

УДК 66.017:544.169:543.423.1

КОНТРОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1379п, ПОЛУЧЕННОГО ПО ГРАНУЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© Н. В. Молчан¹, В. Ю. Конкевич², В. И. Фертиков³*Статья поступила 9 февраля 2016 г.*

Исследовано влияние структуры материала на аналитический сигнал при атомно-эмиссионной спектроскопии твердых проб алюминиевого сплава марки 1379п, полученного по гранульной технологии. Статистические данные анализа проб до и после термообработки (температура — 540 °С, время — 1 ч, охлаждение — в печи) на приборе AtomComp 81 с возбуждением высоковольтной искрой, различались. Для расчетов использовали отношение интенсивностей линий анализируемого элемента и основного компонента пробы (Al_{2568}). Достоверность различий оценивали методом сравнения средних, принятом в дисперсионном анализе. На основании полученных результатов предложен способ оценки изменений структуры алюминиевого сплава методом спектрального анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; алюминиевый сплав; структура.

Повышение информативности существующих методов анализа — актуальная задача для совершенствования системы контроля качества материалов. Так, метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), широко применяемый для определения элементного состава металлов и сплавов, предложено использовать для контроля изменений структуры исследуемых образцов.

На примере ряда сплавов [1 – 9] ранее было показано влияние структуры материала на результат химического анализа твердых проб методом АЭС. Отмечалась зависимость получаемых данных от физико-химических особенностей структуры пробы в зоне обсыкивания [10 – 12].

Цель работы — оценка возможности контроля изменений структуры алюминиевого сплава марки 1379п, полученного по гранульной технологии, с помощью атомно-эмиссионного метода анализа.

Исследуемую твердую пробу алюминиевого сплава марки 1379п, полученного по гранульной технологии, в виде части поршня дизельного двигателя [13] разрезали на две примерно равные части размером около 30 × 30 × 30 мм. Поверхности образцов обрабатывали на токарном станке. Анализ химического состава показал, что в пределах погрешности метода образцы идентичны.

АЭС анализ проводили на эмиссионном спектрометре прямого считывания, оснащенном оптической системой Пашена – Рунге (фокусное расстояние

0,75 м), AtomComp 81 с возбуждением высоковольтной искрой. Детекторы — фотоумножители типа Hamamatsu с боковым окном диаметром 1,3 см. Образцы при обсыкивании обдуваются аргоном. Время предварительного обжига составляет 1, обжиг — 10 с. Генератор прибора работает на тиратроне 5С22. Полярность искры однонаправленная.

Для снижения влияния флуктуаций условий возбуждения на интенсивность линий определяемого элемента использовали так называемый внутренний стандарт (элемент сравнения). Аналитическим сигналом служило отношение $I_{ан}/I_{ср}$, где $I_{ан}$ и $I_{ср}$ — интенсивности аналитической и спектральной линий определяемого элемента и элемента сравнения. Чаще всего за линию сравнения принимают линию, принадлежащую основному компоненту пробы (в нашем случае Al_{2568}).

Один из образцов подвергали термообработке (ТО) (температура — 540 °С, время — 1 ч, охлаждение — в печи).

На AtomComp 81 регистрировали интенсивности для линий: Si_{2516} , Si_{3905} , Mn_{2933} , Mg_{2798} , Mg_{3832} , Mg_{2777} , Fe_{2599} , Cu_{3274} , Cu_{2961} , Zr_{3496} , Zr_{3543} , Ti_{3373} , Ni_{3415} , Ni_{2254} , а также Al_{2568} . По каждой аналитической линии проводили семикратные измерения. Чтобы исключить влияние дрейфа прибора, образцы (с ТО и без) чередовали.

Математическую обработку результатов осуществляли методом сравнения средних, принятым в дисперсионном анализе, и, используя критерий Фишера, делали заключение, какие химические элементы в сплаве изменили свое взаимодействие с матричным элементом (алюминием).

¹ НПЦ «Фармзащита» ФМБА России, г. Химки, Россия; e-mail: nimolchan@mail.ru

² МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского, Москва, Россия; e-mail: konkevich@mail.ru

³ ОАО «ВИЛС», Москва, Россия, e-mail: fertikovvalerij@mail.ru

В таблице приведены результаты измерений относительных интенсивностей $I_{\text{ан}}/I_{\text{ср}}$ ($I_{\text{ср}}$ — интенсивность линии Al_{2568}) для исходных и отожженных образцов.

На рисунке графически представлены результаты анализа по каждой аналитической линии.

По аналитическим линиям при помощи программы Excel рассчитывали критерий Фишера (F), позволяющий оценить значимость различия средних для исходного и термообработанного образцов. Полученные значения критерия F сравнивали с критическим. Для семи пар измерений при доверительной вероятности 0,95 оно составляет 4,74, а при доверительной вероятности 0,99 — 9,33 [14]. Если рассчитанное значение критерия ниже критического, то результаты анализа считаются неразличимыми по данному элементу для обоих образцов.

Интенсивности разных линий одного и того же химического элемента имеют различную чувствительность к структурной перестройке. Так, кремний после ТО уменьшил интенсивность (см. таблицу), что можно интерпретировать как усиление взаимодействия данного элемента с матрицей. Это подтверждается уменьшением интенсивности термообработанного образца по обеим линиям кремния (для линии Si_{2516} — с вероятностью 0,95, для Si_{3905} (более чувствительной к структурной перестройке) — с вероятностью 0,99).

Марганец и магний не меняют после ТО своего взаимодействия с алюминием.

Железо после ТО слабее взаимодействует с алюминием с вероятностью 0,95, при вероятности 0,99 это изменение можно считать незначимым.

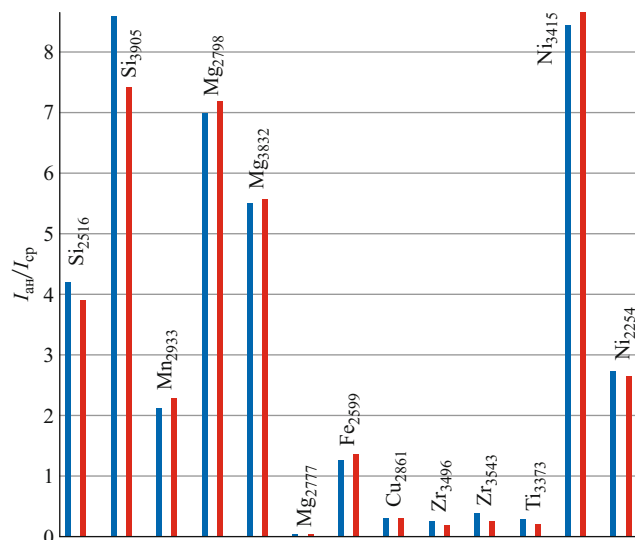
Взаимодействие меди и никеля с алюминием после ТО не изменилось.

Цирконий и титан очень сильно меняют свое взаимодействие с матричным элементом. После ТО они уменьшили интенсивность своих линий с вероятностью 0,99. (Уменьшение интенсивности элемента интерпретируется как усиление его взаимодействия с алюминием.)

Полученные данные свидетельствуют о том, что ТО существенно меняет исходную структуру материала. При этом исследование элементного состава образцов методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой (пробы в виде растворов) показало неизменность химического состава сплава до и после ТО.

В реальных условиях эмиссионного анализа зависимость между интенсивностью линий и концентрацией аналита может нарушаться из-за различных побочных эффектов как оптической, так и физико-химической природы. Поэтому решающее влияние на точность и достоверность результатов имеет выбор условий атомизации (при воздействии искры) и измерения аналитического сигнала.

При ТО происходит изменение взаимодействия атомов легирующих химических элементов с основным элементом матрицы. Анализ образцов, часть из



Результаты измерения относительных интенсивностей до отжига (синий цвет) и после (красный)

которых прошли процедуру ТО, обеспечивает получение новой информации о структуре сплава.

Для каждого химического элемента характерен определенный набор спектральных линий, что позволяет по спектру определить элементный состав сплава. Принято считать, что чем больше содержание элемента в пробе, тем интенсивнее его линии. Однако в ряде случаев при равном химическом составе, но различной структуре, интенсивности анализируемых линий меняются.

Таким образом, атомно-эмиссионный спектр твердой пробы — функция не только химического состава, но и состояния, т.е. структуры. Линии спектра, различие интенсивностей которых регистрирует прибором,

Результаты измерений относительных интенсивностей

Аналитические линии элементов	Исходный образец		Термообработанный образец		Критерий Фишера (F)
	Среднее значение	Стандартное отклонение выборки	Среднее значение	Стандартное отклонение выборки	
Si_{2516}	4,2094	0,1830	3,9426	0,2356	5,62
Si_{3905}	8,5931	0,5114	7,4627	0,5141	18,55
Mn_{2933}	2,1314	0,1243	2,2987	0,2332	2,80
Mg_{2798}	7,0232	1,2141	7,1937	0,5946	0,11
Mg_{3832}	5,5011	0,2620	5,5736	0,3704	0,18
Mg_{2777}	0,0509	0,0026	0,0523	0,0038	0,64
Fe_{2599}	1,2792	0,0530	1,3787	0,0892	6,44
Cu_{3274}	22,273	0,5338	22,081	0,7597	0,30
Cu_{2861}	0,3158	0,0166	0,3162	0,0133	0,003
Zr_{3496}	0,2510	0,0357	0,1929	0,0140	16,06
Zr_{3543}	0,3930	0,0232	0,2671	0,0100	173,03
Ti_{3373}	0,2932	0,0140	0,1923	0,0098	244,2
Ni_{3415}	8,4240	0,2516	8,6201	0,4145	1,14
Ni_{2254}	2,7186	0,1002	2,6371	0,0862	2,66

могут характеризовать взаимодействие легирующих элементов и матрицы.

При равном химическом составе различия в свойствах материалов определяются различием их структур, изменение которых ограничено определенным диапазоном и происходит за счет энергосодержания системы [15, 16].

Энергосодержание системы определяется формулой

$$U = G + TS,$$

где TS — энтропийная часть, G — энергия Гиббса, зависящая от химического потенциала входящих в систему атомов и количества вещества [17]. Сравнивая закаленный сплав и отожженный, можно сказать, что закаленный содержит больше энергии (в виде энтропийной составляющей), чем отожженный.

В свойствах металлов это проявляется в том, что плотность высокотемпературной структурной модификации ниже плотности низкотемпературной [18 – 20].

Чем более высокий уровень модификации зафиксирован, тем больше энергии аккумулировано системой. Энергия высокотемпературной (закаленной) структурной формы, аккумулированная на электронах, при отжиге диссипирует, и плотность материала возрастает. Термическое расширение материалов можно объяснить, напротив, фиксацией избыточной энергии на электронах.

Структура любого материала на уровне межатомного взаимодействия зависит от химического состава и внутренней энергии системы [21 – 23]. При ТО общий химический состав металла не меняется, а изменения в свойствах, отличающих обработанный сплав от необработанного, происходят за счет изменения энергосодержания системы.

Химические превращения сопровождаются тепловыми процессами и изменениями молекулярного объема. В работах [24, 25] представлена нормированная величина изменения объема при химических реакциях (коэффициент уплотнения), коррелирующая с термодинамическими характеристиками.

Следует отметить, что не все легирующие элементы реагируют на перестройку структуры одинаково. Варьируя температурой и временем ТО, можно выявить последовательность движения тех или иных химических элементов и объяснить перестройку структуры материала.

Дополнительно исследовали образец сплава той же марки, полученный отливкой. Процедура пробоподготовки, разделение на две части, подтверждение их идентичности до ТО оставались прежними. Одну из частей также подвергали ТО (температура — 540 °С, время — 1 ч, охлаждение — в печи). Различий в структуре термообработанного и исходного образцов выявлено не было.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет использовать различия аналитического сигнала, полученного от твердых образцов одинакового химического состава, для оценки структурного состояния сплава. Проведенные эксперименты показали, что сплав 1379п, полученный по гранульной технологии, при ТО меняет свою структуру, теряет ранее аккумулированную энергию и переходит в более термодинамически равновесное состояние. Предложенный способ можно использовать для контроля его состояния.

Аналогичным структурным изменениям могут подвергаться закаленные образцы и других сплавов [1 – 9]. В этом случае метод АЭС также применим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2442139 С1 РФ, МПК G01N 21/00. Способ контроля структуры алюминиевого сплава / Молчан Н. В., Фертников В. И.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВИЛС» — № 2010144396; заявл. 01.11.10; опубл. 10.02.12. Бюл. № 4.
2. Молчан Н. В., Фертников В. И. Контроль структуры алюминиевого сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Металлы. 2012. № 3. С. 84 – 87.
3. Пат. 2486494 С1 РФ, МПК G01N 21/00. Способ контроля структуры титанового сплава / Молчан Н. В., Фертников В. И.; заявитель и патентообладатель Молчан Н. В., Фертников В. И. — № 2012105765; заявл. 20.02.12; опубл. 27.06.13. Бюл. № 18.
4. Молчан Н. В., Полькин И. С., Фертников В. И. Возможности контроля структуры титанового сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 2. С. 173 – 177.
5. Пат. 2518292 С1 РФ, МПК G01N 21/62, G01J 3/443. Способ контроля структуры стали / Молчан Н. В., Фертников В. И.; заявитель и патентообладатель Молчан Н. В., Фертников В. И. — № 2013103130; заявл. 24.01.13; опубл. 10.06.14. Бюл. № 16.
6. Молчан Н. В., Фертников В. И. Контроль изменения структуры стали при отжиге методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 5. С. 39 – 43.
7. Пат. 2531339 С1 РФ, МПК G01N 21/67. Способ контроля структуры латуни / Молчан Н. В.; заявитель и патентообладатель Молчан Н. В. — № 2013131085; заявл. 08.07.13; опубл. 20.10.14. Бюл. № 29.
8. Пат. 2558632 С1 РФ, МПК G01N 21/67, G01J 3/443, G01N 33/20. Способ контроля структуры магниевого сплава / Молчан Н. В., Сегуру Г. В., Фертников В. И.; заявитель и патентообладатель Молчан Н. В., Сегуру Г. В., Фертников В. И. — № 2014117063; заявл. 28.04.14; опубл. 10.08.15. Бюл. № 22.
9. Пат. 2581077 С1 РФ, МПК G01N 21/67. Способ контроля структуры никелевого сплава / Молчан Н. В., Елисеев Д. С., Сегуру Г. В., Фертников В. И.; заявитель и патентообладатель Молчан Н. В., Елисеев Д. С., Сегуру Г. В., Фертников В. И. — № 2015108817; заявл. 13.03.15; опубл. 10.04.16. Бюл. № 10.
10. Буравлев Ю. М., Грикит И. А., Никитина О. А., Иванов А. И. Методы спектрального анализа металлов и сплавов. — Киев: Техника, 1988.
11. Буравлев Ю. М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. — М.: Металлургиздат, 1963.
12. Свидетельство на 30-й комплект эталонов для спектрального анализа сталей типа P9 и P18. — Свердловск, 1958.
13. Николаенко А. В., Калпин Ю. Г., Басков Т. С., Бузинов В. Г., Петров П. А., Задерей А. Г., Конкевич В. Ю., Лебедева Т. И., Плешанов А. А. Комплексный подход к созданию и организации производства поршней дизельных двигателей из быстрозакристаллизованных заэвтектических силуминов / Известия ТулГУ. Технические науки. 2013. Вып. 3. С. 603 – 617.
14. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. — М.: Финансы и статистика, 1982.
15. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Чизмоджева. — М.: Едиториал УРСС, 2003.

16. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Справочник. — СПб.: Профессional, 2006.
17. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1997.
18. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN. 2002. Vol. 2.03.
19. Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1993.
20. Гринвуд Н. Н., Эрншо А. Химия элементов. — М.: Бинном, 2008.
21. Краткая энциклопедия по структуре материалов / Пер. с англ. под ред. Мартина Д. В. — М.: Техносфера, 2011.
22. Сироткин О. С. Основы инновационного материаловедения. — М.: ИНФРА-М, 2011.
23. Арзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г., Рыжов Н. М., Силаев В. И. Материаловедение. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005.
24. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example / J. Mater. Sci. Appl. 2015. Vol. 1. N 2. P. 38 – 44.
25. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Сжимаемость веществ и размеры атомов / Материаловедение. 2011. № 6(171). С. 2 – 6.
- N 2014117063; appl. 28.04.14; publ. 10.08.15. Byull. Otkryt. Izobret. N 22 [in Russian].
9. RF Pat. 2581077 C1, MPK G01N 21/67. Sposob kontrolya struktury nikelovogo splava [Method of controlling structure of nickel alloy] / Molchan N. V., Eliseev D. S., Seguru G. V., Fertikov V. I.; applicants and owners Molchan N. V., Eliseev D. S., Seguru G. V., Fertikov V. I. — N 2015108817; appl. 13.03.15; publ. 10.04.16. Byull. Otkryt. Izobret. N 10 [in Russian].
10. Buravlev Yu. M., Grikit I. A., Nikitina O. A., Ivanov A. I. Metody spektral'nogo analiza metallov i spлавov [Methods of spectral analysis of metals and alloys]. — Kiev: Tekhnika, 1988 [in Russian].
11. Buravlev Yu. M. Vliyanie struktury na rezul'taty spektral'nogo analiza spлавov [Influence of structure on the spectral analysis of alloys]. — Moscow: Metallurgizdat, 1963 [in Russian].
12. Svidetel'stvo na 30-i komplet éталонов dlya spektral'nogo analiza stali tipa R9 i R18 [Certificate on the 30th set of standards for spectral analysis of steels R9 and R18]. — Sverdlovsk, 1958 [in Russian].
13. Nikolaenko A. V., Kalpin Yu. G., Baskov T. S., Buzinov V. G., Petrov P. A., Zaderei A. G., Konkevich V. Yu., Lebedeva T. I., Pleshanov A. A. Kompleksnyi podkhod k sozdaniyu i organizatsii proizvodstva porshnei dizel'nykh dvigatelei iz bystrozakrystallizovannykh zaevtekticheskikh siluminov [An integrated approach to the creation and organization of production of diesel engine pistons made of fast crystallized hypereutectic siluminis] / Izv. TulGU. Tekhn. Nauki. 2013. Issue 3. P. 603 – 617 [in Russian].
14. M'iller P., Neumann P., Storm R. Tablitsy po matematicheskoi statistike [The tables in mathematical statistics]. — Moscow: Finansy i statistika, 1982 [Russian translation].
15. Glensdorf P., Prigozhin I. Termodinamicheskaya teoriya struktury, ustoychivosti i fluktuatsii [Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations]. — Moscow: Editorial URSS, 2003 [Russian translation].
16. Mosichev V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D. Metally i splavy. Analiz i issledovanie. Metody atomnoi spektroskopii. Atomno-émissiionnyi, atomno-absorbtsiionnyi i rentgenofluorestsentyi analiz. Spravochnik [Metals and alloys. Analysis and research. Methods of atomic spectroscopy. Atomic emission, atomic absorption and x-ray fluorescence analysis. Handbook]. — St. Petersburg: Professional, 2006 [in Russian].
17. Ugai Ya. A. Obschchaya i neorganicheskaya khimiya [General and inorganic chemistry]. — Moscow: Vysshaya shkola, 1997 [in Russian].
18. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN. 2002. Vol. 2.03.
19. Amsley G. Élementy [Elements]. — Moscow: Mir, 1993 [Russian translation].
20. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of elements. — Oxford: Butterworth Heinemann, 1997.
21. Martin D. V. (ed.) Kratkaya éntsiklopediya po strukture materialov [Brief encyclopedia on the structure of materials]. — Moscow: Tekhnosfera, 2011 [Russian translation].
22. Sirotkin O. S. Osnovy innovatsionnogo materialovedeniya [Fundamentals of materials innovation]. — Moscow: INFRA-M, 2011 [in Russian].
23. Arзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г., Рыжов Н. М., Силаев В. И. Материаловедение [Material science]. — Moscow: Izd. MG TU im. N. É. Bauman, 2005 [in Russian].
24. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example / J. Mater. Sci. Appl. 2015. Vol. 1. N 2. P. 38 – 44.
25. Molchan N. V., Fertikov V. I. Szhimaemost' veshchestv i razmery atomov [Compressibility of materials and dimensions of atoms] / Materialovedenie. 2011. N 6(171). P. 2 – 6 [in Russian].

REFERENCES

1. RF Pat. 2442139 C1, MPK G01N 21/00. Sposob kontrolya struktury alyuminievogo splava [Method for aluminium alloy structure inspection] / Molchan N. V., Fertikov V. I.; applicant and owner OAO "VILS" — N 2010144396; appl. 01.11.10; publ. 10.02.12. Byull. Otkryt. Izobret. N 4 [in Russian].
2. Molchan N. V., Fertikov V. I. Kontrol' struktury alyuminievogo splava metodom atomno-émissiionnoi spektroskopii [Control of structure of an aluminum alloy by atomic emission spectroscopy] / Metally. 2012. N 3. P. 84 – 87 [in Russian].
3. RF Pat. 2486494 C1, MPK G01N 21/00. Sposob kontrolya struktury titanovogo splava [Method to control structure of titanium alloy] / Molchan N. V., Fertikov V. I.; applicants and owners Molchan N. V., Fertikov V. I. — N 2012105765; appl. 20.02.12; publ. 27.06.13. Byull. Otkryt. Izobret. N 18 [in Russian].
4. Molchan N. V., Pol'kin I. S., Fertikov V. I. Vozmozhnosti kontrolya struktury titanovogo splava metodom atomno-émissiionnoi spektroskopii [Ability to control a titanium-alloy structure by atomic-emission spectroscopy] / Zh. Prikl. Spektrosk. 2014. Vol. 81. N 2. P. 173 – 177 [in Russian].
5. RF Pat. 2518292 C1, MPK G01N 21/62, G01J 3/443. Sposob kontrolya struktury stali [Control over steel structure] / Molchan N. V., Fertikov V. I.; applicants and owners Molchan N. V., Fertikov V. I. — N 2013103130; appl. 24.01.13; publ. 10.06.14. Byull. Otkryt. Izobret. N 16 [in Russian].
6. Molchan N. V., Fertikov V. I. Kontrol' izmeneniya struktury stali pri otzhige metodom atomno-émissiionnoi spektroskopii [Control of changes in the steel structure upon annealing] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 5. P. 39 – 43 [in Russian].
7. RF Pat. 2531339 C1, MPK G01N 21/67. Sposob kontrolya struktury latuni [Method of brass structure control] / Molchan N. V.; applicant and owner Molchan N. V. — N 2013131085; appl. 08.07.13; publ. 20.10.14. Byull. Otkryt. Izobret. N 29 [in Russian].
8. RF Pat. 2558632 C1, MPK G01N 21/67, G01J 3/443, G01N 33/20. Sposob kontrolya struktury magnievogo splava [Control method of magnesium alloy structure] / Molchan N. V., Seguru G. V., Fertikov V. I.; applicants and owners Molchan N. V., Seguru G. V., Fertikov V. I. —