

УДК 621.791.3:543.847

*В.И. Титов¹, Н.В. Гундобин¹, Л.В. Пилипенко¹***РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЦЕРИЯ В СПЛАВАХ
СИСТЕМЫ Co–Cr–W–Ta–Ti–Ce**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-9-9

В качестве жаропрочных сплавов наряду с никелевыми применяют также сплавы на основе кобальта, которые используют для изготовления деталей, работающих при высоких температурах.

Положительное влияние на предел прочности и длительную прочность, пластичность, ударную вязкость, деформационную способность сплавов при высоких температурах оказывают редкоземельные элементы (РЗМ), которые уменьшают вредное влияние легкоплавких примесей (S, Pb, Sn, Bi), связывая их в тугоплавкие соединения.

Положительное влияние на свойства сплавов редкоземельные элементы проявляют в достаточно узком интервале концентраций, поэтому для получения улучшенных свойств материала необходимо строго контролировать содержание РЗМ в сплавах.

Разработана методика определения содержания церия в сплавах системы Co–Cr–W–Ta–Ti–Ce в интервале концентраций 0,002–0,02% (по массе) с использованием реагента редоксан I.

Ключевые слова: *сплавы, церий, кобальт, методика, этилендиамин, редоксан I.*

Cobalt-based alloys can be applied as superalloys together with nickel ones for parts operating at high temperatures.

Rare earth elements (REM) have positive impact on long-term strength, ductility, viscosity, deformation of the alloy at high temperatures, and reduce the harmful effects of fusible (S, Pb, Sn, Bi), connecting them in refractory compounds.

The positive effect of rare-earth elements on the alloys properties is exercised in a fairly narrow range of concentrations. Therefore, to obtain improved material properties it is necessary to strictly control the REM content in the alloys.

As a result of this work the technique of determination of cerium in Co–Cr–W–Ta–Ti–Ce alloys in the concentrations range 0,002–0,02 wt. % using a reagent redoksan I is developed.

Keywords: *alloys, cerium, cobalt, method, ethylenediamine, redoksan I.*

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 настоящее время в авиационной промышленности широко применяются жаропрочные сплавы на основе никеля, из которых изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания. Эти сплавы работоспособны до температур 1050–1100°C в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках [1–5].

Стратегические задачи современной авиационной науки сосредоточены на создании новых систем для летательных аппаратов, требующих появления сверхлегких материалов для повышения весовой эффективности конструкций, и супержаропрочных

сплавов, необходимых для повышения ресурса работы двигателя и более жестких температурных условий их эксплуатации [6].

Наряду с никелевыми сплавами в качестве жаропрочных применяют также сплавы на основе кобальта. Они используются, главным образом, для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, например, лопаток турбореактивных двигателей. Литейные кобальтовые сплавы имеют хорошие литейные свойства в связи с тем, что упрочнение таких сплавов создается в основном карбидными фазами. При термических ударах и циклических тепловых нагрузках вплоть до 1100°C литые кобальтовые сплавы значительно более стойки, чем никелевые. Характерная особенность кобальтовых сплавов – способность сохранять жаропрочность до температур, незначительно меньших (на ~110°C) температуры их плавления. При температуре ~980°C жаропрочность их намного выше жаропрочности сложнелегированных сплавов на никелевой основе.

Одной из современных технологий повышения свойств литейных жаропрочных сплавов является микролегирование, которое осуществляется путем введения в сплав небольших (до 0,1% (по массе)) добавок легирующих элементов. Небольшое количество редкоземельных металлов положительно влияет на предел прочности и длительную прочность, пластичность, ударную вязкость, деформационную способность сплавов при высоких температурах [7, 8]. Редкоземельные металлы уменьшают вредное влияние легкоплавких примесей (S, Pb, Sn, Bi), связывая их в тугоплавкие соединения.

Микролегирующими элементами являются наиболее доступные РЗМ, например, церий, иттрий и лантан. Присутствие этих элементов в сплавах позволяет обеспечить также низкую окисляемость сплавов на воздухе при повышенных температурах.

Благотворное воздействие РЗМ на свойства сплавов проявляют в сравнительно узком интервале концентраций, поэтому целью настоящей работы является разработка методики определения низких содержаний церия в сплавах системы Co–Cr–W–Ta–Ti–Ce.

Из литературных источников известно, что для определения содержания церия применимы спектрофотометрические методы [9-12], редокс-потенциометрическое [13] и атомно-эмиссионное [14] определения. В работе [15] описана процедура пробоподготовки для количественного определения церия.

В нашей работе разработку методики проводили с использованием реагента редоксан I.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие материалы:

- соляная кислота ХЧ (плотность 1,19 г/см³);
- азотная кислота ХЧ (плотность 1,40 г/см³);
- серная кислота ХЧ (плотность 1,84 г/см³);
- смесь кислот (соляная и азотная кислоты в соотношении 3:1);
- 50%-ный раствор этилендиамина;
- 25%-ный раствор аммиака ХЧ;
- насыщенный раствор хлористого аммония ХЧ;
- 10%-ный раствор хлористого кальция ХЧ;
- насыщенный раствор щавелевой кислоты ХЧ;
- 10%-ный раствор пиррофосфата калия ХЧ;
- 0,1%-ный спиртовой раствор редоксана I;
- стандартный раствор церия титр 0,00001 г/мл (приготовление: 0,0264 г CeCl₃·7 H₂O растворяли в 10 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³), переводили в колбу вместимостью 1 л и разбавляли до метки водой).

Результаты

Выполнение анализа

Навеску сплава массой 1 г растворяли в стакане емкостью 300 мл, добавляя 30 мл смеси кислот. После растворения навески приливали 10 мл серной кислоты (1:1), упаривали до паров серной кислоты и добавляли 3–5 капель концентрированной азотной кислоты до полного растворения карбидов. К раствору сплава добавляли 5 мл хлорного железа, 25 мл насыщенного раствора хлористого аммония, объем доводили водой до 150–200 мл, тщательно перемешивали и вводили по каплям раствор этилендиамина до $\text{pH}=8,5$. Стакан с раствором ставили на теплую плиту для коагуляции гидратов оксида железа, затем осадок отфильтровывали. Промытый осадок на фильтре растворяли в 20 мл горячей соляной кислоты (1:1), собирая раствор после растворения гидратов в стакан, в котором проводили осаждение гидратов. Растворенные гидраты переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили до метки водой. Аликвотную часть раствора помещали в стакан емкостью 300 мл, добавляли 0,5 мл хлористого калия, 20 мл воды, нагревали; далее вводили 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и по каплям 25%-ный раствор аммиака до $\text{pH}=2$, раствор с осадком кипятили до полной коагуляции осадка, приливали 100 мл воды.

Далее осадок отфильтровывали, промывали 5–6 раз 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Фильтр переносили в фарфоровый тигель, высушивали, озоляли и прокаливали при 900°C в течение 1,5 ч; охлаждали в эксикаторе и обрабатывали осадок в тигле путем добавления к нему 10 мл смеси: 1 мл серной кислоты (1:3)+5 мл 10%-ного раствора пирофосфата калия+4 мл воды+0,5 мл 0,1%-ного спиртового раствора редоксана I. Осадок тщательно растирали стеклянной палочкой и перемешивали в течение 30 мин. Затем раствор фильтровали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили до метки водой и перемешивали. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре.

Концентрацию церия (C_{Ce} , % (по массе)) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{Ce}} = \frac{a \cdot v \cdot 100}{v_1 \cdot g},$$

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

Расчет содержания церия проводили по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика брали семь колб емкостью 200 мл. В каждую колбу вводили по 20 мл хлористого кальция и соответствующее количество стандартного раствора церия (0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 мл), добавляли по 1,5 мл концентрированной азотной кислоты, доводили раствор до метки, перемешивали. Далее отбирали аликвотную часть объемом 5 мл из каждой колбы, помещали в стакан емкостью 300 мл, прибавляли 10 мл соляной кислоты (1:4), нагревали до кипения, прибавляли 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и по каплям 25%-ный раствор аммиака до выпадения осадка и далее определяли оптическую плотность полученных растворов. Строили градуировочный график зависимости измеренной оптической плотности градуировочных растворов от концентрации церия.

Обсуждение и заключения

Сущность метода заключается во взаимодействии ионов церия с реагентом редоксан I с образованием интенсивно окрашенных в красный цвет продуктов окисления реагента. Интенсивность окраски реагента пропорциональна концентрации церия в растворе. От элементов, оказывающих влияние на определение содержания церия, его

отделяли в виде гидроксида с помощью этилендиамина и прокачивали до получения соединения CeO_2 . Для предотвращения восстановления церия в процессе пробоподготовки растворение соединения CeO_2 проводили в присутствии комплексантов – пирофосфата калия и редоксана I.

В результате проведенной работы разработана методика определения содержания церия в сплавах системы Co-Cr-W-Ta-Ti-Ce в интервале концентраций 0,002–0,02% (по массе).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // *Технология легких сплавов*. 2007. №2. С. 6–16.
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., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова 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.
6. 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.
7. 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.
8. Романова Н.Б., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Титов В.И., Гундобин Н.В. Определение низких содержаний Zr, Ce, La, Y в никелевых жаропрочных сплавах методом ICP OES // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. №7. С. 5–9.
9. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Спектрофотометрическое определение церия в присутствии Ca, Sr и Al // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. №3. С. 15–18.
10. Абражеев Р.В., Грибанова М.В., Дубцова А.А., Макарова Д.А., Войткевич Е.В. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования ионов церия и лантана с арсенатами, сульфатами, фосфатами и хлоридами с использованием конкурирующих реакций // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. №4. С. 18–21.
11. Горбатенко А.А., Бекетов В.И., Воронина Р.Д., Журавлев Д.А., Любомирова О.Р., Филатова Д.Г., Ревина Е.И. Схемы возбуждения монооксидов редкоземельных элементов в лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной спектроскопии пламени // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2006. Т. 73. №4. С. 544–546.
12. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Фотометрическое определение микрограммовых количеств Ce (IV) тропеолином 00 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006. Т. 72. №5. С. 12–14.
13. Гузик Т.В., Малука Л.М. Косвенное редокс-потенциометрическое определение церия (IV) // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2010. Т. 53. №11. С. 32–35.
14. Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В. Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. №3. С. 3–8.
15. Саввин С.Б., Кривенкова Н.П., Геллер А.Б., Михайлова А.В. Новый способ пробоподготовки для определения церия в материалах энергетического машиностроения // *Тяжелое машиностроение*. 2012. №9. С. 3–5.