

УДК 669.018.292:669.15

Н.В. Гундобин<sup>1</sup>, В.И. Титов<sup>1</sup>, Л.В. Пилипенко<sup>1</sup>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ НИОБИЯ (0,01–0,1% по массе) В ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЯХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-3-3

*Определение низких содержаний ниобия (0,01–0,1% по массе) в сплавах, имеющих в своем составе большое количество легирующих элементов (мешающих этому определению), является трудной задачей. Такие виды сплавов, как стали, особенно высокопрочные, постоянно подвергаются видоизменениям по своему химическому составу для придания им новых свойств, связанных, например, с ударной вязкостью при различных температурах, снижением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), температурой горячей обработки давлением и др. Ниобий в небольших количествах (<0,9% по массе) добавляют в различные виды сталей (хромоникелевые, высокопрочные, коррозионностойкие, высокопрочные свариваемые, цементуемые и др.). Для осуществления контроля низких содержаний ниобия (0,01% по массе и более) в высокопрочных сталях с высокой точностью (~10% отн.) разработана методика спектрофотометрического определения ниобия с реагентом сульфохлорфенол С. Ниобий предварительно концентрировали на коллекторе (цирконий), применяемом в ходе анализа в виде сернокислого циркония.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** методика, ниобий, оптическая плотность, относительная погрешность, реагент сульфохлорфенол С, коллектор (цирконий), спектрофотометрия, стали высокопрочные, фениларсоновая кислота.

*Determination of low niobium content (0,01–0,1 wt. %) in the alloys having in their composition a large amount of alloying elements (which obstruct this determination), is a difficult task. Such types of alloys as steels, especially high-strength, are constantly subjected to modifications of their chemical composition to give them new properties, such as those associated with the impact toughness at various temperatures, lower thermal coefficient of linear expansion, temperature of hot forming and others. Niobium in small amounts (less than 0,9 wt. %) is added to various kinds of steel (chromium-nickel, high-strength, corrosion-resistant, high-strength welded, cemented, etc.). To control the low niobium content (0,01 wt. % higher) in high-strength steels with high accuracy (about 10% rel.) a method of spectrophotometric determination of niobium with reagent sulfochlorophenol C was developed. Niobium was preconcentrated at zirconium collector which was used in the course of analysis as zirconium sulfate.*

*Work is executed within the framework of an integrated research area 17.3. «Multi-layer high-temperature and heat-resistant coatings, nanostructured reinforcing erosion and corrosion-resistant, wear-resistant, antifretting coatings to protect the hot section components and compressor parts of GTE and GTU» («The strategic directions of development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030») [1].*

**Keywords:** methods, niobium, optical density, relative error, reagent sulfochlorophenol C, collector (zirconium), spectrophotometry, high-strength steel, phenylarsonic acid.

<sup>1</sup>Федеральное 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

Исследованию материалов авиационно-космического назначения всегда придавалось большое значение. На современном этапе развития и производства авиационной техники конструкторские и технологические разработки направлены на создание принципиально новых материалов. Они должны быть легкими, прочными и супержаропрочными, что необходимо для увеличения ресурса двигателя и авиационных агрегатов в условиях их эксплуатации. Высокие требования предъявляются и к специальным материалам для авиационных приборов и других авиационных деталей [1–9].

Ниобий широко используется и как легирующая добавка в сталях. Добавка ниобия в количестве, в 6–10 раз превышающем содержание углерода в стали, устраняет межкристаллитную коррозию нержавеющей стали и предохраняет сварные швы от разрушения. Ниобий также вводят в состав различных жаропрочных сталей (например, для газовых турбин), а также в состав инструментальных и магнитных сталей.

Добавка ниобия к специальным сортам стали резко повышает прочность сварных конструкций. Стали с добавками ниобия обладают повышенной жаростойкостью и используются в производстве паровых котлов и двигателей некоторых типов. Металлический ниобий благодаря его тугоплавкости и высокой химической стойкости является ценным конструкционным материалом для реакторостроения.

Сплавы на основе ниобия или с добавкой ниобия используются при производстве жаропрочных сплавов для ракет, газовых турбин, реактивных самолетов. Добавка ниобия в нержавеющие стали устраняет интеркристаллитную коррозию стали. Применяют легирование ниобием и других сортов стали.

Современные стали находят все более широкое применение в авиационной, атомной энергетике и смежных отраслях промышленности. Небольшие добавки ниобия заметно увеличивают предел прочности листовой малоуглеродистой стали и предотвращают потери антикоррозионных свойств в сварных швах, а также межкристаллитную коррозию нержавеющей сталей. Такое действие ниобия объясняется тем, что он легко соединяется с углеродом, образуя стабильные карбиды. Подобным же образом добавление ниобия может повысить устойчивость высокопрочных сплавов к действию высоких температур, развиваемых, например, в газовых турбинах.

Новые отрасли потребовали глубокого изучения химии ниобия, тантала и других элементов, в том числе и аналитической химии. Аналитическое определение ниобия в сплавах, особенно в присутствии близких к нему по свойствам элементов, таких как тантал и титан, а также в присутствии циркония, вольфрама, молибдена и других элементов – задача очень сложная.

Несмотря на то что соединения ниобия отличаются несколько большей реакционной способностью по сравнению с соединениями тантала, их неорганические кислоты по химической активности гораздо инертнее неорганических кислот других элементов. Они не образуют устойчивых соединений, таких как растворимые или нерастворимые хлориды, нитраты, сульфаты или сульфиды, для них не характерны количественные стехиометрические реакции с образованием осадков определенного состава, пригодных для аналитических целей. Все соединения неорганических кислот в большей или меньшей степени подвергаются гидролизу. Такие равновесные реакции с трудом идут до конца и в результате их образуются коллоидные суспензии гидратированных оксидов. Еще до того, как коллоидная химия получила должное развитие, определение этих недостаточно флоккулированных осадков было сложной задачей для аналитиков, поскольку существовало препятствие для их полного осаждения, вносились загрязнения за счет адсорбции, которые плохо фильтровались, фильтраты часто были мутными. С неорганическими кислотами ассоциирован третий оксид – оксид титана, выделение которого является одной из самых сложных проблем аналитической химии этих эле-

ментов. В присутствии тантала образуются коллоидные смеси, ведущие к появлению сложных осадков, – наблюдается эффект ассоциации, известный под названием «частичной потери индивидуальных свойств» [10, 11]. В данной работе описаны методы выделения и определения ниобия. Наибольшее внимание уделено спектрофотометрическому методу, так как именно этим методом пользуются для определения микроколичеств элементов. Применение предварительного концентрирования (экстракция, осаждение) в сочетании со спектрофотометрическими, спектральными и другими методами позволяет значительно повысить селективность и чувствительность методов [12–15].

### Материалы и методы

Для проведения исследований и разработки методики анализа на содержание ниобия применяются следующие материалы:

- кислота соляная – концентрированная (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и разбавленная (1:1);
- кислота азотная – концентрированная (плотность 1,40 г/см<sup>3</sup>);
- кислота серная – концентрированная (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>);
- калий пироксернокислый;
- кислота винная – 15 и 20%-ные растворы;
- комплексон III – 0,1 н. водный раствор;
- сульфохлорфенол С – 0,1% водный раствор;
- раствор циркония сернокислого – 0,5 г металлического циркония сплавляют с 2 г пироксернокислого калия в муфеле, к охлажденному плаву прибавляют 3 мл серной кислоты, растворяют при нагревании на плите, охлаждают, доводят водой до метки в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> – титр раствора составляет 0,0005 г/мл циркония;
- стандартный раствор ниобия – 0,01 г металлического ниобия сплавляют с 2 г пироксернокислого калия, выщелачивают в 50 мл 20%-ной винной кислоты, охлаждают и доводят водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> – титр раствора составляет 100 мкг/мл ниобия.

При проведении исследований используется спектрофотометр марки ПЭ-5400В.

### Результаты

#### *Выполнение эксперимента*

Определение ниобия в сталях без предварительного выделения его из сплава можно проводить при содержании его от 0,05% (по массе) и более, поэтому повысить возможность прямого метода определения путем увеличения навески сплава нельзя, так как начинает сказываться влияние компонентов сплава. В ряде работ авторов из Японии описаны некоторые методы определения 0,005–0,05% (по массе) Nb в стали с реагентом ксиленоловый оранжевый с предварительным выделением ниобия с помощью осаждения его вольфрамовой кислотой путем гидролиза из раствора, содержащего соляную и хлорную кислоты, таннином, а также экстракционно-фотометрическим методом определения ниобия (0,01–0,2% по массе) в стали с сульфохлорфенолом С [10–12]. Предлагается еще более чувствительный метод определения ниобия с применением бисазопроизводных хромотроповой кислоты – таких как сульфонитрофенол М [16]. С помощью этого реагента, как наиболее чувствительного, возможно определять ниобий на фоне стали, тем более что он, по данным авторов, отличается избирательностью в отношении таких элементов, как титан, алюминий и др. Построен градуировочный график для раствора чистых солей с реагентом сульфонитрофенол М при анализе двух эталонов, содержащих 0,11 и 0,16% (по массе) ниобия. Определение ниобия в эталонах проводили по навеске 0,1 г. В результате эксперимента установлено, что взятый для исследования реагент сульфонитрофенол М лишь на 30% чувствительнее сульфохлорфенола С.

Таким образом, использовать сульфонитрофенол М для прямого определения ниобия в сталях от 0,01% (по массе) не представлялось возможным и дальнейшая работа проводилась по двум следующим направлениям:

- количественное выделение ниобия из сплава;
- замер его содержания с помощью одного из известных реагентов – пиридилазореорцина (ПАР), сульфохлорфенола С и ксиленолового оранжевого.

Оптические характеристики этих реагентов и их аналитические возможности представлены в таблице.

**Характеристики реагентов**

Основные аналитические параметры	Значения параметров для реагента		
	сульфохлорфенол С	ксиленоловый оранжевый	ПАР
Диапазон поглощения, в котором соблюдается основной оптический закон	5–40 мкг/50 мл	5–30 мкг/25 мл	5–50 мкг/50 мл
Чувствительность реакции	0,1 мкг/мл	0,1 мкг/мл	0,1 мкг/мл
Оптимальная кислотность раствора	1–3 н. соляная кислота	pH=2–3	pH=5–6
Время развития окраски реакции	10 мин (при нагреве)	20 мин (при нагреве)	30 мин (при нагреве)
Устойчивость окраски	24 ч	1 мес	–

Видно, что все три реагента имеют одинаковую чувствительность и приблизительно одинаковые аналитические параметры, за исключением pH образования комплекса. При этом сульфохлорфенол С как бисазопроизводное хромотроповой кислоты, являющееся структурным аналогом арсеназо III, при комплексообразовании с элементами образует особо прочные соединения, что позволяет выполнять фотометрические определения ряда элементов в особо кислых средах. При этом повышается избирательность, надежность определения, а также почти полностью подавляется влияние мешающих элементов и отсутствует их гидролиз и другие нежелательные явления.

Для выделения ниобия из сплавов подобрали наиболее чувствительный реагент для определения ниобия – фениларсоновую кислоту. Ее чувствительность по ниобию составляет  $n \cdot 10^{-3}\%$  (по массе). Микроколичества ниобия выделяются из солянокислого раствора (0,3–3,0 н. соляной кислоты) в присутствии 1–2% (по массе) винной кислоты. Необходимо выбрать соответствующий коллектор из таких элементов, как вольфрам, оксид марганца и олово. Для применения удобен коллектор – олово, так как в дальнейшем при фотометрировании ниобия оно не дает химических помех. Но олово осаждается фениларсоновой кислотой в более разбавленной кислоте, т. е. как раз на нижнем пределе кислотности ниобия, где начинает сильно сказываться явление гидролиза и увеличивается соосаждение компонентов сплава. Поскольку в условиях осаждения ниобия фениларсоновой кислотой выделяются еще его аналоги – титан, цирконий и гафний, то в качестве коллектора использовали цирконий. Известно, что цирконий маскируется (дезактивируется) комплексом III, и при проведении в последующем реакции с сульфохлорфенолом С – вплоть до соотношений Nb:Zr=1:200, последний может быть полностью дезактивирован [14], поэтому сразу же получились положительные результаты. Осаждение ниобия проводили из навески в 1 г, но поскольку при фотометрировании ниобия с сульфохлорфенолом С тартрат-ионы могут присутствовать в фотометрируемом объеме в количестве до 1 мг, можно также менять (в зависимости от содержа-

ния ниобия) аликвотную часть раствора. При этом график зависимости оптической плотности от микросодержания ниобия в растворе (0,01–0,05% по массе) имеет прямолинейную зависимость.

Для проверки правильности и воспроизводимости результатов анализа микросодержания ниобия с выбранными реагентами проведена работа по анализу содержания ниобия (от 0,01–0,1% по массе) в стандартных образцах (3 шт.) на основе железа, разработанных во ВНИИСО, и на образцах из сталей опытных плавок. Получены результаты анализа с относительной погрешностью не более 10%.

### **Выполнение анализа**

Навеску из высокопрочной стали массой 1 г при содержании ниобия в образце 0,01–0,05% (по массе) растворяли в мерном стакане вместимостью 300 см<sup>3</sup> в соляной кислоте (1:1) с последующим окислением азотной кислотой, затем растворы выпаривали досуха. К сухому остатку приливали 10 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), 10 мл 15%-ного раствора винной кислоты и разбавляли водой до 100 мл, прибавив предварительно раствор циркония в таком количестве, чтобы циркония было введено 1 мг. Затем растворы нагревали до кипения и прибавляли горячую фениларсоновую кислоту (30 мл). Раствор кипятили 2–3 мин и оставляли на ночь на теплой плите, добавив в стакан немного фильтрующей бумажной массы. Осадок отфильтровывали через плотный фильтр (синяя лента), промывали горячей водой, содержащей соляную и фениларсоновую кислоты (5–10 мл на 1 л воды), затем осадок прокаливали до образования оксидов, которые сплавляли с 3 г пиросульфата калия с последующим выщелачиванием в 15 мл 20%-ного раствора винной кислоты, и переводили раствор в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> с доведением раствора водой до метки. Для фотометрирования в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> отбирали аликвотную часть раствора в количестве 5 или 2,5 мл в зависимости от содержания ниобия. Далее добавляли 3 мл комплексона III, 25 мл раствора соляной кислоты (1:1), 1 мл 0,1%-ного водного раствора сульфохлорфенола С, доводили до метки, перемешивали и нагревали в течение 5 мин на кипящей водяной бане или 10–15 мин при 60–70°C на водяной бане. Фотометрировали раствор на спектрофотометре ПЭ-5400В при длине волны 630 нм в кювете длиной 50 мм. При этом раствором сравнения служила «холостая» проба на реактивы, проведенная через весь ход анализа. Расчет содержания ниобия проводили по стандартным образцам или по стандартному раствору ниобия, проведенным через ход анализа.

Градуировочный график строили следующим образом. Отбирали серию стандартных растворов ниобия: 1,0; 2,0; 3,9; 4,0; 5,0 мл с титром 100 мкг/мл в стаканы вместимостью 300 мл. Далее добавляли раствор соляной кислоты (1:1), нагревали, добавляли несколько капель азотной кислоты и далее проводили через весь ход анализа (см. раздел «выполнение анализа», начиная со слов «... и раствор выпаривали досуха ...»). Для фотометрирования отбирали аликвотную часть раствора: 5 мл.

### **Обсуждение и заключения**

Изучены научно-технические источники по теме работы. Установлено, что самый чувствительный реагент класса бисазопроизводных хромотроповой кислоты – сульфонитрофенол М – не пригоден для прямого фотометрического определения 0,01–0,05% (по массе) ниобия в сталях. Выяснено, что для определения указанных количеств ниобия его необходимо отделять от основы сплава. В качестве реагента для осаждения ниобия выбрана фениларсоновая кислота, чувствительность которой к ниобию составляет  $n \cdot 10^{-3}\%$  (по массе). Подобран коллектор (цирконий) для выделения микроколичеств ниобия из растворов сплавов. Проверена возможность определения

ниобия в сталях с сульфохлорфенолом С в эталонных образцах, разработанных во ВНИИСО, и опытных высокопрочных сталях. Уровень погрешности составляет 10% отн.

В результате проведенной работы разработана методика определения малых содержаний (0,01–0,1% по массе) ниобия в высокопрочных сталях.

#### 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., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2013. №3. С. 47–54.
3. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №SP2. С. 13–19.
5. 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.
6. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
7. Тонышева О.А., Вознесенская Н.М., Шалькевич А.Б., Петраков А.Ф. Исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на структуру, технологические, механические и коррозионные свойства высокопрочной коррозионноустойчивой стали переходного класса с повышенным содержанием азота // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №3. С. 31–36.
8. Тонышева О.А., Вознесенская Н.М., Елисеев Э.А., Шалькевич А.Б. Новая высокопрочная экономнолегированная азотсодержащая сталь повышенной надежности // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 84–88.
9. Нетесов В.М., Березняк П.А., Ожигов Л.С., Хандак В.В. Влияние микролегирования на мартенситное превращение и свойства реакторных сталей // *Вопросы атомной науки и техники*. 2003. №6. С. 24–27.
10. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука, 1967. 352 с.
11. Елинсон С.В. Новые фотометрические методы определения ниобия и тантала в металлах и сплавах // *Современные методы анализа материалов* М.: Металлургия, 1969. С. 3–17.
12. Елинсон С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
13. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Спектрофотометрическое определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих тантал // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №8. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-8-10-10.
14. Марченко З.Н. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 276–282.
15. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 267с.
16. Саввин С.Б., Прописцова А.Л., Оханова А.Н. Сульфонитрофенол М – новый реагент на палладий, ниобий и другие элементы // *Аналитическая химия АН СССР*. 1969. Т. 24. Вып. 11. С. 1634–1641.