHARD Nebulizer. Для определения кремния в растворах фтороводородной кислоты использовался поперечно-поточный распылитель (сапфир/рубин) с пластиковой камерой Скотта.

С целью уменьшения матричных влияний при построении градуировочных зависимостей выбран метод стандартных добавок. При этом использовали образец (ГСО 8212–2002) состава ионов кремния (силикат натрия) в 0,1 М растворе NaOH, а также стандартный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ производства фирмы High-Purity Standards (США).

Для растворения проб применяли смесь минеральных кислот, в которых хорошо растворяются отдельные элементы, входящие в состав сплава: в разбавленной азотной кислоте растворяются Al, Co, Ni; в соляной кислоте растворяются Cr и Mn [14]. Все кислоты очищали перегонкой.

Первоначально для растворения алюминиевых сплавов выбрана смесь кислот следующего состава: вода (5 см^3)+HCl (5 см^3)+HNO₃ (1 см^3).

Однако было установлено, что из концентрированных растворов в присутствии азотной и соляной кислоты кремний выпадает в виде метакремниевой кислоты. Поэтому решено изменить смесь кислот и применять смесь следующего состава: вода (20 см^3)+HCl (2 см^3)+HNO₃ ($0,5 \text{ см}^3$).

Для установления правильности приемов пробоподготовки проведено растворение стандартных образцов алюминиевых сплавов с различным содержанием кремния. Растворение 0,2 г навесок сплавов проводили в одну стадию по режиму: нагрев до 160°C за 10 мин, выдержка при 160°C в течение 20 мин. После охлаждения до 30°C содержимое сосудов переносили в полипропиленовые колбы вместимостью 100 мл (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения содержания кремния в СО состава сплавов ($n=3, P=0,95$)

Стандартный образец	Содержание кремния, % (по массе)	Аттестованное значение
Hydro 2411-2	$0,186 \pm 0,004$	$0,189 \pm 0,003$
269	$0,028 \pm 0,002$	$0,029 \pm 0,002$
416/04	$10,51 \pm 0,27$	$13,43 \pm 0,25$
55x G04H3	$4,98 \pm 0,05$	$5,56 \pm 0,05$
51x G00H3	$0,712 \pm 0,007$	$0,895 \pm 0,009$

Таким образом, можно сделать вывод, что выбранный способ растворения хорошо подходит для определения содержания кремния в сплавах с концентрацией данного элемента до 0,2%, но не позволяет правильно определять более высокое содержание этого элемента.

Для растворения сплавов, содержащих $>0,2\%$ кремния, в смесь кислот решено добавить плавиковую кислоту. Выбрана следующая смесь: вода (5 см^3)+HCl (5 см^3)+HNO₃ (1 см^3)+HF (1 см^3) – для удержания кремния в растворе. Чтобы избежать вымывания кремния фтористоводородной кислотой из кварцевой, стеклянной посуды, узлов средства измерений использовали инертные распылительные системы.

Таблица 2

Результаты определения содержания кремния в СО состава сплавов ($n=3, P=0,95$) с применением пластиковой распылительной камеры и распылителя

Стандартный образец	Содержание кремния, % (по массе)	Аттестованное значение
416/04	$13,41 \pm 0,27$	$13,43 \pm 0,25$
55x G04H3	$5,51 \pm 0,05$	$5,56 \pm 0,05$
51x G00H3	$0,892 \pm 0,007$	$0,895 \pm 0,009$

По результатам определения содержания кремния с применением пластиковой системы распыления видно, что выбранный метод позволяет наиболее точно определять содержание Si в СО, при этом имеет место большой разброс результатов измерений в условиях воспроизводимости, что приводит к большей (по сравнению с кварцевой системой распыления) погрешности (табл. 2).

На основании проведенных исследований разработана и аттестована во ФГУП «ВНИИОФИ» методика измерений, метрологические характеристики которой приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели точности методики измерения содержания кремния (границы относительной погрешности и предел повторяемости)

Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Показатель точности – границы относительной погрешности $\pm \delta$, % (при $P=0,95$)
От 0,001 до 0,1 (вкл.)	5
Св. 0,01 до 0,2 (вкл.)	3
Св. 0,2 до 18 (вкл.)	4

Обсуждение и заключения

Оптимальным способом пробоподготовки является растворение в закрытых сосудах в системе микроволнового разложения проб.

На основании проведенных экспериментов выбраны условия микроволновой пробоподготовки алюминиевых сплавов и определения содержания кремния методом АЭС-ИСП:

– при определении содержания кремния от 0,001 до 0,2% – масса навески 0,1 г; смесь для растворения: бидистиллированная вода (20 мл)+HCl (2 мл)+HNO₃ (0,5 мл);

– при определении содержания кремния от 0,2 до 0,5% – масса навески 0,5 г; смесь для растворения: бидистиллированная вода (5 мл)+HCl (5 мл)+HNO₃ (1 мл)+HF (1 мл);

– при определении содержания кремния от 0,5 до 18% – масса навески 0,2 г; смесь для растворения: бидистиллированная вода (5 мл)+HCl (5 мл)+HNO₃ (1 мл)+HF (1 мл);

– условия растворения: температура 160°C, давление 0,15 МПа, продолжительность 20 мин.

Методика измерений разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Граница относительной погрешности определения массовой доли кремния от 0,001 до 5% не превышает 5% ($\pm\delta$, при $P=0,95$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Новый класс слоистых алюмоплексостеклопластиков на основе алюминийлитиевого сплава 1441 с пониженной плотностью //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. №SP2. С. 174–183.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
4. Клочков Г.Г., Грушко О.Е., Попов В.И. и др. Структура, технологические свойства и свариваемость листов из сплава В-1341 системы Al–Mg–Si //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 3–8.
5. Клочкова Ю.Ю., Грушко О.Е., Ланцова Л.П. и др. Освоение в промышленном производстве полуфабрикатов из перспективного алюминийлитиевого сплава В-1469 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 8–12.
6. Рябов Д.К., Колобнев Н.И., Самохвалов С.В., Махсидов В.В. Влияние предварительного естественного старения на свойства сплава 1913 в искусственно состаренном состоянии //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 8–11.
7. Махсидов В.В., Колобнев Н.И., Каримова С.А., Сбитнева С.В. Взаимосвязь структуры и коррозионной стойкости в сплаве 1370 системы Al–Mg–Si–Cu–Zn //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 8–13.
8. Матейко И.В., Шевченко М.А., Котова Н.В., Судацова В.С. Термодинамические свойства сплавов системы Al–Si //Журнал физической химии. 2011. Т. 85. №2. С. 212–218.

9. Прохоров А.Ю., Белов Н.А., Алабин А.Н. Особенности технологии плавки и литья слитков проводниковых алюминиево-циркониевых сплавов в промышленных условиях //Литейщик России. 2010. №4. С. 30–34.
10. Бродова И.Г., Чикова О.А., Витюшин М.А. и др. Особенности структуры диффузионных слоев, образующихся при растекании расплавов Al–Si по стали Ст3 //Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 109. №6. С. 665–670.
11. ГОСТ 11739.7–99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения кремния.
12. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии //Аналитика и контроль. 2007. №2–3. Т. 11. С. 131–181.
13. Тормышева Е.А., Смирнова Е.В., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка наплавочных материалов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. №10. С. 10–13.
14. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. 2000. 480 с.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Antipov V.V., Senatorova O.G. Novyj klass sloistyh aljumostrukturnykh plastikov na osnove aljuminijlitievogo splava 1441 s ponizhennoj plotnost'ju [A new class of layered aluminum-fiberglass based aluminum-lithium 1441 alloy with low density] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. 2011. №SP2. С. 174–183.
2. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
3. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye jelementy – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare earth elements - materials of current and future high-tech] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
4. Klochkov G.G., Grushko O.E., Popov V.I. i dr. Struktura, tehnologicheskie svojstva i sva-rivaemost' listov iz splava V-1341 sistemy Al–Mg–Si [Structure, processing properties and

- weldability of the alloy sheets B 1341 system Al-Mg-Si] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №1. S. 3–8.
5. Klochkova Ju.Ju., Grushko O.E., Lancova L.P. i dr. Osvoenie v promyshlennom proizvodstve polufabrikatov iz perspektivnogo aluminijlitievogo splava V-1469 [The development of industrial production of semi-finished prospective aluminum-lithium alloy B-1469] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №1. S. 8–12.
 6. Rjabov D.K., Kolobnev N.I., Samohvalov S.V., Mahsidov V.V. Vlijanie predvaritel'nogo estestvennogo starenija na svojstva splava 1913 v iskusstvenno sostarennom sostojanii [Effect of prior natural aging on the properties of the alloy 1913 in the artificially aged condition] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №2. S. 8–11.
 7. Mahsidov V.V., Kolobnev N.I., Karimova S.A., Sbitneva S.V. Vzaimosvjaz' struktury i korrozionnoj stojkosti v splave 1370 sistemy Al–Mg–Si–Cu–Zn [Interconnection structure and corrosion resistance of the alloy system 1370 Al-Mg-Si-Cu-Zn] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 8–13.
 8. Matejko I.V., Shevchenko M.A., Kotova N.V., Sudavcova V.S. Termodinamicheskie svojstva splavov sistemy Al–Si [Thermodynamic properties of alloys of the Al-Si] //Zhurnal fizicheskoj himii. 2011. T. 85. №2. S. 212–218.
 9. Prohorov A.Ju., Belov N.A., Alabin A.N. Osobennosti tehnologii plavki i lit'ja slitkov provodnikovyh aljuminievo-cirkonievyh splavov v promyshlennyh uslovijah [Technology features melting and casting ingots conductor aluminum-zirconium alloys in an industrial environment] //Litejshhik Rossii. 2010. №4. S. 30–34.
 10. Brodova I.G., Chikova O.A., Vitjushin M.A. i dr. Osobennosti struktury diffuzionnyh sloev, obrazujushhihsja pri rastekanii rasplavov Al–Si po stali St3 [Features of the structure of the diffusion layers formed in the melt flow for Al-Si steel St3] //Fizika metallov i metallovedenie. 2010. T. 109. №6. S. 665–670.
 11. GOST 11739.7–99. Splavy aljuminievye litejnye i deformiruemye. Metody opredelenija kremnija [Aluminum casting alloys and wrought. Methods for determination of silicon].
 12. Pupyshev A.A., Danilova D.A. Ispol'zovanie atomno-jemissionnoj spektrometrii s induktivno-svjazannoj plazmoj dlja analiza materialov i produktov chernoj metallurgii [Using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for analysis of materials and products of ferrous metallurgy] //Analitika i kontrol'. 2007. №2–3. T. 11. S. 131–181.
 13. Tormysheva E.A., Smirnova E.V., Ermolaeva T.N. Mikrovolnovaja probopodgotovka naplavochnyh materialov dlja analiza metodom atomno-jemissionnoj spektroskopii s induktivno-svjazannoj plazmoj [Microwave Sample Preparation surfacing materials for anal-

ysis by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2010. T. 76. №10. S. 10–13.

14. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Himicheskie svojstva neorganicheskikh veshhestv [The chemical properties of inorganic substances]. M.: Himija. 2000. 480 s.