

УДК 621.3.088:669.245

Н.В. Гундобин¹, В.И. Титов¹, Л.В. Пилипенко¹, Р.М. Дворецков¹**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Ti**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-56-61

Рассмотрен способ определения содержания бора (0,002–0,1% (по массе)) в сплавах системы Ni-Ti (нитинол) с применением экстракционно-фотометрического метода.

Для осуществления фотометрирования растворов сплава системы Ni-Ti выбран реагент нитрохромпиразол, который в кислотном растворе борсодержащего сплава образует комплексное соединение с анионом тетрафторида бора (BF_4^-) малинового цвета. При этом интенсивность окраски анализируемого раствора пропорциональна содержанию в нем бора. Для повышения воспроизводимости анализа, снижения уровня погрешности и исключения влияния примесей Nb, Ti, Zr, Fe, W и других, содержащихся в сплавах такого типа, предложен способ отделения комплексного соединения бора с нитрохромпиразолом от мешающих компонентов сплава с помощью его экстракции дихлорэтаном.

На основании проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения содержания бора в интервале концентраций 0,002–0,1% (по массе) в сплавах системы Ni-Ti с хорошо воспроизводимыми результатами при допустимом отклонении $\pm 0,0005$ – $0,0025\%$ (по массе) соответственно.

Ключевые слова: нитинол, бор, фотометрия, экстракция, нитрохромпиразол, дихлорэтан, методика измерений.

This article describes a technique of the determination of boron (0,002–0,1 % wt.) in alloys of the Ni-Ti system (nitinol) using extraction-photometric method. To perform photometric measurements of solutions of Ni-Ti alloy nitrochrompyrazol reagent was selected, which forms a complex compound of magenta color with an anion of BF_4^- in the acidic solution of boron-bearing alloy. The intensity of color is proportional to boron concentration in the sample solution. In order to enhance reproducibility of analysis, reduce errors and eliminate the influence of impurities Nb, Ti, Zr, Fe, W and others, which are often presented in alloys of this type, a method of separating nitrochrompyrazol-boron complex compound from interfering components of alloy by means of its extraction by dichloroethane is proposed. On basis of the study a measurement technique of extraction-photometric determination of boron in the concentration range of 0,002–0,1% wt. in alloys of the Ni-Ti system has been developed with good reproducible results and the permissible deviations, respectively $\pm 0,0005$ – $0,0025\%$ wt.

Keywords: nitinol, boron, photometry, extraction, nitrochrompyrazol, dichloroethane, measurement technique.

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

В авиационном материаловедении новые сплавы, способные длительно эксплуатироваться в агрессивных средах при высоких температурах, обладающие повышенной жаропрочностью в газовом потоке ГТД при температурах выше 1200°C, создаются на основе базовых элементов: никеля, титана, алюминия и т. д. В результате получают современные марки никелевых жаропрочных сплавов, из которых производятся турбо-

реактивные двигатели с повышенным ресурсом работы, способные выдерживать высокие динамические нагрузки [1–9].

Из сплавов системы Ni–Ti после введения в них различных элементов, таких как ниобий, тантал, цирконий, германий, золото и других, придающих этим сплавам свойство работать в различных температурных диапазонах, изготавливают специальные материалы с памятью формы для узких температурных интервалов эксплуатации [10–12].

Небольшие добавки бора (тысячные и сотые доли процента) придают сплавам мелкозернистость, что приводит к улучшению их механических свойств (прочность, пластичность) [13]. Одной из ответственных фазовых структур никелевых сплавов является γ' -фаза в виде соединения Ni_3Al . Детальное описание исследований влияния содержания бора и углерода на структуру и свойства легированного соединения Ni_3Al приведено в диссертационной работе О.А. Базылевой [14].

Точное дозирование примесных добавок бора в сплавы типа нитинол требует правильного контроля его содержания в составе сплава, для этого необходимо иметь надежную методику его определения. Таким образом, целью данной работы является разработка методики определения содержания бора (0,002–0,1% (по массе)) в сплавах системы Ni–Ti.

Опубликовано много работ по определению содержания бора в различных материалах разными методами. Определению низких концентраций бора калориметрическим, люминесцентным, спектрофотометрическим, атомно- и нейтронно-абсорбционным, плазменно-фотометрическим, спектрально-эмиссионным методами посвящены работы [15–19].

Из всего разнообразия методов наиболее доступным, распространенным и высокоточным является спектрофотометрический метод, в котором используются органические реагенты для образования окрашенного комплексного соединения.

По аналитической значимости и фотометрической приемлемости органические реагенты делятся на две группы:

- производные антрахинона (хинализарин, кармин, диантримид и др.), которые взаимодействуют только в растворах концентрированной серной кислоты;
- реагенты, взаимодействующие в слабокислой, слабощелочной, спиртовой или водной средах (куркумин, метиленовый голубой, нитрохромпиразол и др.).

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие материалы:

- кислота фосфорная, разбавленная водой в соотношении 3:2 (ГОСТ 6552–80);
- 5%-ный раствор фтористоводородной кислоты ОСЧ (ТУ-6-09-3401–75);
- 30%-ный раствор пергидроля ХЧ (ГОСТ 10929–64);
- дихлорэтан ЧДА (ГОСТ 5840–51);
- 0,04%-ный раствор нитрохромпиразола;
- стандартный раствор бора.

Подготовка стандартного раствора бора производилась следующим образом: навеску борной кислоты ХЧ массой 0,2858 г (ГОСТ 9656–61) растворяют в дистиллированной воде, переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки. Полученный таким образом раствор А содержит 0,0001 г/мл бора. Путем соответствующего разбавления (в 10 раз) готовят стандартный раствор Б, содержащий 0,00001 г/мл бора. Хранить стандартный раствор бора лучше в полиэтиленовой посуде.

Результаты

В результате проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения содержания бора в интервале концентраций 0,002–0,1%

(по массе) в сплавах системы Ni–Ti с использованием реагента нитрохромпиразола, с которым бор образует комплексное соединение. Обработка всех этапов методики проводилась на производственных образцах сплава типа нитинол, содержащего бор.

При комплексообразовании условия проведения реакции очень жесткие. Титан, а также такие элементы, как Nb, Zr, Fe, W, которые в виде легирующих элементов или примесей могут присутствовать в сплавах системы Ni–Ti, создают помехи при определении содержания бора. В связи с этим для повышения точности определения малых содержаний бора применяли предварительное отделение бора из кислотного раствора сплава от мешающих элементов путем его экстрагирования в виде комплексного соединения с нитрохромпиразолом и последующее фотометрирование. Экстрагирование основано на извлечении неводными растворителями солей, образованных в кислотном растворе анионом BF_4^- и соответствующим органическим реагентом. В качестве реагента использован антипириновый краситель – нитрохромпиразол как один из наиболее селективных реагентов на бор. В качестве экстрагирующего растворителя был выбран дихлорэтан, являющийся наиболее оптимальным.

Содержание (C_B , % по массе) бора рассчитывается по калибровочному графику и по формуле:

$$C_B = a \cdot 100/m,$$

где a – количество бора, найденное по калибровочному графику, г; m – масса навески испытуемого образца, г.

Для калибровочного графика шкала стандартных растворов готовится на основе сплава нитинол, не содержащего бор, которая может храниться продолжительное время. При отработке методики особое внимание уделялось тому факту, что соединения бора присутствуют почти во всех реактивах, стеклянной посуде и пыли, имеющейся в воздухе. Таким образом, при определении содержания бора, особенно низких концентраций, с целью свести к минимуму возможность загрязнения пробы и, следовательно, снизить ошибку при определении его количества, необходимо соблюдать меры предосторожности:

- производить растворение металлического образца в кварцевой или полиэтиленовой посуде;
- хранить реактивы закрытыми в кварцевых или полиэтиленовых сосудах;
- для анализа применять реактивы категории ОСЧ.

Экспериментальная часть

Экстракционно-фотометрический метод определения содержания бора основан на образовании комплексного соединения бора, находящегося в растворе в виде тетрафторбората (ион BF_4^-) с нитрохромпиразолом. Реакция проходит в фосфорнокислой среде. Комплексное соединение, окрашенное в малиновый цвет, извлекается из раствора экстракцией с помощью дихлорэтана. Оптическая плотность экстракта замеряется сразу после окончания экстрагирования на спектрофотометре ПЭ-5400В в кювете длиной 5 мм на длине волны 575 нм. Раствором сравнения при этом служит чистый дихлорэтан. Из полученного значения величины оптической плотности экстракта вычитают оптическую плотность холостой пробы на реактивы.

Выполнение анализа

Навеска испытуемого образца сплава берется в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию бора в определенном диапазоне концентраций (табл. 1).

Таблица 1

Диапазоны определяемого содержания бора и масса навесок испытуемого образца

Содержание бора, % (по массе)	Масса навески, г
0,001–0,005	0,5
0,005–0,01	0,25
0,01–0,1	0,1

Навеску испытуемого образца помещают в кварцевую колбу вместимостью 100 мл, приливают 30 мл фосфорной кислоты и нагревают для растворения сплава. После полного растворения сплава добавляют 10–15 мл пергидроля для окисления его компонентов, затем раствор кипятят 10–15 мин для разложения избытка пергидроля. Далее раствор охлаждают и переводят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

Аликвотную часть раствора объемом 1 мл (при содержании бора до 0,05% (по массе)) или 0,5 мл переводят в сухой полиэтиленовый сосуд емкостью 50 мл (если аликвотная часть раствора была объемом 0,5 мл, то добавляют еще 0,5 мл фосфорной кислоты, разбавленной водой в соотношении 3:2). После этого вводят 8 капель 5%-ного раствора фтористоводородной кислоты, хорошо перемешивают круговым движением полиэтиленового сосуда и оставляют на 10 минут. Затем приливают 10 мл дистиллированной воды, 0,6 мл раствора нитрохромпиразола, 5 мл дихлорэтана и экстрагируют комплексное соединение бора путем кругового движения полиэтиленового сосуда с содержимым в течение 1 мин.

По окончании экстракции содержимое полиэтиленового сосуда переводят в делительную воронку, сливают нижний органический слой в сухую кювету с рабочей длиной 5 мм и измеряют оптическую плотность органического слоя на спектрофотометре ПЭ-5400В. Раствором сравнения при этом служит чистый дихлорэтан. Из полученного значения величины оптической плотности экстракта вычитают оптическую плотность холостой пробы на реактивы.

Искомое содержание бора (C_B , % по массе) рассчитывают по калибровочному графику и по формуле:

$$C_B = aT \cdot 100/m,$$

где a – количество стандартного раствора бора, определенное по графику, мл; T – титр стандартного раствора Б, равный 0,00001 г/мл бора; m – масса навески испытуемого образца, г.

Если аликвотная часть испытуемого раствора была равна 0,5 мл, то полученный результат умножается на два.

Построение калибровочного графика

Берут шесть навесок сплава типа нитинол массой 0,2 г каждая, не содержащего бора. Растворяют каждую навеску в 30 мл фосфорной кислоты в кварцевой посуде при нагреве. По окончании растворения навесок компоненты сплава окисляют 10 каплями пергидроля, растворы кипятят 10–15 мин для удаления избытка пергидроля, затем растворы охлаждают и переводят в мерные колбы вместимостью 50 мл, куда предварительно добавлен стандартный раствор Б в количестве 1–5 мл и без него. Далее растворы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Из каждой колбы отбирают аликвотную часть раствора объемом 1 мл, переводят в сухие полиэтиленовые стаканы емкостью 100 мл. После этого вводят 8 капель 5%-ного раствора фтористоводородной кислоты, хорошо перемешивают круговым движением полиэтиленового сосуда и оставляют на десять минут. Затем приливают

10 мл дистиллированной воды, 0,6 мл раствора нитрохромпиразола, 5 мл дихлорэтана и экстрагируют комплексное соединение бора путем кругового движения полиэтиленового сосуда с содержимым в течение 1 мин.

По окончании экстракции содержимое полиэтиленового сосуда переводят в делительную воронку, сливают нижний органический слой в сухую кювету с рабочей длиной 5 мм и измеряют оптическую плотность органического слоя на спектрофотометре ПЭ-5400В.

Из полученных значений оптической плотности по шкале стандартных растворов бора вычитают оптическую плотность «холостой» пробы и строят калибровочный график, указывая на горизонтальной оси количество бора в граммах, а на вертикальной – соответствующую оптическую плотность.

Допустимые отклонения при определении содержания бора не должны превышать величин, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Допустимые отклонения

Содержание бора, % (по массе)	Допускаемое отклонение, % (по массе)
0,002–0,01	±0,0005
0,01–0,1	±0,0025

На основании проведенных исследований выбран наиболее оптимальный органический реагент – нитрохромпиразол. В кислотном растворе на основе фосфорной и фтористоводородной кислот с растворенным борсодержащим образцом сплава Ni–Ti образуется анион BF_4^- , который в присутствии добавленного реагента (нитрохромпиразола) превращается в комплексное соединение малинового цвета. Для исключения влияния имеющихся в нитиноле элементов (Nb, Ti, Zr, Fe, W) на результаты анализа, предложен способ отделения бора от мешающих компонентов сплава с помощью экстракции комплексного соединения бора с нитрохромпиразолом.

Таким образом, разработана методика, позволяющая определять массовую долю бора в диапазоне концентраций 0,002–0,1% (по массе) в сплавах системы Ni–Ti.

Методика проста в выполнении и имеет хорошо воспроизводимые результаты. В процессе работы было выявлено влияние различных количеств фтор-иона, кислотности среды и подобраны оптимальные условия для определения содержания бора в сплавах типа нитинол.

Обсуждение и заключения

Для разработки методики определения содержания бора (0,002–0,1% (по массе)) в сплавах системы Ni–Ti применен экстракционно-фотометрический метод.

Для осуществления фотометрирования анализируемых растворов выбран красящий реагент – нитрохромпиразол, который в кислотном растворе борсодержащего сплава образует комплексное соединение с анионом тетрафторида бора (BF_4^-) малинового цвета. Интенсивность окраски анализируемого раствора при этом пропорциональна содержанию в нем бора.

Для повышения воспроизводимости проводимого анализа и исключения влияния элементов (Nb, Ti, Zr, Fe, W), предложен способ отделения бора от мешающих компонентов сплава с помощью экстракции его комплексного соединения дихлорэтаном.

Разработанная методика экстракционно-фотометрического определения содержания бора в интервале концентраций 0,002–0,1% (по массе) в сплавах системы Ni–Ti обладает хорошо воспроизводимыми результатами при допустимом отклонении $\pm 0,0005$ – $0,0025\%$ (по массе) соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО «Сатурн» // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 6–8.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высокотеплонагруженных деталей газотурбинных двигателей // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №SP4. С. 13–19.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Производство литых прутковых (шихтовых) заготовок из современных литейных высокожаропрочных сплавов / В сб. тр. научн.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: Наука Сервис, 2011. Т. 1. С. 31–38.
6. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сулова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 3–8.
7. 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.
8. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 5–6.
9. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микролегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №4. С. 8–13.
10. Kauffman G.V. The story of National: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications // *The Chemical Educator*. 1997. №2. 1021 p.
11. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti – base shape memory and superelastic alloys // *Mater. Sci. Eng.* 2006. V. 18. P. 438–440.
12. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // *Перспективные материалы*. 2001. №1. С. 23–34.
13. Liu C.T., White C.L., Horton G.U. Effect of boron on grain boundaries in Ni₃Al // *Acta Metallurgica*. 1985. V. 33. №2. P. 213–229.
14. Базылева О.А. Особенности легирования интерметаллида Ni₃Al при создании высокотемпературных жаропрочных сплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 1995. 28 с.
15. Элвелл В.Г., Буд Д.Ф. Анализ новых металлов. М.: Мир, 1970. 220 с.
16. Портер Г., Шуберт Р.К. Бор. Колориметрические методы определения неметаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 217 с.
17. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 286 с.
18. Яковлев П.Я., Козина Г.В. Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1977. №1. С. 42–47.
19. Клитина В.И. Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1976. 22 с.
20. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 116–125.