



УДК 535.24

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-6-6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ВЫСОКОГО СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА В СПЛАВАХ НА
ОСНОВЕ ТИТАНА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Н.В. Гундобин

кандидат химических наук

В.И. Титов

кандидат технических наук

Л.В. Пилипенко

Февраль 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.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОГО СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследована возможность фотометрического определения кобальта в интервале концентраций 6–12% (по массе) в сплавах на основе титана. В качестве реагента использован этилендиамин (ЭДА). Изучены факторы устойчивости во времени и селективности реакции кобальта с ЭДА и влияние на его светопоглощение ЭДА в сочетании с некоторыми элементами, содержащимися в сплавах, которые совместно с ЭДА образуют окрашенные (Ni, Cu, Cr) или бесцветные (Zn, Mo, V, Sn) растворимые комплексы. Установлено, что окраска комплекса Co+ЭДА устойчива в течение нескольких часов. Чувствительность реакции составляет 0,1 мкг Co в 1 мл раствора. Светопоглощение кобальта имеет максимум при $\lambda=360$ нм. Для предотвращения выпадения в осадок титана применяли пиррофосфат калия, с которым титан образует растворимые комплексы, не оказывающие влияния на изменение оптической плотности комплекса Co+ЭДА. В результате исследований разработана методика прямого фотометрического определения высокого содержания (6–12% (по массе)) кобальта в сплавах на основе титана. Методика применима для титановых сплавов, не содержащих Cu, Ni и Cr, которые образуют окрашенные комплексы с ЭДА.

Ключевые слова: титан, титановые сплавы, кобальт, фотометрирование, методика определения содержания кобальта.

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

Study of possibility of determination of high cobalt content in titanium-based alloys by photometric method

A possibility of photometric determination of cobalt content in titanium-based alloys within the concentration range of 6–12% mass. was studied. Ethylene diamine (EDA) was used as reactant. The studies were focused on factors of stability in time and selectivity of the reaction of Co with EDA and its influence on light absorption of EDA in combination with some elements contained in the alloys, which form colored EDA (Ni, Cu, Cr) or colorless (Zn, Mo, V, Sn) soluble complexes. It was established that the color of a complex with EDA was stable within several hours. Reaction sensitivity is 0.1 microgram of Co in 1 milliliter of solution. The light absorption of cobalt has its maximum at $\lambda=360$ nm. In order to prevent precipitation of titanium, potassium pyrophosphate was applied, since it forms with titanium soluble complexes, which do not affect changes in optical density of Co+EDA complex. This work resulted in the development of a technique for a direct photometric determination of high content of cobalt (6–12% mass.) in titanium-based alloys. This technique is applicable to titanium alloys without Cu, Ni and Cr, which form colored complexes with EDA.

Keywords: titanium, titanium alloys, cobalt, photometry, a technique for determination of cobalt content.

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

Стратегические пути развития авиационной промышленности на ближайшую перспективу и, в частности, авиационного материаловедения изложены в различных работах [1–9]. В настоящее время большое внимание уделяется разработке, производству и исследованиям различных свойств титановых сплавов.

Титановые сплавы являются важнейшим конструкционным материалом в авиа-, ракето- и кораблестроении [10–12]. Легирование титана позволяет в 2–3 раза повысить его прочность, иногда и коррозионную стойкость. Основной легирующий элемент в промышленных титановых сплавах – алюминий. На основе системы Ti–Al разработана серия свариваемых титановых сплавов. Алюминий присутствует почти во всех сплавах на основе титана. Значение системы Ti–Al для титановых сплавов сравнимо со значением системы Fe–C для сплавов на основе железа. Исследованию свойств титановых сплавов посвящены работы [13–17].

Следующими (после алюминия) по важности легирующими элементами для титановых сплавов являются ванадий и молибден, стабилизирующие β -фазу титана. Система Ti–Al–V составляет основу большинства высокопрочных титановых сплавов, а система Ti–Al–Mo – основу жаропрочных титановых сплавов.

Одним из основных недостатков применения β -стабилизирующих элементов (ванадия и молибдена) является их высокая стоимость. Поэтому разработчиками титановых сплавов было решено заменить эти элементы на менее дорогой кобальт, который также является β -стабилизирующим элементом. В связи с этим возникла необходимость разработки методики определения содержания кобальта в титановых сплавах.

Известно, что определение содержания кобальта в сплавах проводится фотометрическим методом с реагентом нитрозо-R-соль в диапазоне концентраций от 1 до 6% (по массе) [18]. Вследствие высокой чувствительности (0,002 мкг/мл) применение этого метода для определения более высокого содержания кобальта в сплавах не рекомендуется, так как при этом увеличивается погрешность определения.

Обычно высокое содержание кобальта (6–12% (по массе)) в сплавах определяли по интенсивности окраски хлоридных комплексов кобальта (чувствительность определения содержания кобальта $\sim 0,2$ мкг/мл), однако степень окраски хлоридных комплексов сильно зависит от температуры раствора и концентрации хлор-ионов и остается стабильной лишь в концентрированной соляной кислоте, что создает существенные неудобства в работе.

Целью данной работы является исследование возможности определения содержания кобальта (6–12% (по массе)) в сплавах на основе титана фотометрическим методом с реагентом – этилендиамином (ЭДА). Известно применение в аналитической химии этилендиамина и его производных в качестве маскирующих реагентов (в основном в комплексонометрии и амперометрии) [19–21].

В научно-технической литературе описана работа по фотометрическому методу определения содержания кобальта с этилендиамином. Реакция протекает в щелочном растворе при pH=10–12. Кобальт образует с ЭДА комплексное соединение желто-бурого цвета.

Для определения показателей реакции кобальта с ЭДА с точки зрения устойчивости и селективности было исследовано взаимодействие ЭДА с рядом элементов, входящих в состав анализируемых сплавов (Ni, Cu, Cr, Al, Mo, V, Sn, Ti). Предполагали, что сочетание свойств ЭДА, как сравнительно сильного органического основания и лиганда, образующего прочные комплексные соединения с ионами многих металлов, обеспечит существенные отличия в поведении ряда элементов в водных растворах и, например, аммиака.

Выявлено, что устойчивость этилендиаминатов металлов больше по сравнению с аммиакатами, что приводит к удержанию в растворе ионов металлов, обычно выпа-

дающих в осадок из аммиачных растворов, что означает возможность повышения селективности методов разделения и концентрирования.

Ряд элементов, включая титан, образуют с ЭДА нерастворимые комплексы. Для предотвращения выпадения в осадок титана при определении содержания кобальта с ЭДА в титановых сплавах была проверена устойчивость окраски комплекса от времени с помощью измерений оптической плотности подготовленных к анализу растворов, содержащих Со+ЭДА, через определенные параметры времени. Установлено, что окраска устойчива в течение нескольких часов.

Однако перед применением данной реакции с целью определения содержания Со в каких-либо конкретных объектах проверили влияние на нее различных комплексантов, необходимых для удержания в растворе элементов, образующих осадки с ЭДА и увлекающих с собой кобальт. Изучено влияние на реакцию образования комплекса Со+ЭДА таких комплексантов (окислителей), как лимонная, винная, щавелевая кислоты, трилон Б, фторид аммония.

При этом установлено, что оптическая плотность комплекса Со+ЭДА понижается. При дальнейшем подборе необходимого комплексанта был опробован пиррофосфат калия, с которым многие элементы, включая титан, образуют растворимые комплексы, не оказывающие влияния на изменение оптической плотности комплекса Со+ЭДА.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали:

- серную кислоту, разбавленную водой в соотношении 1:4;
- азотную кислоту (плотность 1,4);
- 10%-ный водный раствор пиррофосфата калия;
- 5%-ный водный раствор этилендиамина;
- стандартный раствор кобальта (0,0009474 г/мл);
- стандартный раствор титана (5 мг/мл) в 10%-ном H_2SO_4 .

Результаты

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии кобальта с этилендиамином в водном щелочном растворе при $pH=10-12$ с образованием окрашенного в желто-бурый цвет комплексного соединения Со+ЭДА, интенсивность окраски которого пропорциональна содержанию кобальта. Чувствительность реакции 0,1 мкг Со в 1 мл раствора. Максимум светопоглощения при длине волны $\lambda=360$ нм.

Для предотвращения выпадения в осадок гидроксида титана, в раствор вводится пиррофосфат калия в количестве 10 мл 10%-ного водного раствора. Методика распространяется на титановые сплавы, не содержащие Cu, Cr, Ni, Fe и образующие окрашенные комплексы с ЭДА.

Проведение анализа

Навеску сплава (5 г) растворяли в 50 мл серной кислоты, разбавленной водой в соотношении 1:4 в стакане емкостью 250 мл. После растворения стружки растворы окисляли по каплям азотной кислотой и дважды доводили до паров серной кислоты. Затем переливали в мерные колбы емкостью 100 мл. Для фотометрирования отбирали аликвотную часть раствора 5 мл в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляли 10 мл раствора пиррофосфата калия и 5 мл этилендиамина. Через 10 мин раствор фотометрировали на спектрофотометре ПЭ-5400В при длине волны 360 нм в кювете 0,5 см. В качестве раствора для сравнения использовали раствор «холостой» пробы (навеска чистого титана, не содержащего кобальт), прошедший все этапы анализа. Расчет процентного содержания кобальта проводили по градуировочному графику, построенному по значени-

ям для растворов чистых солей титана и кобальта, либо для стандартных образцов сплавов, близких по составу к анализируемому образцу.

Обсуждение и заключения

При исследовании возможности фотометрического определения высокого содержания (6–12% (по массе)) кобальта в сплавах на основе титана в качестве реагента использован этилендиамин.

Изучены факторы устойчивости во времени и селективности реакции кобальта с ЭДА и влияние на его светопоглощение ЭДА в сочетании с некоторыми элементами, содержащимися в анализируемых сплавах, которые совместно с ЭДА образуют окрашенные (Ni, Cu, Cr) или бесцветные (Zn, Mo, V, Sn) растворимые комплексы. Для таких элементов, как Al, Ti, Zr и Mg характерно выпадение в осадок. Установлено, что окраска комплекса Co+ЭДА устойчива в течение нескольких часов. Чувствительность реакции 0,1 мкг Co в 1 мл раствора. Светопоглощение кобальта имеет максимум при $\lambda=360$ нм.

Для удержания в анализируемом растворе титана применяли пирофосфат калия, с которым многие элементы, включая титан, образуют растворимые комплексы, не оказывающие влияния на изменение оптической плотности комплекса Co+ЭДА.

Разработана методика прямого фотометрического определения высокого содержания (6–12% (по массе)) кобальта в сплавах на основе титана. Методика распространяется на титановые сплавы, не содержащие Cu, Ni, Cr, которые образуют окрашенные комплексы с ЭДА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
3. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМ //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №5. С. 79–82.
4. Хорев А.И., Белов С.П., Глазунов С.Г. Металловедение титана и его сплавов. М.: Металлургия. 1992. 352 с.
5. 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.
6. 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. №5. С. 196–206.
7. 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.
8. Ночовная Н.А., Скворцова С.В., Анищук Д.С., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Умарова О.З. Отработка технологии получения опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb //Титан. 2013. №4. С. 24–29.
9. 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.
10. 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).

11. 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).
12. 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.
13. 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.
14. 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).
15. 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.
16. 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.
17. 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. 9–13.
18. ОСТ 90136–96. Сплавы никелевые жаропрочные. Методы определения кобальта.
19. Канаев Н.А. Ускоренное определение редкоземельных металлов в сплавах. М.: Металлургия. 1971. 220 с.
20. Флашка Г.Ф., Шварценбах Г.М. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
21. Юрист И.М. Полиэтиленполиамин как маскирующий реагент при комплексонометрическом определении свинца //Заводская лаборатория. 1968. Т. 34. №5. С. 539–540.

REFERENCES LIST

1. 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] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 7–17.
2. Kablov E.N. Sovremennye materialy – osnova innovacionnoj modernizacii Rossii [Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia] //Metally Evrazii. 2012. №3. S. 10–15.
3. Kablov E.N. К 80-letiju VIAM [On the 80th anniversary of VIAM] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2012. T. 78. №5. S. 79–82.
4. Horev A.I., Belov S.P., Glazunov S.G. Metallovedenie titana i ego spлавov [Physical metallurgy of titanium and its alloys]. М.: Metallurgija. 1992. 352 s.
5. Antashev V.G., Nochovnaja N.A., Shirjaev A.A., Izotova A.Ju. Perspektivy razrabotki novyh titanovyh spлавov [Prospects for the development of new titanium alloys] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №S2. S. 60–67.
6. Nochovnaja N.A., Ivanov V.I., Alekseev E.B., Kochetkov A.S. Puti optimizacii jekspluatacionnyh svojstv spлавov na osnove intermetallidov titana [Ways to optimize the performance properties of intermetallic alloys based on titanium] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 196–206.
7. Nochovnaja N.A., Alekseev E.B., Jasinskij K.K., Kochetkov A.S. Specifika plavki i sposoby poluchenija slitkov intermetallidnyh titanovyh spлавov s povyshennym sodержaniem niobija [Specificity of fusion and methods for producing ingots of titanium intermetallic alloys with higher niobium content] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №S2. S. 53–59.
8. Nochovnaja N.A., Skvorcova S.V., Anishhuk D.S., Alekseev E.B., Panin P.V., Umarova O.Z. Otrabotka tehnologii poluchenija opytного zharoprochnого сплава na osnove intermetallida Ti₂AlNb [Development of the technology for producing test superalloy based intermetallic Ti₂AlNb] //Titan. 2013. №4. S. 24–29.
9. Nochovnaja N.A., Antashev V.G., Shirjaev A.A., Alekseev E.B. Issledovanie vlijanija rezhimov izotermicheskogo deformirovanija i termicheskogo obrabotki na strukturu i mehanicheskie

- svojstva opytnogo zharoprochnogo Ti-splava [The study on the effect of isothermal deformation and heat treatment on the structure and mechanical properties of Ti-experienced heat-resistant alloy] //Tehnologija legkih splavov. 2012. №4. S. 92–98.
10. Horev A.I. Fundamental'nye i prikladnye raboty po konstrukcionnym titanovym splavam i perspektivnye napravlenija ih razvitija [Fundamental and applied research in structural titanium alloys and future directions of their development] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 04 (viam-works.ru).
 11. Kashapov O.S., Novak A.V., Nochovnaja N.A., Pavlova T.V. Sostojanie, problemy i perspektivy sozdaniya zharoprochnyh titanovykh splavov dlja detalej GTD [Status, problems and prospects of creating heat-resistant titanium alloys for GTD parts] //Trudy VIAM. 2013. №3. St. 02 (viam-works.ru).
 12. Nochovnaja N.A., Panin P.V., Kochetkov A.S., Bokov K.A. Sovremennye zharoprochnye splavy na osnove gamma-aljuminida titana: perspektivy razrabotki i primeneniya [Modern heat-resistant alloys based on gamma titanium aluminide: development and application prospects] //MiTOM. 2014. №7. S. 23–27.
 13. 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 in the use of vacuum-arc furnace ALD VAR L200 for melting ingots of high-temperature alloys based on titanium aluminides] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №2. S. 27–33.
 14. Nochovnaja N.A., Panin P.V. Analiz ostatochnyh makronaprjazhenij v svarnyh soedinenijah titanovykh splavov raznykh klassov [Analysis of residual macroscopic stresses in welded joints of titanium alloys of different classes] //Trudy VIAM. 2014. №5. St. 02 (viam-works.ru).
 15. Panin P.V., Shirjaev A.A., Dzunovich D.A. Postroenie temperaturno-koncentracionnoj diagrammy fazovogo sostava titanovogo splava VT6, dopolnitel'no legirovannogo vodorodom [Construction of the temperature-concentration phase diagram of the titanium alloy BT6 additionally doped with hydrogen] //Tehnologija mashinostroeniya. 2014. №3. S. 5–9.
 16. 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 listovykh polufabrikatah iz titanovykh splavov [Influence of parameters of thermal and thermomechanical processing on texture formation in leaf semi-finished products from titanium alloys] //Tehnologija mashinostroeniya. 2012. №8. S. 8–12.
 17. Kovtunov A.I., Mjamin S.V. Issledovanie tehnologicheskikh i mehanicheskikh svojstv sloistyh titanialjuminievych kompozicionnykh materialov, poluchennykh zhidkofaznym sposobom [Investigation of processing and mechanical properties titanoaluminum layered composite material obtained by the liquid phase method] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 9–13.
 18. OST 90136–96. Splavy nikel'nye zharoprochnye. Metody opredelenija kobal'ta [Alloys of nickel superalloys. Methods for determination of cobalt].
 19. Kanaev N.A. Uskorennoe opredelenie redkozemel'nykh metallov v splavah [Fast determination of rare earth metals in alloys]. M.: Metallurgija. 1971. 220 s.
 20. Flashka G.F., Shvarcenbah G.M. Kompleksonometricheskoe titrovaniye [Complexometric titrations]. M.: Himija. 1970. 360 s.
 21. Jurist I.M. Polijetilenpoliamin kak maskirujushhij reagent pri kompleksometricheskom opredelenii svinca [Polyethylenepolyamine as a masking reagent in complexometric determination of lead] //Zavodskaja laboratorija. 1968. T. 34. №5. S. 539–540.