



УДК 669.293:669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-5-5

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕ-
ВЫХ СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДО 30% (ПО МАССЕ)
МОЛИБДЕНА**

Н.В. Гундобин

кандидат химических наук

В.И. Титов

кандидат технических наук

Л.В. Пилипенко

Июль 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.

УДК 669.293:669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-5-5

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДО 30% (ПО МАССЕ) МОЛИБДЕНА

Одним из трудноопределяемых легирующих элементов в жаропрочных никелевых сплавах при одновременном присутствии в них других элементов, таких как молибден, тантал, цирконий, гафний и другие, является ниобий.

Создание новой серии жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) для газотурбинных двигателей (ГТД) последнего поколения, энергетических установок с охлаждением лопаток, позволяющим увеличить температуру газа перед турбиной до 2100–2200 К, невозможно без разработки новых технологий изготовления необходимых сплавов и полуфабрикатов, позволяющих решать поставленные задачи.

С целью контроля содержания ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, легированных до 30% (по массе) молибденом, разработана методика определения содержания Nb в интервале концентраций 1–15% (по массе) спектрофотометрическим методом с применением реагента – пиридилазорезорцина.

Ключевые слова: *методика, ниобий, молибден, реагент пиридилазорезорцина, спектрофотометрия, кислоты, жаропрочные никелевые сплавы.*

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

DETERMINATION OF NIOBIUM IN NICKEL SUPERALLOYS CONTAINING UP TO 30 WT% MOLYBDENUM

One of the difficult-defined number of alloying elements in high-temperature nickel alloys, while alloys in the presence of interfering elements molybdenum, tantalum, zirconium, hafnium, et al. Is niobium. Creation of a new series of heat-resistant nickel alloys (ZHNS) for gas turbine engines (GTE) for the latest generation of power plants with cooling vanes, allowing to increase the temperature of the gas to 2100–2200 K, requires the development of new technologies for the production of the required alloys and semi-finished products, allowing to solve tasks. In order to control the content of niobium in these heat-resistant nickel alloys developed a method

for determination of niobium in the concentration range of 1–15% by weight. alloys at a content of up to 30% by weight. Molybdenum spectrophotometric method with a reagent piridilazorezortsinom.

Keywords: *methods, niobium, molybdenum, piridilazorezortsinom reagent, spectrophotometry acid nickel superalloys.*

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

Для усовершенствования существующих жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) для газотурбинных двигателей (ГТД) нового поколения, энергетических установок с высокоэффективным охлаждением лопаток необходима разработка новых технологий [1], включающих: легирование со сбалансированным химическим составом (тантал, ниобий, рений) [2]; снижение содержания вредных примесей; микролегирование редкоземельными металлами (РЗМ) [3]; формирование γ' -фазы [4] требуемого размера путем термической обработки.

Из последних разработок можно выделить высокожаропрочный деформируемый никелевый сплав ВЖ175 [5], легированный Co, Cr, W, Mo, Nb, Al, Ti и макродобавками В, La, Sc, Ce, который предназначен для изготовления дисков и других высокотемпературных деталей ГТД.

С целью повышения рабочего ресурса деталей ГТД используются современные ионно-плазменные защитные покрытия [6, 7].

Одним из трудноопределяемых легирующих элементов в жаропрочных никелевых сплавах является ниобий. С целью контроля содержания ниобия в ЖНС разработана методика определения его содержания в интервале концентраций 1–15% (по массе).

Сложность аналитической химии ниобия заключается в склонности его соединений к гидролизу, полимеризации и сополимеризации с элементами соседних групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в легком образовании комплексных соединений и коллоидных растворов [8]. В связи с этим вместо классических гравиметрических и объемных методов исследований со сложными операциями отделения ниобия от других элементов в настоящее время широко применяются спектрофотометрические методы с использованием специальных органических реагентов [9]. Наиболее известные реагенты, используемые для определения содержания ниобия, – бис-

азопроизводные хромотроповой кислоты (сульфохлорфенол С, пикрамин Р и др.) и оксипиридилазосоединения, первое место среди которых занимает пиридилазорезорцин.

Ранее авторами была разработана методика определения содержания ниобия в ЖНС, легированных танталом, с применением реагента сульфонитразо Э [10], который, вступая в реакцию с молибденом, окрашивает раствор, что не позволяет определить содержание ниобия. Реагент ПАР не окрашивает раствор вступая в реакцию с молибденом или танталом [11]. В связи с этим для разработки методики определения содержания ниобия в ЖНС выбран реагент ПАР, который образует окрашенный комплекс с ниобием в тартратном растворе аммония (при $pH=5-7$) и в 0,5–1 н. растворе соляной кислоты, при этом чувствительность реакции выше, чем в 0,75 н. растворе соляной кислоты. В кислой среде реагент ПАР становится более селективным по отношению к ниобию, так как многие элементы не взаимодействуют с ПАР в данных условиях.

Материалы и методы

Для проведения исследований были выбраны следующие материалы:

- кислота плавиковая;
- кислота азотная (плотность $d=1,4$ г/см³);
- водный раствор серной кислоты 1:1 (плотность $d=1,84$ г/см³);
- аммоний виннокислый (соль);
- 0,1%-ный водный раствор пиридилазорезорцина (ПАР);
- раствор фона: 20 мл серной кислоты разбавляют водой, содержащей 20 г виннокислого аммония, в мерной колбе емкостью 500 мл;
- раствор А – стандартный раствор ниобия: навеску 0,145 г Nb₂O₅ смешивают с 3 г пироксернокислого калия методом сплавления в кварцевом тигле под крышкой. При необходимости добавляют по каплям серную кислоту до получения прозрачного плавня, который затем выщелачивают в концентрированной серной кислоте в мерной колбе емкостью 100 мл. Полученный раствор А (1 мл) содержит 1 мг ниобия. Раствор Б готовят путем разбавления раствора А (в 10 раз) 4%-ным раствором виннокислого аммония: 1 мл раствора Б содержит 100 мкг ниобия;
- трилон Б, 0,1 н. раствор.

Исследования проводили на спектрофотометре ПЭ-5400В.

Результаты

При отработке методики проверена зависимость оптической плотности комплексов от концентрации ниобия различной кислотности и соляной кислоты в растворе. Установлено, что максимум оптической плотности комплекса практически не меняется в пределах 0,5–1 н. по соляной кислоте. В этих условиях окрашенный комплекс ниобий–ПАР подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций от 10 до 150 мкг ниобия в 100 мл раствора. Исследования проводили на эталонных и производственных образцах ЖНС. Высоколегированные производственные образцы ЖНС помимо 30% молибдена содержали еще большое количество вольфрама и титана, поэтому растворение сплавов (в виде стружки) проводили в смеси плавиковой и азотной кислот с последующим выпариванием растворов с серной кислотой до выделения паров SO_3 . В качестве комплексанта для ниобия и земельных кислот в кислой среде использовали виннокислый аммоний (при этом все компоненты сплава, включая ниобий, оставались в растворе). Ниобий образует окрашенные комплексные соединения с реагентом ПАР только в виде трехкомпонентных или смешанных комплексов с оксалат-тарtrat-ионами или другими комплексантами. В отсутствие комплексантов окраска комплекса ниобий–ПАР не проявляется. Максимум оптической плотности комплекса ниобий–ПАР достигается при концентрации тартрата аммония 0,2 мг/мл и до концентрации 10 мг/мл остается постоянным, при этом максимум концентрации ионов SO_4^{2-} в объеме 100 мл составляет 200 мг. Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе и в испытуемых пробах должна быть строго одинаковой для построения градуировочного графика. Устойчивость окраски комплексов остается постоянной в течение суток. На основании проведенных экспериментов подобраны оптимальные условия определения содержания ниобия в ЖНС и составлена методика анализа.

Метод основан на измерении оптической плотности комплекса ниобий–ПАР в тартратном растворе аммония при кислотности 0,75 н. по соляной кислоте. Метод позволяет определять содержание ниобия в ЖНС, легированных Fe, Cr, Co, Mo, Al, Zr. Максимум светопоглощения комплекса находится при длине волны $\lambda=536$ нм в кювете длиной 5 см. Метод заключается в следующем: навеску сплава массой 0,1 г растворяли в 30 мл плавиковой кислоты с последующим окислением 3–5 мл азотной кислоты до полного растворения навески, после чего к раствору добавляли 10 мл серной кислоты, разбавленной водой в соотношении 1:1, и выпаривали до появления ее паров. Затем раствор охлаждали, добавляли 4 г виннокислого аммония, воду и растворяли соли при нагревании. Раствор помещали в мерную колбу емкостью 100 мл и доводили водой до необходимого объема. Для фотометрирования в мерную колбу емкостью 100 мл отби-

рали аликвотную часть раствора (2 мл), добавляли раствор фона до объема 10 мл, 1 н. раствора соляной кислоты (60–70 мл), 0,1 н. раствора трилона Б (0,5 мл), через 15 мин добавляли ПАР (2 мл) и разбавляли 1 н. раствором соляной кислоты до метки. Замер оптической плотности раствора проводили через 3 или 12 ч. В качестве раствора для сравнения использовали холостую пробу (на все реактивы).

Содержание ниобия находят по соответствующему градуировочному графику или по стандартному образцу с близким содержанием Nb. Расчет производили по формуле

$$C = \frac{av}{v_1g} \cdot 100\%,$$

где a – количество ниобия, найденное в соответствии с показанием прибора, г; v – объем мерной колбы, мл; v_1 – объем аликвотной части раствора, мл; g – навеска сплава, г.

Обсуждение и заключения

Проведены исследования по переводению аналитической пробы сплава в раствор. Подобран реагент (ПАР) для получения окрашенного комплекса с ниобием. Изучено влияние компонентов сплава на измерение оптической плотности комплекса ниобий–ПАР. В результате исследований разработана методика определения содержания 1–15% (по массе) ниобия с достигнутым абсолютным отклонением 0,1–0,5% (по массе) на фоне основы и компонентов высоколегированного никелевого сплава, легированного до 30% (по массе) молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
2. 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.
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 97–105.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической структурой

- ской и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
5. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Новый жаропрочный никелевый сплав для дисков газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) //Материаловедение. 2010. №7. С. 24–28.
 6. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 71–81.
 7. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
 8. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука. 1967. 352 с.
 9. Елинсон С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М.: Атомиздат. 1973. 288 с.
 10. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Спектрофотометрическое определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих тантал //Труды ВИАМ. 2014. №8. Ст. 10 (viam-works.ru).
 11. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука. 1965. 267 с.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nikelevye litejnye zharoprochnye splavy novogo pokolenija [Nickel foundry hot strength alloys of new generation] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
2. 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 to 2030»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Rigin V.E., Gorjunov A.V. Sovremennye tehnologii poluchenija prutkovykh zagotovok iz litejnyh zharoprochnykh splavov novogo

- pokolenija [Modern technologies of receiving bar preparations from foundry hot strength alloys of new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 97–105.
4. Kablov E.N., Bondarenko Ju.A., Echin A.B., Surova V.A. Razvitie processa napravlennoj kristallizacii lopatok GTD iz zharoprochnyh splavov s monokristallicheskoj i kompozicionnoj strukturoj [Development of process of the directed crystallization of blades of GTD from hot strength alloys with single-crystal and composition structure] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 3–8.
 5. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M. Novyj zharoprochnyj nikelovyj splav dlja diskov gazoturbinnih dvigatelej (GTD) i gazoturbinnih ustanovok (GTU) [New heat resisting nickel alloy for disks of gas turbine engines (GTD) and gas turbine units (GTU)] //Materialovedenie. 2010. №7. S. 24–28.
 6. Mubojadzhan S.A., Aleksandrov D.A., Gorlov D.S., Egorova L.P., Bulavinceva E.E. Zashhitnye i uprochnjajushhie ionno-plazmennye pokrytija dlja lopatok i drugih otvetstvennyh detalej kompressora GTD [Protective and strengthening ion-plasma coverings for blades and other responsible details of the GTD compressor] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 71–81.
 7. Kablov E.N., Mubojadzhan S.A. Zharostojkie i teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbiny vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat resisting and heat-protective coverings for turbine blades of high pressure of perspective GTD] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 60–70.
 8. Gibalo I.M. Analiticheskaja himija niobija i tantala [Analytical chemistry of niobium and tantalum]. M.: Nauka. 1967. 352 s.
 9. Elinson S.V. Spektrofotometrija niobija i tantala [Niobium and tantalum spectrophotometry]. M.: Atomizdat. 1973. 288 s.
 10. Gundobin N.V., Titov V.I., Pilipenko L.V., Dvoreckov R.M. Spektrofotometricheskoe opredelenie niobija v zharoprochnyh nikelovyh splavah, sodержashhih tantal [Spectrophotometric definition of niobium in the heat resisting nickel alloys containing tantalum] //Trudy VIAM. 2014. №8. St. 10 (viam-works.ru).
 11. Elinson S.V., Petrov K.I. Analiticheskaja himija cirkonija i gafnija [Analytical chemistry of zirconium and hafnium]. M.: Nauka. 1965. 267 s.