

УДК 669.018.28:669.721.5

В.И. Титов<sup>1</sup>, Р.М. Дворецков<sup>1</sup>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ КАК ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА В ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Mg–Al–Zn–Mn СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДАМИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-10-10

*Показано, что при спектрофотометрическом определении кальция основные легирующие элементы (Al, Zn, Mn), присутствующие в литейных магниевых сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn, не оказывают влияния на величину оптической плотности при определении содержания в сплаве кальция. Для получения воспроизводимых результатов эксперимента необходимо проводить в кварцевой посуде.*

*Определение кальция в магниевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой позволяет определять одновременно и другие легирующие элементы, содержащиеся в сплаве. При этом установлено, что они не оказывают негативного влияния на количественное определение кальция. Для исследуемого диапазона концентраций кальция выбраны наиболее чувствительные и наименее подверженные интерференции аналитические линии Ca.*

*Для контроля правильности и достоверности полученных результатов анализа по определению содержания кальция в магниевых сплавах использовали модельные растворы. Установлено, что содержание элементов находится в пределах допустимых погрешностей.*

*Разработаны методики фотометрического и атомно-эмиссионного определения кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** магниевые сплавы системы Mg–Al–Zn–Mn, кальций, спектрофотометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

*The result of this work it is shown that the photometric determination of calcium main alloying elements (Al, Zn, Mn), present in the casting of magnesium alloys of the Mg–Al–Zn–Mn, no effect on the magnitude of optical density for determining the content of calcium in the alloy. To obtain reproducible results, the experiment should be carried out in a quartz dish.*

*Determination of calcium in magnesium alloys by atomic-emission spectrometry with inductively coupled plasma and simultaneously allows to define other alloying elements comprising the alloy. It was found that they do not adversely affect the quantitative determination of calcium. For the studied calcium concentration range selected the most sensitive and the least susceptible to interference of analytic line Ca.*

*To control the correctness and reliability of the determination by analyzing the results of calcium magnesium alloys used in model solutions. The content items are within tolerances.*

*Procedures for photometric and atomic-emission determination of calcium in casting magnesium alloys of the Mg–Al–Zn–Mn.*

*The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 2.1. «Fundamental Oriented Research» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** magnesium alloys of Mg–Al–Zn–Mn, calcium, spectrophotometry, atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma.

<sup>1</sup>Федеральное 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 конце 30-х годов прошлого столетия наступил новый этап в развитии авиационно-космической техники. В эти годы появляются первые разработки реактивных двигателей, создаются новые наукоемкие инновационные технологии и материалы, способные работать при более жестких условиях эксплуатации. В современных условиях конструкторские и технологические разработки направлены на создание принципиально новых материалов для авиационной техники, которые должны быть супержаропрочными, что необходимо для повышения ресурса двигателей в новых условиях их эксплуатации, и сверхлегкими для повышения весовой эффективности конструкций [1–5]. Последнее требование к конструкциям летательных аппаратов реализуется с использованием в изделиях авиационной техники магниевых сплавов [6–8].

Магниевые сплавы в настоящее время вызывают у конструкторов авиационной и космической техники особый интерес. За последнее время производство первичного магния в мире практически удвоилось и достигло 550–600 тыс. тонн в год.

Магний – серебристо-белый очень легкий металл, почти в 5 раз легче меди, в 4,5 раза легче железа; даже алюминий в 1,5 раза тяжелее магния.

Химические свойства магния довольно своеобразны – он образует химические соединения с кислородом и хлором, не боится едких щелочей, соды, керосина, бензина и минеральных масел. В то же время он довольно быстро растворяется в морской и минеральной воде. Почти не реагирует с холодной пресной водой, но энергично вытесняет водород из горящей.

Земная кора богата магнием – в ней содержится >2,1% этого элемента. Лишь шесть элементов периодической системы встречаются на Земле чаще магния. Он входит в состав почти двухсот минералов, но получают его в основном из трех – магнезита, доломита и карналлита.

В России богатые месторождения магнезита расположены на Среднем Урале (Саткинское) и в Оренбургской области (Халиловское). Доломит – самый распространенный из магнийсодержащих минералов – встречается на Донбассе, в Московской и Ленинградской областях и многих других местах. В районе города Соликамска разрабатывается крупнейшее в мире месторождение карналлита.

Магний чрезвычайно легкий, и это свойство могло бы сделать его прекрасным конструкционным материалом, но чистый магний мягок и непрочен, поэтому конструкторы используют его в виде сплавов с другими металлами. Особенно широко применяются сплавы магния с алюминием, цинком и марганцем. Каждый из компонентов вносит свой вклад в свойства сплава: алюминий и цинк увеличивают прочность сплава, марганец повышает его антикоррозионную стойкость. Магний придает сплаву легкость – детали из магниевых сплавов на 20–30% легче алюминиевых и на 50–75% – чугуновых и стальных. Есть немало элементов, которые улучшают магниевые сплавы, повышают их жаростойкость и пластичность, делают устойчивее к окислению – это литий, кальций, бериллий, церий, кадмий, титан и другие.

Магниевые сплавы являются не только самыми легкими конструкционными материалами, но и остаются единственным конкурентом конструкционных пластмасс и алюминиевых среднепрочных сплавов по весовым характеристикам, имея перед ними существенные преимущества:

– высокие удельные прочность и жесткость, хорошие длительная прочность и выносливость;

– стабильность механических свойств и размеров при длительном хранении благодаря отсутствию способности естественно стариться;

– возможность эксплуатации в широком диапазоне рабочих температур – от криогенных ( $-70^{\circ}\text{C}$ – $-196^{\circ}\text{C}$ ) до высоких (кратковременно – до  $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ , длительно – до  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ );

– высокая демпфирующая способность, хорошее тепловое и противозвучное экранирование и др.

Литейные магниевые сплавы в настоящее время применяются для широкой номенклатуры фасонного литья деталей, работающих при температурах от  $-60$  до  $+350^{\circ}\text{C}$  в изделиях авиакосмической, транспортной, военной, газовой и нефтеперекачивающей техники – в конструкциях газотурбинных двигателей, приборных панелей и рам, различного класса отсеков, колесного литья и др.

Применение литейных магниевых сплавов взамен алюминиевых целесообразно в тех случаях, когда требуется высокая удельная прочность, демпфирующая способность, совокупность ресурсных характеристик при малой плотности ( $1800\text{--}1900\text{ кг/м}^3$ ), что позволяет обеспечить снижение массы изделия, трудоемкость изготовления – на  $20\text{--}25\%$ .

Стратегическим направлением в области разработки сплавов на основе магния остается повышение их весовой эффективности и улучшение технологичности наряду с повышением коррозионной стойкости.

К традиционным легирующим элементам для магниевых сплавов относятся алюминий, цинк и марганец. Одним из элементов, улучшающих свойства магниевых сплавов, является также кальций.

Из научно-технических литературных источников известно, что добавки в литейные магниевые сплавы кальция способствуют [9–14]:

– повышению их стойкости к окислению благодаря образованию плотной защитной оксидной пленки и оказанию влияния на способность сплава к термической обработке;

– увеличению твердости и сопротивлению ползучести в связи с образованием интерметаллических соединений  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  с высокой температурой плавления; кроме того, цинк и кальций с магнием могут образовывать стабильное интерметаллическое соединение  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ , которое может способствовать упрочнению сплавов системы  $\text{Mg}\text{--Al}\text{--Zn}$  в процессе термообработки;

– уменьшению пористости отливок из сплавов системы  $\text{Mg}\text{--Al}\text{--Zn}\text{--Mn}$ ;

– измельчению структуры и повышению тепловой устойчивости сплава, вызванной упрочнением твердого раствора кальция в магниевой матрице и эффектом упрочнения термически стабильных частиц фазы  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , которые образуют взаимосвязанный каркас.

В соответствии с вышеизложенным можно сделать вывод, что кальций оказывает положительное влияние на магниевые сплавы.

Проведен анализ поведения кальция в магниевом расплаве при длительной выдержке в печи. Для выявления особенностей поведения кальция в расплаве в процессе плавки приготовлен сплав магния с  $2\%$  (по массе) кальция.

Из полученных результатов видно, что количество зерен в структуре быстро уменьшается по мере выдержки металла в печи. При выдержке более  $80$  мин количество зерен в сплаве почти не отличается от такового в чистом магнии (рис. 1).

Показано, что добавки  $\text{Ca}$  ( $0,1\text{--}0,4\%$  (по массе)) измельчают структуру сплава в литом состоянии; дальнейшее увеличение содержания количества  $\text{Ca}$  не ведет к значительному измельчению структуры (рис. 2).

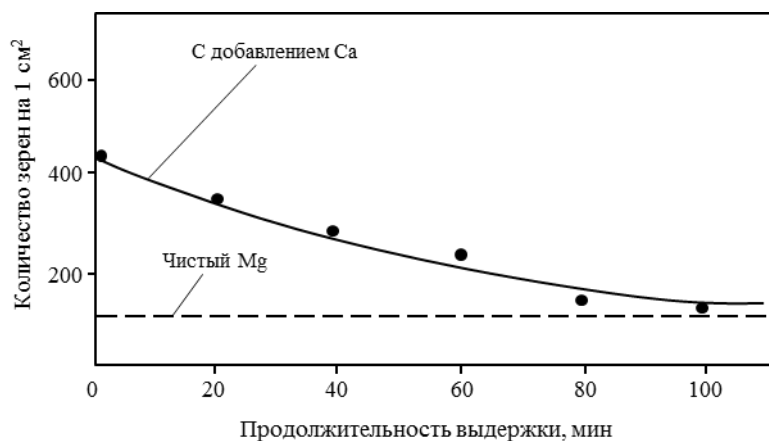


Рис. 1. Зависимость размера зерна в магнии от добавления кальция и продолжительности выдержки металла в печи

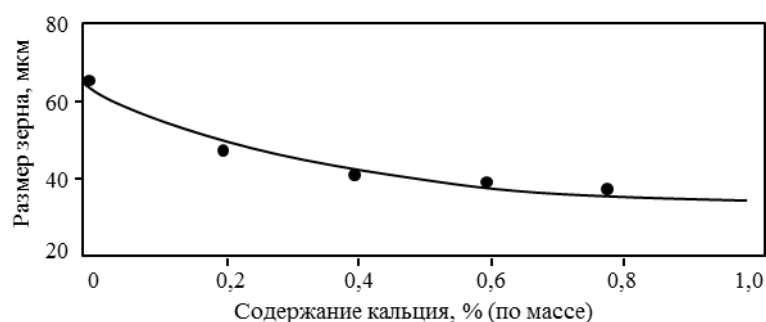


Рис. 2. Зависимость размера зерна от содержания кальция в сплаве (литье в кокиль)

На рис. 3 представлены данные об изменении скорости коррозии. Присутствие в магниевом сплаве добавки кальция снижает скорость коррозии образца, отлитого в кокиль, более чем в 15 раз. Термическая обработка образца, не содержащего кальций, также несколько уменьшает скорость коррозии, однако в количественном выражении это снижение незначительно.

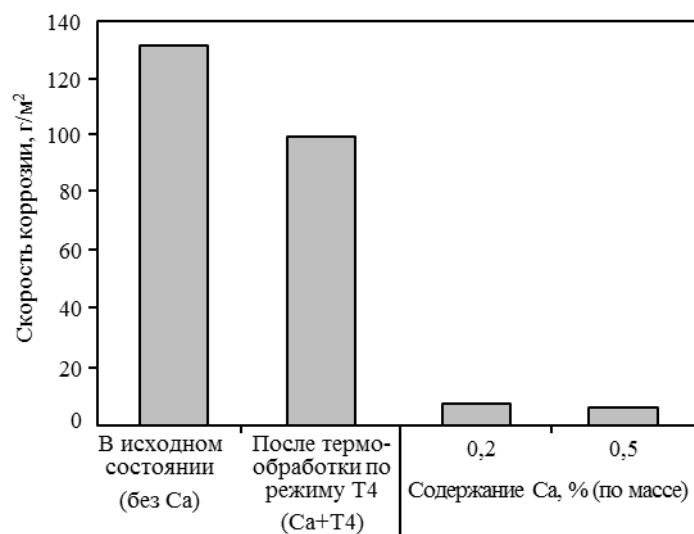


Рис. 3. Изменение скорости коррозии в зависимости от состава и состояния образцов, отлитых в кокиль. Режим термообработки T4: закалка при 410–420°C, выдержка 4–12 ч, охлаждение в горячей воде

При проведении плавки под флюсами наблюдаются хорошие рафинирующие и защитные свойства сплава. Флюс содержит в своем составе  $MgCl_2$ , что снижает потери кальция при выплавке магниевых сплавов. Плавку проводили в лабораторной печи сопротивления СШОЛ. На дно стального тигля загружали сплав МЛ5 с флюсом ФЛ10. Количество флюса составляет 0,5–1,0% от массы шихты. Состав флюса приведен в табл. 1.

Таблица 1

**Состав флюса марки ФЛ10, разработанного во ФГУП «ВИАМ»**

Содержание соединения, % (по массе)					
$MgCl_2$	KCl	$BaCl_2$	$CaF_2$	$MgF_2$	$B_2O_3$
20–35	16–29	8–12	14–23	14–23	0,5–0,8

Предприятия авиационной промышленности требуют жесткого контроля качества материалов авиационно-космического назначения, что ставит перед химико-аналитическими лабораториями отрасли задачу надежного и достоверного определения содержания легирующих, микролегирующих и примесных элементов, в том числе кальция в сплавах на основе магния. Однако нормативные документы и методики определения массовой доли Ca, разработанные в конце прошлого столетия и имеющие статус действующих, потеряли свою актуальность и требуют серьезной доработки и разработки новых методик с использованием современного химико-аналитического оборудования, при этом необходимые современные методики в широком доступе отсутствуют.

Так, ГОСТ 3240.7–76 «Сплавы магниевые. Метод определения кальция» устанавливает пламенно-фотометрический метод определения кальция при массовой доле кальция только от 0,01 до 0,2% (по массе).

В ГОСТ 7728–79 «Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа» прописан фотографический метод спектрального анализа для определения кальция в диапазоне от 0,01 до 5% (по массе). Метод основан на возбуждении спектра дуговым или искровым разрядом с последующей регистрацией сигнала (результатов анализа) на фотопластинке с помощью спектрографа с кварцевой оптикой средней дисперсии типа ИСП-30 или типа ДФС-13. Однако подобное оборудование уже давно снято с производства.

В данной работе представлены результаты исследований по определению кальция как легирующего элемента в литейных магниевых сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn спектрофотометрическим и атомно-эмиссионным методами.

**Материалы и методы**

Для проведения исследований и разработки методик анализа на содержание кальция применяются следующие материалы:

- стандартный раствор кальция;
- едкий натр (10%-ный водный раствор);
- комплексон III (0,02 н. водный раствор);
- арсеназо I (0,05%-ный водный раствор);
- соляная кислота (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>);
- перекись водорода (30%-ный водный раствор);
- аргон высокой чистоты (99,998%);
- модельные растворы Ca общей концентрацией 2 г/л.

При проведении исследований использовали спектрофотометр ПЭ-5400В и атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 730 ES.

## Результаты

### Выполнение анализа

Для фотометрического определения содержания кальция в сплаве навеску 0,1–0,25 г растворяли в минимальном количестве соляной кислоты и переносили раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли 10 мл 0,02 н. раствора комплексона III и осаждали магний 10%-ным раствором едкого натра. Раствор перемешивали и давали осадку отстояться, затем раствор отфильтровывали. Аликвотную часть раствора 10–25 мл переносили в кварцевую чашку, подкисляли соляной кислотой до кислой реакции (по бумаге конго) и вводили 2 мл соляной кислоты в избытке. Далее прибавляли 2 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода и выпаривали досуха для разрушения комплексона III. Процесс выпаривания повторяли три раза, продолжительность процедуры выпаривания ~ (10–15) мин.

Сухой остаток растворяли при нагревании в 5 мл воды, раствор охлаждали и переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляли 5 мл 0,05%-ного водного раствора арсеназо I и 5–6 капель 10%-ного раствора едкого натра. Раствор при этом окрашивался в фиолетовый цвет, доводили до метки 0,1 н. раствором едкого натра и перемешивали. Через 15 мин измеряли оптическую плотность раствора на спектрометре. Содержание кальция определяли по градуировочному графику.

В последние годы широкое распространение получили инструментальные методы, использующие в качестве источника возбуждения индуктивно-связанную плазму (ICP) (рис. 4). К таким методам относится, в частности, атомно-эмиссионная спектроскопия (ICP-OES) [15–18]. Метод основан на измерении интенсивности линий эмиссии определяемых элементов.

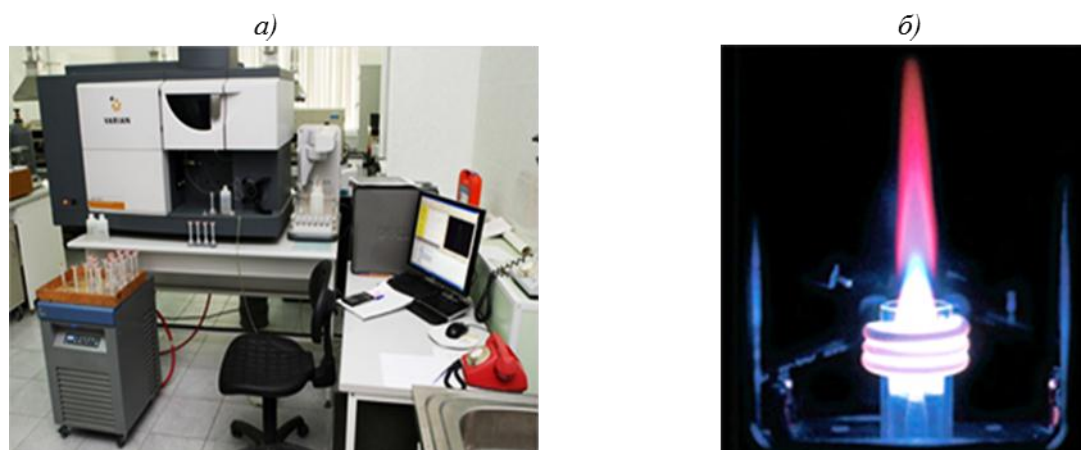


Рис. 4. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 730 ES (а) и вид индуктивно-связанной плазмы (б)

В данной работе проведены исследования по определению кальция в авиационных сплавах на основе магния с помощью метода ICP-OES. Для контроля правильности результатов использовали модельные растворы [19], приготовленные из моноэлементных стандартных растворов химических элементов, входящих в состав сплава.

Определение содержания кальция в магниевых сплавах (0,001–1% (по массе)) выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с аксиальным обзором плазмы Varian 730 ES. Рабочий газ – аргон высокой чистоты (объемная доля Ar – не менее 99,998%). При анализе использовали следующие параметры работы спектрометра: количество реплик (измерений) 10, продолжительность чтения реплики 2 с, продолжительность интегрирования 0,01 с. Для построения градуировочных графиков использовали метод стандартных добавок.

Выбраны наиболее чувствительные и наименее подверженные спектральным наложениям аналитические линии Ca в исследуемом диапазоне концентраций. В данном исследовании использовали модельные растворы с общей концентрацией 2 г/л (2000 ppm), приготовленные из моноэлементных стандартных растворов элементов, имеющих переменное содержание Ca (от 0,001 до 1% (по массе)) и постоянное содержание легирующих элементов, % (по массе): 10,0 Al; 1,0 Zn; 1,0 Mn; 0,5 Si, а также ~90 матрицы на основе Mg.

В табл. 2 представлены результаты измерений содержания Ca на спектрометре Varian 730 ES в модельных растворах (при количестве измерений 10 и вероятности определения 0,95).

Таблица 2

**Результаты измерения содержания кальция в модельных растворах**

Содержание Ca в модельном растворе, % (по массе)	Определяемый параметр	Полученное содержание Ca, % (по массе), с использованием наиболее интенсивных аналитических линий, нм				
		396,847	393,366	422,673	317,933	445,478
1,0	Среднее значение	1,10	0,99	0,97	1,00	0,99
	Доверительный интервал ( $\pm$ )	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,1	Среднее значение	0,110	0,099	0,096	0,099	0,098
	Доверительный интервал ( $\pm$ )	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
0,01	Среднее значение	0,0112	0,0100	0,0094	0,0099	0,0102
	Доверительный интервал ( $\pm$ )	0,00003	0,00004	0,0002	0,0002	0,0002
0,001	Среднее значение	–	–	–	–	0,00107
	Доверительный интервал ( $\pm$ )	–	–	–	–	0,0004

Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что при выбранных условиях анализа результаты, полученные с использованием спектральных линий 393,366; 317,933 и 445,478 нм, не содержат систематической погрешности. Полученные при этом значения содержания кальция отличаются от действительного значения незначительно, поскольку действительное значение (содержание Ca в модельном растворе) попадает в доверительный интервал.

### Обсуждение и заключения

В процессе проделанной работы изучены научно-технические литературные источники по методам определения содержания кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn. В результате проведенных исследований установлено, что при фотометрическом определении содержания кальция присутствие легирующих элементов в сплаве не мешает. Весь процесс эксперимента необходимо проводить в кварцевой посуде для получения воспроизводимых результатов.

Для определения кальция в магниевых сплавах с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой выбраны наиболее чувствительные и наименее подверженные интерференции аналитические линии Ca в исследуемом диапазоне концентраций. Для контроля правильности и достоверности полученных результатов анализа использовали модельные растворы. Установлено, что присутствие в сплаве легирующих элементов не оказывает влияния на количественное

определение кальция. Полученные содержания элементов находятся в пределах допустимых погрешностей.

В результате проведенной работы разработаны методики фотометрического и атомно-эмиссионного определения кальция в магниевых сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn.

### Благодарность

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ФГУП «ВИАМ» З.П. Уридии за помощь в подготовке публикации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
4. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2001. №1. С. 3–8.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // *Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002*. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
6. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 212–222.
7. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 157–167.
8. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Перспективные литейные магниевые сплавы // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №6. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 12.12.2016).
9. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Перспективы развития магниевых литейных сплавов, связанные с применением кальция в качестве легирующей добавки // *Литейщик России*. 2012. №1. С. 38–41.
10. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg–Al–Zn–Mn // *Литейное производство*. 2010. №8. С. 2–6.
11. Белов В.Д., Колтыгин А.В., Белов Н.А., Плисецкая И.В. Инновации в области литейных магниевых сплавов // *Металлург*. 2010. №5. С. 67–70.
12. Колтыгин А.В., Базлова Т.А., Плисецкая И.В. Влияние кальция на процесс получения и структуру магния, выплавленного в условиях бесфлюсовой плавки // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. №10 (688). С. 50–54.
13. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Улучшение свойств магниевых сплавов типа МЛ15 с помощью добавок кальция // *Сб. матер. конф. «Прогрессивные литейные технологии»*. М.: МИСиС, 2011. С. 38–40.
14. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Особенности плавки магниевых сплавов, легированных кальцием в защитной газовой среде, содержащей элегаз // *Там же*. С. 40–42.
15. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии // *Цветные металлы*. 2016. №8 (884). С. 63–67. DOI:10.17580/tsm.2016.08.09.
16. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов // *Известия Академии наук. Сер.: Химическая*. 2015. №8. С. 1989.

- 
17. Тормышева Е.А., Смирнова Е.В., Ермолаева Т.Н. Определения оксидов железа, кальция и алюминия в магнезиальных огнеупорах методом АЭС с ИСП в условиях микроволнового разложения пробы // Вестник Воронежского Государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2010. №1. С. 51–55.
  18. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. №2–3. С. 131–181.
  19. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. Применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2016). DOI: 0.18577/2307-6046-2015-0-3-10-10.