

УДК 669.715

С.Г. Ерошкин¹, Н.В. Дынин¹

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ТИПА Д1, Д16

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-4-4

При проведении количественного химического анализа спектральными методами для расчета содержания элементов в образце используют градуировочные зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента. Для построения градуировочных зависимостей применяют стандартные образцы (СО) состава материала, которые также применяются для аттестации методик измерений, проверки средств измерений, контроля правильности и прецизионности результатов измерений и др. Во ФГУП «ВИАМ» разрабатывают и выпускают СО состава сплавов на различных основах, включая СО алюминиевых сплавов. Широкое применение алюминиевых сплавов в различных отраслях промышленности обуславливает спрос на СО алюминиевых сплавов и актуальность работ по их разработке и производству. В данной работе приведены результаты исследований материала СО алюминиевых сплавов Д1, Д16 и результаты аттестации СО. Приведена характеристика градуировочных зависимостей, полученных на спектрометрах двух типов.

Ключевые слова: стандартные образцы, элементный анализ, алюминиевые сплавы, дюралюмин, спектральные методы, градуировочные зависимости.

S.G. Eroshkin¹, N.V. Dynin¹

EXPERIENCE IN THE DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS OF COMPOSITION OF ALUMINUM ALLOY D1, D16

Methods of spectral analysis are widely used on the production of aluminum alloys to determine the chemical composition of the melted material. For calibration of spectrometers are used certified reference materials (CRMs) of alloy composition. Uncertainty of certified values of CRM significantly affect on the accuracy of quantitative analysis. FSUE «VIAM» develops and produces certified reference materials. The wide use of aluminum alloys in various industries determines the demand for aluminum alloy CRM and the relevance of the work on the development and production of CRM aluminum alloys. In this work we present the results of a study of the material composition of the alloy blanks CRM D1, D16 and attestation results. The characteristic of calibration dependences obtained on spectrometers of two types is given.

Keywords: certified reference materials, element analysis, aluminum alloys, duralumin, spectroscopy, calibration dependencies.

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

Повышенные требования к продукции, выпускаемой предприятиями машиностроения и авиационной отрасли, требуют использования легких сплавов с повышенными характеристиками. Во ФГУП «ВИАМ» разрабатывают сплавы третьего поколения на алюминиевой основе, имеющие высокую прочность [1–4]. Исследуются перспективные сплавы на алюминиевой основе, методы их сварки и технологии производства. Однако во многих отраслях промышленности и авиационной техники широко

применяются сплавы типа дюралюмин и близкие по составу алюминиевые сплавы, легированные медью, магнием, марганцем. Для получения материала с требуемыми свойствами необходимо определять элементный состав образцов алюминиевых сплавов с заданной точностью, включая определение содержания элементов за пределами содержания по нормативной документации [5–8].

Спектральные методы элементного анализа в настоящее время находят широкое применение на металлургических заводах, предприятиях авиационной отрасли и машиностроения. Их используют для проведения количественного химического анализа. Выполнение количественного элементного анализа монолитных материалов проводят с применением предварительно построенных градуировочных зависимостей. Такие зависимости отражают функциональную связь содержания определяемого элемента в образце с величиной аналитического сигнала. Построение градуировочных зависимостей проводят с использованием, предназначенных для этого стандартных образцов (СО) состава материалов. Стандартные образцы состава сплавов, производимые и разработанные во ФГУП «ВИАМ», включают отраслевые (ОСО) и государственные СО (ГСО) и позволяют проводить исследования сплавов на различных основах [9–12]. Аттестация СО заключается в установлении их метрологических характеристик, включающих величину массовой доли элемента (аттестованная характеристика) и погрешность аттестованной характеристики. Погрешность определяется методом, использованным при испытании СО, и нестабильностью значений аттестуемых характеристик стандартного образца, а также однородностью материала, из которого состоит стандартный образец [13–17].

Актуальность работ по разработке и производству СО обусловлена широким применением алюминиевых сплавов в авиационной промышленности, машиностроении и необходимостью использовать СО для анализа этих сплавов. Следствием этого является востребованность СО алюминиевых сплавов, в том числе сплавов типа дюралюминий [15–18].

Явление упрочнения алюминиевых сплавов типа дюралюминий при термической обработке было открыто Альфредом Вильмом в начале XX в. Исследования алюминиевых сплавов, проведенные им начиная с 1903 г., в лабораториях Центральной исследовательской станции в Нейбабельсберге (Германия), показали, что уже незначительное содержание магния в алюминии придает ему способность упрочняться при термообработке. Однако металлографические исследования, проведенные А. Вильмом, не позволили установить, происходят ли какие-либо структурные изменения при этом процессе. А. Вильмом открыто явление улучшения механических свойств алюминиевых сплавов, содержащих медь и магний, выдержанных несколько дней после закалки, – в 1909 г. им запатентована технология производства таких сплавов. Название «дюралюминий» использовала фирма *Dürener Metallwerken*, которая владела лицензией на право применять технологию на своих металлургических предприятиях. Запатентованный сплав, выпускаемый на заводах фирмы, имел в своем составе, % (по массе): медь – от 3,5 до 5,5; магний – от 0,5 до 0,8; марганец – до 0,6. Исторически одно из самых первых применений сплавов такой системы легирования – использование для изготовления силовых элементов дирижаблей. С 1920-х гг. по причине высокой для того времени удельной прочности, дюралюминий занимает место одного из самых востребованных сплавов для применения в машиностроении и авиационной промышленности. Широкое применение сплавы этой системы легирования находят и в настоящее время [8, 10].

В данной работе исследовали материал СО в виде отливок, заготовок и готовых стандартных образцов сплавов типа дюралюминий. Проведены исследования однородности материала СО, а также испытания химического состава материала заготовок СО различными методами. Построены градуировочные зависимости по разработанным СО с применением методов РФА и ОЭС.

Работа выполнена в рамках реализации стратегического научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» [1].

Материалы и методы

Объектом исследований в данной работе является материал СО состава алюминиевых сплавов двух типов: алюминиевого сплава Д16 (образец среднего состава) и алюминиевых сплавов Д1, Д16 (комплект из 5 экземпляров образцов с разбегом по концентрациям). На рис. 1 представлены фотографии слитка из сплава типа Д1, Д16 и готового СО состава сплава Д16, на рис. 2 показан комплект СО состава сплавов Д1, Д16. В табл. 1 и 2 приведены шихтовые составы выпускаемых СО.

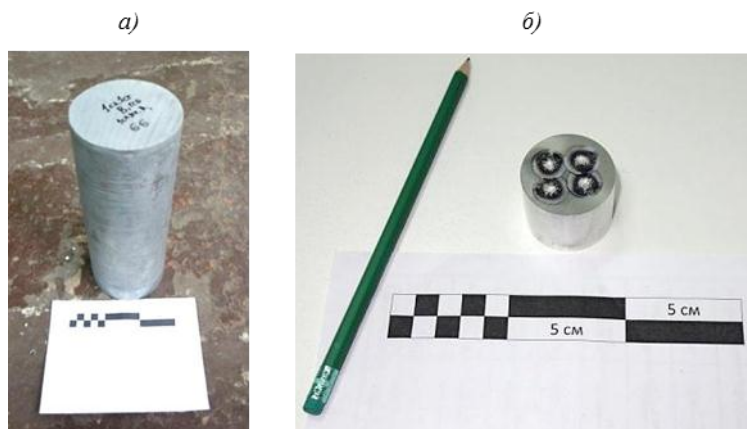


Рис. 1. Слиток сплава типа Д1, Д16 (а) и стандартный образец сплава Д16 (б)



Рис. 2. Комплект стандартных образцов состава сплавов алюминиевых Д1, Д16

Таблица 1

Шихтовой состав стандартного образца сплава алюминиевого Д16

Элемент	Cu	Mg	Mn
Содержание, % (по массе)	4,35	1,5	0,6

Таблица 2

Шихтовой состав стандартных образцов сплавов алюминиевых Д1, Д16 (комплект)

Индекс состава СО	Содержание элементов, % (по массе)										
	Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Cu	Mg	Zn	Zr	Cr	Be
1	0,75	1	0,05	0,005	0,25	5,2	0,5	0,005	0,001	0,1	0,0001
2	0,05	0,05	1,5	0,2	0,5	6,0	0,1	0,05	0,1	0,05	0,0002
3	0,4	0,4	0,6	0,08	0,05	3,7	2,0	0,2	0,005	0,005	0,0005
4	0,1	0,7	1	0,1	0,1	4,5	1,0	0,5	0,05	0,02	0,001
5	1,0	0,15	0,2	0,5	0,005	3,0	3,0	0,1	0,02	0,001	0,002

Плавку материала для стандартных образцов проводили в электрической печи сопротивления с использованием шамотно-графитового тигля. Снятие литейных напряжений и гомогенизацию материала проводили посредством отжига слитков. Далее заготовки обтачивали на токарном станке. Полученные заготовки прессовали на прессе «Блисс» с усилием 1000 тс (коэффициент вытяжки составил ~2,4). У прессованных

прутков удалили выходной и утяжинный конец, затем подвергли их закалке. Из полученных заготовок изготовили стандартные образцы, которые представляют собой цилиндры высотой 30 и $\varnothing 40$ мм.

Технологические режимы производства СО близки к режимам стандартной технологии производства прутковых заготовок из сплавов Д1 и Д16. Отбор и подготовку образцов к элементному анализу проводили по ГОСТ 7565–81 и ГОСТ Р ИСО 14284–2009.

Механическую обработку прутков, заготовок для СО, подготовку образцов к анализу проводили с использованием следующего оборудования:

- отрезные круги Struers $\varnothing 250$ мм и толщиной 1,5 мм типа 20S25;
- станок плоскошлифовальный Herzog HT-350;
- станок полировальный PHOENIX 4000 фирмы BUEHLER;
- абразивные диски на бумажной основе зернистостью 40 и 80 ед.

Отбор проб для определения метрологических характеристик СО производили после завершения всех технологических переделов. Схема разрезки и отбора проб приведена на рис. 3.

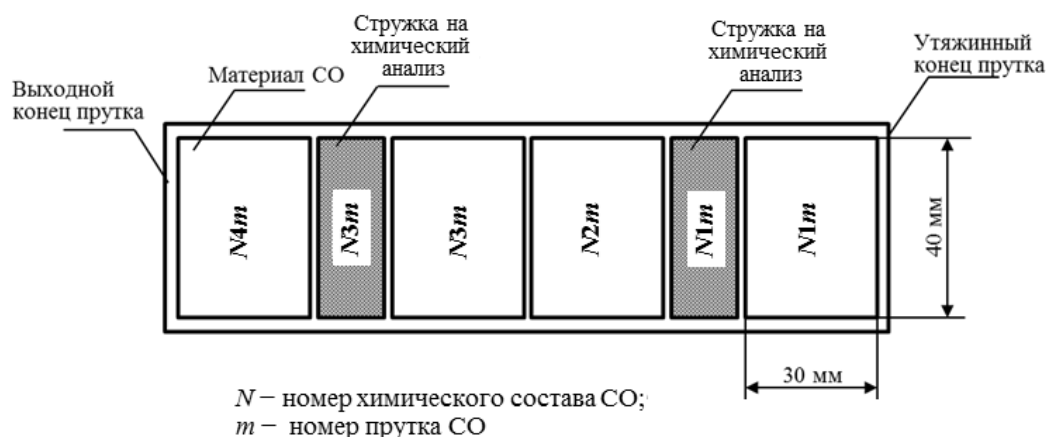


Рис. 3. Схема разрезки заготовки стандартного образца (СО)

Элементный количественный анализ выплавленных слитков и построение градуировочных зависимостей для комплекта СО проводили на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger фирмы Bruker и искомом оптико-эмиссионном спектрометре Q8 Magellan по ГОСТ 7727–81.

Для определения характеристики однородности СО использовали последовательный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger фирмы Bruker. Определение однородности и расчет характеристики однородности (S_H) для СО производили по ГОСТ 8.531–2002.

Аттестованное значение стандартного образца – массовые доли меди, магния, марганца, галлия, цинка, железа, кремния, титана, хрома, никеля, бора, циркония, натрия, ванадия, олова, лития, бериллия, скандия, церия, кальция, свинца в СО – определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектрометрии.

Способ установления прослеживаемости аттестованного значения СО: с применением Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196–2015), имеющего установленную прослеживаемость. Определение аттестованных значений и погрешности аттестованных значений выполнялось совместно с ФГУП ВНИИОФИ.

Определения аттестованного значения массовой доли элементов производили с использованием следующего оборудования:

- опико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Ultima 2 (фирма HORIBA Jobin Yvon SAS);
- атомно-абсорбционный спектрометр AA 280FS (фирма Agilent);
- весы лабораторные Sartorius ME36S, класс точности специальный (1) по ГОСТ 24104–2001;
- колбы мерные из полипропилена емкостью 100 и 50 см³, первого класса точности или индивидуально прокалиброванные с неопределенностью не более ±0,5% от номинального объема;
- дозаторы автоматические Biohit mLINE (фирма Sartorius);
- государственные стандартные образцы водного раствора ионов меди, магния, марганца, галлия, цинка, железа, кремния, титана, хрома, никеля, бора, циркония, натрия, ванадия, олова, лития, марганца, бериллия, скандия, церия, кальция, свинца.

Использовали также следующее вспомогательное оборудование:

- дистиллятор Д-4 (ТУ64-1-1640–72);
- прибор для получения особо чистой воды «ВОДОЛЕЙ» (ТУ2.115.000.000);
- система суббойлерной перегонки кислот BSB-939-IR (фирма Berghof);
- микроволновая система разложения SpeedWave MWS3+ (фирма Berghof).

Для проведения измерений применяли следующие реактивы, расходные и вспомогательные материалы:

- аргон газообразный высокой чистоты в баллонах (ТУ6.21.12.94);
- пластиковая пробирка объемом 50 мл (с крышкой) производства фирмы Corning;
- наконечники различного объема к автоматическим дозаторам;
- азотная кислота особой чистоты ОСЧ 18-4 (ГОСТ 11125–84);
- кислота соляная «Ч» (ГОСТ 3118–70);
- вода для лабораторного анализа – ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987).

Расчет характеристики погрешности, обусловленной способом установления аттестованного значения СО проводили по РМГ 53-2002.

Микроструктуру исследовали методами оптической микроскопии при помощи микроскопа Olympus GX-51, оборудованного цифровой камерой. Для подготовки образцов к исследованию микроструктуры использовали оборудование фирмы Struers станки Tegamin-20 и автоматический электрогидравлический пресс.

Результаты и обсуждение

По выбранной технологии на базе ФГУП «ВИАМ» произведена партия СО состава сплава алюминиевого Д16 (21 экземпляр) и партия СО состава сплавов алюминиевых Д1, Д16 (19 комплектов по 5 экземпляров в каждом).

Проведено исследование микроструктуры материала СО сплава алюминиевого Д16 с использованием методов оптической микроскопии, результаты представлены на рис. 4. На микрофотографиях – типичная для прессованных полуфабрикатов из сплавов типа Д1, Д16 структура. Значимых дефектов не обнаружено.

Микроструктура материала СО является типичной для прессованных полуфабрикатов из сплавов типа Д16 и не содержит значимых дефектов.

Разработана программа испытаний в целях утверждения типа СО и проведены испытания совместно с ФГУП ВНИИОФИ. Результаты аттестации партии СО состава сплава алюминиевого Д16 приведены в табл. 3. Состав СО соответствует требованиям ГОСТ 4784–97 к сплаву Д16. Полученные аттестованные значения и погрешности аттестованных значений находятся в границах, установленных требованиями ТЗ.

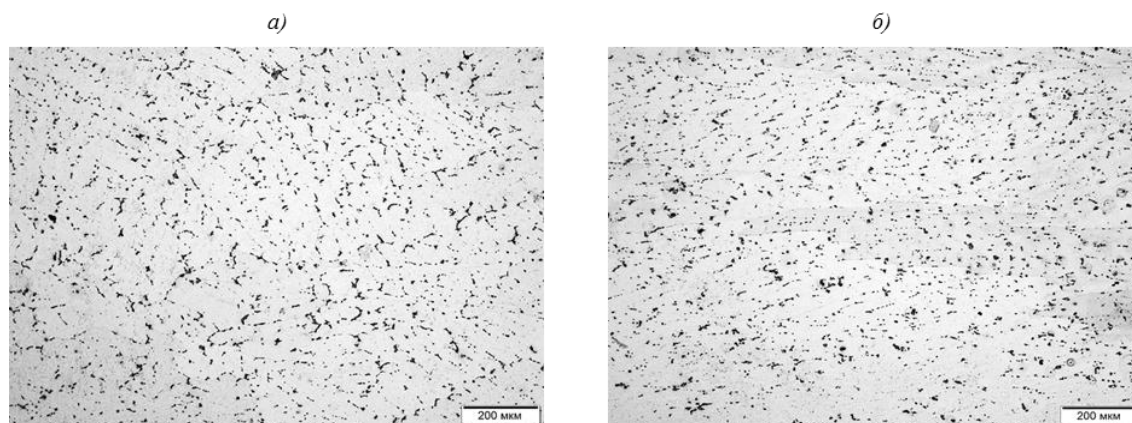


Рис. 4. Микроструктуры материала заготовок СО состава сплава алюминиевого Д16 (а) и СО состава сплавов алюминиевых Д1, Д16 (б)

Таблица 3

**Результаты аттестации* партии стандартных образцов
состава сплава алюминиевого Д16**

Содержание элементов, % (по массе)						
Cu	Mg	Mn	Ga	Zn	Fe	Si
4,31	1,47	0,583	0,00013	0,009	0,0270	0,0201
Ti	Cr	Be	B	Zr	Na	V
0,0059	0,0006	(0,000003)	(0,00005)	0,0003	(не более 0,0002)	(0,0006)
Sn	Li	Ni	Sc	Ce	Ca	Pb
(0,0014)	(0,000010)	0,0005	(0,00005)	(0,00008)	(не более 0,0003)	(0,00041)
Абсолютная погрешность аттестованных значений, % (по массе), элементов						
Cu	Mg	Mn	Ga	Zn	Fe	Si
0,11	0,06	0,010	0,00002	0,001	0,0014	0,0021
Ti	Cr	Be	B	Zr	Na	V
0,0003	0,0001	–	–	0,0001	–	–
Sn	Li	Ni	Sc	Ce	Ca	Pb
–	–	0,0001	–	–	–	–

* Значения в скобках – справочные.

В табл. 4 представлены результаты предварительной аттестации СО состава сплавов алюминиевых Д1, Д16 (комплект). Полученные значения перекрывают диапазоны допустимого содержания элементов для сплавов Д1 и Д16. Сумма концентраций легирующих элементов и макропримесей для всех составов лежит в диапазоне от 7,0 до 8,2% (по массе), что обеспечивает снижение «матричного эффекта» (влияния матрицы (алюминия) на интенсивность линий легирующих элементов и макропримесей). Значения массовой доли элементов удовлетворяют требованиям ТЗ на СО состава сплавов алюминиевых Д1, Д16 (комплект).

Таблица 4

**Результаты предварительной аттестации партии стандартных образцов
состава сплавов алюминиевых Д1, Д16 (комплект)**

Индекс состава СО	Содержание элементов, % (по массе)										
	Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Cu	Mg	Zn	Zr	Cr	Be
1	0,74	1,00	0,24	0,009	0,30	5,27	0,53	0,020	0,021	0,097	0,00007
2	0,030	0,03	1,36	0,201	0,181	5,79	0,10	0,0032	0,0025	0,039	0,0001
3	0,097	0,68	0,90	0,126	0,112	4,08	1,01	0,486	0,087	0,0087	0,0009
4	0,404	0,40	0,53	0,080	0,082	3,37	1,94	0,197	0,0057	0,0047	0,0002
5	0,972	0,14	0,056	0,52	0,061	2,99	2,87	0,098	0,10	0,0012	0,0016

С использованием разработанного комплекта СО сплавов алюминиевых Д1, Д16 построены градуировочные зависимости по данным предварительной аттестации. Зависимости построены на приборах двух самых распространенных в отрасли типов: рентгенофлуоресцентном и искровом оптико-эмиссионном спектрометрах.

Таблица 5

Коэффициенты корреляции (R) для градуировочных зависимостей, построенных по комплекту стандартных образцов состава сплавов алюминиевых Д1, Д16

Элемент	Значения R , полученные на спектрометрах	
	РФА	ОЭС
Cu	0,9916	0,9979
Mg	0,9995	0,9999
Mn	0,9998	0,9992
Fe	0,9999	0,9970
Si	0,9960	0,9994
Cr	0,9991	0,9975
Ni	0,9994	0,9973
Ti	0,9984	0,9955
Zn	0,9999	0,9999
Zr	0,9999	0,9984
Be	–	0,9968

Полученные зависимости линейны, характеризуются коэффициентом корреляции, близким к 1, и позволяют применять комплекты СО для градуировки спектрального оборудования. Коэффициенты корреляции для полученных градуировочных зависимостей приведены в табл. 5.

Для каждой выпущенной партии СО разработан комплект документов:

- техническое задание на разработку СО;
- программа испытаний в целях утверждения типа СО;
- акты и протоколы испытаний;
- научно-технический отчет о разработке СО;
- описание типа СО;
- паспорт и этикетка СО;
- инструкция по применению СО.

Внесены изменения в технологическую инструкцию на выпуск СО алюминиевых сплавов. Тип СО утвержден приказом РОССТАНДАРТА, получено свидетельство, присвоен регистрационный номер, данные о СО внесены в Госреестр.

Заключения

Произведены партии СО состава сплава алюминиевого Д16 и СО состава сплавов алюминиевых Д1, Д16 (комплект). Исследование методами оптической микроскопии показало, что микроструктура материала СО типична для прессованных полуфабрикатов сплавов типа Д1, Д16. Значимых дефектов не выявлено. Выполнены измерения и расчет аттестованной характеристики (массовой доли элементов) и погрешности аттестованной характеристики. Установлено, что выбранная технология производства СО состава сплавов алюминиевых типа Д1, Д16 обеспечивает получение однородного материала и достижение свойств, требуемых для производства партий СО заданного качества. Градуировочные зависимости, построенные по комплекту СО Д1, Д16, линейны и охватывают требуемые диапазоны концентраций по каждому элементу. На

выпущенные СО получено 14 заявок на покупку от предприятий отрасли. По результатам выполненных работ разработаны изменения в технологические инструкции на выпуск СО сплавов алюминиевых типа Д1, Д16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
2. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. №1. С. 3–8.
3. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. и выст. «Алюминий-21. Сварка и пайка». М., 2012. Ст. 8.
4. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-186-194.
5. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. 2017. №3 (95). С. 97–105.
6. Колобнев Н.И. Жаропрочность алюминиевых деформируемых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №1 (40). С. 32–36. DOI: 10.18577/2107-9140-2016-0-1-32-36.
7. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Попова О.И., Милевская Т.В. Обобщение опыта применения и оптимизация технологии изготовления полуфабрикатов из высокопрочного алюминиевого сплава 1933 для силовых конструкций современной авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 34–39. DOI: 10.18577/2107-9140-2014-0-2-34-39.
8. Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин. М.: Металлургия, 1984. 240 с.
9. Ерошкин С.Г., Орлов Г.В. Исследование однородности материала стандартных образцов деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №8. Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-11-11.
10. Алюминиевые сплавы // Авиация: Энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, ЦАГИ, 1994. 736 с.
11. Эрхардт Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
12. Юинг Г.В. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 608 с.
13. Орешникова Е.Г. Спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1982. 375 с.
14. Отто М. Современные методы аналитической химии. 3-е изд. М.: Техносфера, 2008. 543 с.
15. Ерошкин С.Г., Дынин Н.В., Орлов Г.В., Петров П.С. Опыт разработки и производства стандартных образцов состава алюминиевого сплава Д16 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-6-6.
16. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнелегированных сплавов с применением эталона // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
17. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 393–398.
18. Каблов Е.Н., Грушко О.Е., Гриневич А.В. «Летающий металл» в автомобилестроении // Грузовик. 2005. №10. С. 16–24.