



УДК 669.843:669.295

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-3-3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

В.И. Титов

кандидат технических наук

Н.В. Гундобин

кандидат химических наук

Л.В. Пилипенко

Октябрь 2015

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.

В.И. Титов¹, Н.В. Гундобин¹, Л.В. Пилипенко¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Исследована возможность фотометрического определения содержания рения в сплавах на основе титана с реагентом тиомочевинной.

Разработанный метод основан на переведении пробы в раствор с помощью смеси фтористо-водородной и азотной кислот. Мешающий реакции образования окрашенного комплекса рения с тиомочевинной молибден связывается оксидом кальция. Содержание рения определяется по градуировочному графику.

Разработанный метод не требует применения токсичных реагентов, более избирателен и точен по сравнению с существующими методами. Продолжительность анализа сокращается в 2–3 раза и составляет 60 мин.

Разработан фотометрический метод определения содержания рения в диапазоне концентраций от 0,05 до 1% (по массе) с тиомочевинной в сложнoleгированных титановых сплавах. Погрешность определения содержания рения составляет 5% (отн.).

***Ключевые слова:** титановые сплавы, методика, рений, тиомочевина, молибден.*

V.I. Titov, N.V. Goundobin, L.V. Pilipenko

DETERMINATION OF RHENIUM CONTENT IN TITANIUM ALLOYS

The possibility of photometric determination of rhenium content in alloys based on titanium reagent thiourea is hereby investigated.

The developed method is based on a translation of the sample in a solution mixture of hydrofluoric and nitric acids. The molybdenum which prevents the reaction of formation of colored rhenium complex with thiourea binds to calcium oxide. The rhenium content is determined by the calibration curve.

The developed method does not require the use of toxic reagents, is more selective and accurate in comparison with previously existing methods. Analysis time is reduced by 2–3 times to 60 minutes.

As a result of this work a photometric method for the determination of rhenium from 0,05 to 1% by weight with thiourea in complexly titanium alloys is developed. The error in determining the rhenium content is 5% (rel.).

Keywords: *titanium alloys, methods, rhenium, thiourea, molybdenum.*

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

Титановые сплавы играют большую роль в авиационной технике, где стремятся получить наиболее легкую конструкцию в сочетании с необходимой прочностью. По сравнению с другими металлами титан легкий и в то же время может работать при высоких температурах. Из титановых сплавов изготавливают обшивку, детали крепежа, силовой набор, детали шасси, диски и лопатки компрессора, детали воздухозаборника и направляющего аппарата, а также различные агрегаты для авиационной отрасли. Данные материалы применяются в конструкциях авиационных реактивных двигателей, что позволяет уменьшить их массу на 10–25%. Титан и его сплавы используют также в ракетостроении [1–3].

Основным легирующим элементом в титановых сплавах является алюминий. Легирование титана другими химическими элементами, в частности рением, позволяет в несколько раз повысить его прочностные характеристики. В работах [4–8] представлены результаты исследований титановых сплавов за последние годы.

Рений – редкий, дорогостоящий и одновременно стратегически важный химический элемент. Среднее содержание рения в земной коре крайне низкое: $7 \cdot 10^{-8}\%$ (в ~5 раз меньше золота и платины). Основные предприятия по производству этого металла находятся в Чили, США, Перу и Польше.

В настоящее время рений является одним из важнейших металлов в аэрокосмической индустрии. Только благодаря уникальным свойствам рения стало возможным создание сверхмощных и экономичных газотурбинных авиадвигателей для самолетов последних поколений. Рений является незаменимым компонентом жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), способных работать в экстремальных условиях реактивных двигателей при температурах $\sim 1200^\circ\text{C}$. Суперсплавы на основе рения с тугоплавкими металлами (вольфрам, молибден, тантал) имеют высокую твердость и пластичность при температурах $2000\text{--}3000^\circ\text{C}$, что позволяет использовать их в производстве ракетно-

космической техники для изготовления частей ракетных сопел, носовых насадок ракет, деталей двигателей.

В настоящее время производство рения в России ограничено лишь скромными объемами (0,5–1,5 т/год) металла, получаемого при переработке вторичного ренийсодержащего сырья. Несмотря на бурное развитие и совершенствование ренийсодержащих сплавов централизованная переработка отходов таких сплавов в России пока не налажена и осуществляется отдельными малыми предприятиями в опытно-промышленном масштабе [9]. За рубежом сложилась практика «рециклинга замкнутого цикла» [10] в области использования ренийсодержащих никелевых суперсплавов, когда крупнейшие производители авиадвигателей, например General Electric, налаживают сбор отработавших деталей из ренийсодержащих ЖНС по всему миру и переработку их на собственных мощностях.

Стратегические пути развития авиационной промышленности, в частности авиационного материаловедения, изложены в работах [11–19].

Таким образом, из вышесказанного следует, что необходим надежный и достоверный контроль содержания рения в сплавах.

Целью настоящей работы является исследование возможности определения содержания рения в титановых сплавах спектрофотометрическим методом, в которых он является легирующим элементом, повышающим жаропрочные свойства сплавов.

Разработанная ранее методика определения содержания рения в титановых сплавах с 8-меркаптохинолином имеет ряд существенных недостатков, к которым можно отнести применение токсичных реагентов (8-меркаптохинолин и хлороформ), а также длительность процесса вследствие проведения экстракции. Методика определения содержания рения роданидным методом с разделением при помощи едкого натра компонентов сплава не позволяет определять содержание рения низкой концентрации (сотые доли) и не обеспечивает необходимой точности при определении содержания рения в количестве 0,1–0,5% (по массе).

В результате проделанной работы разработан фотометрический метод определения содержания рения от 0,05 до 1% (по массе) с использованием реагента (тиомочевина) в сложнолегированных титановых сплавах. В случае необходимости методика позволяет определять из меньших навесок более высокие концентрации рения.

Метод основан на переведении пробы в раствор с помощью смеси фтористоводородной и азотной кислот с отделением мешающего молибдена оксидом кальция. Содержание рения определяется по градуировочному графику.

Разработанный метод не требует применения токсичных реагентов, более избирателен и точен по сравнению с другими существующими. Продолжительность анализа сокращается в 2–3 раза.

Сущность метода заключается в образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения рения с тиомочевинной в соляно-кислой среде в присутствии восстановителя (двухлористого олова).

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие материалы:

- водный раствор фтористо-водородной кислоты (1:4);
- кислота соляная (плотность 1,19 г/см³);
- кислота азотная (плотность 1,4 г/см³);
- кислота борная;
- 20%-ный водный раствор винной кислоты;
- 10%-ный водный раствор тиомочевинной;
- 20%-ный водный раствор двухлористого олова;
- оксид кальция;
- титан губчатый;
- стандартный раствор рения.

Выполнение анализа

Навеску сплава массой 1 г помещают в платиновую чашку или фторопластовый стакан и растворяют в 20 мл фтористо-водородной кислоты, разбавленной водой в соотношении 1:4 с добавлением нескольких капель азотной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой до объема 30 мл и переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, в которую предварительно помещена борная кислота (1 г) для связывания избытка фтористо-водородной кислоты после растворения навески. Объем раствора доводят водой до отметки колбы 100 мл, перемешивают до полного растворения борной кислоты, добавляют оксид кальция в сухом виде в небольшом избытке (до перехода окраски бумаги Конго из синего в красный цвет).

Раствор кипятят с осадком 1 мин, охлаждают, разбавляют водой и перемешивают. Далее его пропускают через фильтр «белая лента». Отбирают аликвотную часть полученного раствора (20 мл) в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20%-ный водный раствор винной кислоты (3 мл) и соляную кислоту (10 мл), приливают 10%-ный

водный раствор тиомочевина (5 мл) и 20%-ный водный раствор двухлористого олова (2 мл), разбавляют водой, перемешивают и через 40 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре.

Расчет результатов анализа (C_{Re} – концентрация рения, % (по массе)) проводят по формуле:

$$C_{Re} = \frac{a \cdot V}{V_1 \cdot g} \cdot 100,$$

где a – количество рения, полученное в соответствии с показанием прибора, г; V – объем мерной колбы, мл; V_1 – объем аликвотной части раствора, мл; g – масса навески сплава, г.

Обсуждение и заключения

В результате исследования возможности фотометрического определения содержания рения в титановых сплавах применен реагент тиомочевина.

Изучено влияние молибдена на реакцию образования окрашенного комплексного соединения рения с тиомочевинной. Установлено, что молибден, создающий помехи при определении содержания рения, необходимо отделять с помощью сухого оксида кальция. Для предотвращения гидролиза титана к аликвотной части раствора добавляли винную кислоту. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли при $\lambda=400$ нм. Градуировочный график строили в интервале концентраций рения 50–500 мкг в объеме 50 мл. К навеске губчатого титана (1 г) добавляли стандартный раствор рения (1,0–10,0 мл). По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям строили градуировочные кривые. Продолжительность проведения анализа составляла 60 мин. Относительная погрешность результатов измерений составляет 5%.

Разработана методика определения содержания рения в титановых сплавах в диапазоне концентраций от 0,05 до 1% (по массе).

ЛИТЕРАТУРА

1. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 04 (viam-works.ru).
2. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 02 (viam-works.ru).

3. Ночовная Н.А., Панин П.В., Кочетков А.С., Боков К.А. Современные жаропрочные сплавы на основе гамма-алюминидов титана: перспективы разработки и применения //МиТОМ. 2014. №7. С. 23–27.
4. Каблов Д.Е., Панин П.В., Ширяев А.А., Ночовная Н.А. Опыт использования вакуумно-дуговой печи ALD VAR L200 для выплавки слитков жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана //Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 27–33.
5. Ночовная Н.А., Панин П.В. Анализ остаточных макронапряжений в сварных соединениях титановых сплавов разных классов //Труды ВИАМ. 2014. №5. Ст. 02 (viam-works.ru).
6. Панин П.В., Ширяев А.А., Дзунович Д.А. Построение температурно-концентрационной диаграммы фазового состава титанового сплава ВТ6, дополнительно легированного водородом //Технология машиностроения. 2014. №3. С. 5–9.
7. Ильин А.А., Скворцова С.В., Дзунович Д.А., Панин П.В., Шалин А.В. Влияние параметров термической и термомеханической обработки на текстурообразование в листовых полуфабрикатах из титановых сплавов //Технология машиностроения. 2012. №8. С. 8–12.
8. Ковтунов А.И., Мямин С.В. Исследование технологических и механических свойств слоистых титаноалюминиевых композиционных материалов, полученных жидкофазным способом //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 9–12.
9. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов //Технология металлов. 2010. №2. С. 2–12.
10. Rhenium reduction program: using less of a rare mineral /<http://citizenship.geblogs.com/rheniumreduction-program-using-less-of-a-rare-mineral>.
11. 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.
12. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
13. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМа //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №5. С. 79–82.

14. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Изотова А.Ю. Перспективы разработки новых титановых сплавов //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №S2. С. 60–67.
15. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Кочетков А.С. Пути оптимизации эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов титана //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 196–206.
16. Ночовная Н.А., Алексеев Е.Б., Ясинский К.К., Кочетков А.С. Специфика плавки и способы получения слитков интерметаллидных титановых сплавов с повышенным содержанием ниобия //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №S2. С. 53–59.
17. Ночовная Н.А., Скворцова С.В., Анищук Д.С., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Умарова О.З. Отработка технологии опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb //Титан. 2013. №4. С. 24–29.
18. Ночовная Н.А., Анташев В.Г., Ширяев А.А., Алексеев Е.Б. Исследование влияния режимов изотермического деформирования и термической обработки на структуру и механические свойства опытного жаропрочного Ti-сплава //Технология легких сплавов. 2012. №4. С. 92–98.
19. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.

REFERENCES LIST

1. Horev A.I. Fundamental'nye i prikladnye raboty po konstrukcionnym titanovym splavam i perspektivnye napravlenija ih razvitija [Fundamental and applied works on structural titanium alloys and perspective directions of their development] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 04 (viam-works.ru).
2. Kashapov O.S., Novak A.V., Nochovnaja N.A., Pavlova T.V. Sostojanie, problemy i perspektivy sozdanija zharoprochnyh titanovyh splavov dlja detalej GTD [Condition, problems and perspectives of creation of heat resisting titanium alloys for GTD details] //Trudy VIAM. 2013. №3. St. 02 (viam-works.ru).
3. Nochovnaja N.A., Panin P.V., Kochetkov A.S., Bokov K.A. Sovremennye zharoprochnye splavy na osnove gamma-aljuminida titana: perspektivy razrabotki i primenenija [Modern hot strength alloys on the basis of titanium gamma aluminide: development and application perspectives] //MiTOM. 2014. №7. S. 23–27.

4. Kablov D.E., Panin P.V., Shirjaev A.A., Nochovnaja N.A. Opyt ispol'zovaniya vakuumno-dugovoj pechi ALD VAR L200 dlja vyplavki slitkov zharoprochnyh splavov na osnove aljuminidov titana [Experience of use of the ALD VAR L200 vacuum arc furnace for smelting of ingots of hot strength alloys on the basis of titanium aluminides] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №2. S. 27–33.
5. Nochovnaja N.A., Panin P.V. Analiz ostatochnyh makronaprjazhenij v svarnyh soedinenijah titanovyh splavov raznyh klassov [The analysis of residual macrotension in welded compounds of titanium alloys of different classes] //Trudy VIAM. 2014. №5. St. 02 (viam-works.ru).
6. Panin P.V., Shirjaev A.A., Dzunovich D.A. Postroenie temperaturno-koncentracionnoj diagrammy fazovogo sostava titanovogo splava VT6, dopolnitel'no legirovannogo vodorodom [Creation of the temperature and concentration chart of phase composition of the BT6 titanium alloy which has been in addition alloyed by hydrogen] //Tehnologija mashinostroeniya. 2014. №3. S. 5–9.
7. Il'in A.A., Skvorcova S.V., Dzunovich D.A., Panin P.V., Shalin A.V. Vlijanie parametrov termicheskoj i termomehanicheskoj obrabotki na teksturoobrazovanie v listovyh polufabrikatah iz titanovyh splavov [Influence of parameters of thermal and thermomechanical processing on teksturoobrazovaniye in sheet semi-finished products from titanium alloys] //Tehnologija mashinostroeniya. 2012. №8. S. 8–12.
8. Kovtunov A.I., Mjamin S.V. Issledovanie tehnologicheskikh i mehanicheskikh svojstv sloistyh titanoaljuminievyh kompozicionnyh materialov, poluchennyh zhidkofaznym sposobom [Research of technological and mechanical properties of the layered titanoaluminum composite materials received in the liquid-phase way] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 9–12.
9. Kasikov A.G., Petrova A.M. Recikling renija iz othodov zharoprochnyh i special'nyh splavov [Reniye Retsikling from waste of heat resisting and special alloys] //Tehnologija metallov. 2010. №2. S. 2–12.
10. Rhenium reduction program: using less of a rare mineral
[/http://citizenship.geblogs.com/rheniumreduction-program-using-less-of-a-rare-mineral](http://citizenship.geblogs.com/rheniumreduction-program-using-less-of-a-rare-mineral).
11. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and

- technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
12. Kablov E.N. Sovremennye materialy – osnova innovacionnoj modernizacii Rossii [Modern materials – basis of innovative modernization of Russia] //Metally Evrazii. 2012. №3. S. 10–15.
 13. Kablov E.N. K 80-letiju VIAMa [To 80 anniversary VIAMA] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2012. T. 78. №5. S. 79–82.
 14. Antashev V.G., Nochovnaja N.A., Shirjaev A.A., Izotova A.Ju. Perspektivy razrabotki novyh titanovyh splavov [Perspectives of development of new titanium alloys] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №S2. S. 60–67.
 15. Nochovnaja N.A., Ivanov V.I., Alekseev E.B., Kochetkov A.S. Puti optimizacii jekspluacionnyh svojstv splavov na osnove intermetallidov titana [Ways of optimization of operational properties of alloys on the basis of titanium intermetallic compound] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 196–206.
 16. Nochovnaja N.A., Alekseev E.B., Jasinskij K.K., Kochetkov A.S. Specifika plavki i sposoby poluchenija slitkov intermetallidnyh titanovyh splavov s povyshennym sodержaniem niobija [Specifics of melting and ways of receiving ingots of intermetallidny titanium alloys with the raised content of niobium] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №S2. C. 53–59.
 17. Nochovnaja N.A., Skvorcova S.V., Anishhuk D.S., Alekseev E.B., Panin P.V., Umarova O.Z. Otrabotka tehnologii opytного zharoprochnogo splava na osnove intermetallida Ti_2AlNb [Working off of technology of pilot hot strength alloy on the basis of Ti_2AlNb intermetallic compound] //Titan. 2013. №4. S. 24–29.
 18. Nochovnaja N.A., Antashev V.G., Shirjaev A.A., Alekseev E.B. Issledovanie vlijanija rezhimov izotermicheskogo deformirovanija i termicheskoy obrabotki na strukturu i mehanicheskie svojstva opytного zharoprochnogo Ti-splava [Research of influence of modes of isothermal deformation and thermal processing on structure and mechanical properties of pilot heat resisting Ti-alloy] //Tehnologija legkih splavov. 2012. №4. S. 92–98.
 19. Kablov E.N. Materialy dlja izdelija «Buran» – innovacionnye reshenija formirovanija shestogo tehnologicheskogo uklada [Materials for the product «Buran» – innovative solutions of forming of the sixth technological way] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №S1. S. 3–9.