

УДК 669.14

В.И. Титов¹, Н.В. Гундобин¹, Л.В. Пилипенко¹**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-4-4

Приведена методология разработки методики определения содержания циркония в высокопрочных сложнолегированных сталях авиационно-космического назначения. Проанализирован материал по данной проблеме, опубликованный в различных научных литературных источниках. В результате обобщения полученных данных и проведенной работы установлено, что определение циркония с реагентом арсеназо III возможно при наличии в сталях до 0,5% (по массе) ниобия и 1,0% (по массе) вольфрама. Более высокие количества данных элементов приводят к искажению получаемых результатов при определении содержания циркония. В данной методике в качестве восстановителя для железа применен гидроксилламин как наиболее эффективный.

Установлено, что реагент ксиленоловый оранжевый является наиболее чувствительным и избирательным для фотометрического метода определения циркония в сталях с высоким содержанием ниобия и вольфрама. Предшествующей фотометрированию операцией является процесс количественного отделения циркония от основных легирующих элементов сплава с применением феноларсоновой кислоты. Разработана методика фотометрического определения содержания циркония в интервале концентраций от 0,005 до 0,1% (по массе).

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, высокопрочные стали, реагенты, ксиленоловый оранжевый, феноларсоновая кислота.

This research paper provides with a methodology to develop methods for zirconium determination in high complex alloyed steels of aerospace purposes.

It analyzes the subject through various literary sources. Summarizing the obtained data and through the performed work it is established that the determination of zirconium with a reagent Arsenazo III is possible if not more than 0,5% niobium and 1,0% tungsten are presented in the steels. Higher amounts of these elements lead to a distortion of obtained results in determining the content of zirconium. In this technique, the hydroxylamine should be used as a reducing agent for iron as the most effective one.

It is found that the reagent xylenol orange is the most sensitive and selective in the zirconium photometric determination method in steels with high contents of niobium and tungsten. The process of zirconium alloy quantitative separation from main alloying elements using phenylarsonic acid has to be the previous operation to photometry.

As a result of this work the technique of photometric determination of zirconium in a concentration range from 0,005 to 0,1% by weight is worked out.

The work is performed within the framework of an integrated research direction 17.3. «Multi-layer heat-resistant and heat-protective coatings, nanostructured reinforcement erosion and corrosion-resistant, wear-resistant, antifretting coatings to protect the hot section and gas turbine engines compressor and gas turbines parts» («Strategic directions of development of materials and technologies for processing them for the period up 2030») year) [1].

Keywords: methods, high strength steel, reagents, xylenol orange, phenylarsonic acid.

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

Процесс микролегирования сплавов на различных основах является современной технологией повышения свойств этих материалов [2–4]. Микролегирование – это процесс введения в сплав небольших – до 0,1% (по массе) – добавок легирующих элементов. В частности, небольшие количества редкоземельных элементов (РЗЭ) – например, циркония, церия, иттрия – положительно влияют на кратковременную и длительную прочность, пластичность, ударную вязкость, деформационную способность сплавов при высоких температурах, сопротивляемость коррозионному растрескиванию. РЗЭ связывают легкоплавкие примеси (S, Pb, Sn, Bi и др.) в тугоплавкие соединения, таким образом уменьшая их вредное влияние на свойства сплавов. Так, введение в высокопрочные стали небольших (<0,1% по массе) количеств циркония повышает их механическую и коррозионную стойкость, обеспечивает хороший процесс свариваемости и др.

Программа развития и разработки современных материалов авиационно-космического назначения на текущий период и до 2030 г. изложена в работах [1, 5–8].

Роль циркония в разработке и производстве новых марок сталей связана с большим химическим сродством этого элемента к кислороду, азоту, углероду и сере, а также с его влиянием на размер зерна и прокаливаемость стали.

При введении циркония в сталь происходит:

- снижение содержания кислорода, азота и серы;
- устранение краснотомкости сталей с высоким содержанием серы;
- повышение механических свойств листовой углеродистой стали.

Одно из самых замечательных свойств циркония – это его высокая коррозионная стойкость по отношению ко многим агрессивным средам. По способности сопротивляться коррозии цирконий превосходит такие стойкие металлы, как ниобий и титан. При обычных условиях цирконий инертен по отношению к атмосферным газам и воде, не реагирует с соляной и серной кислотами с концентрацией до 50%. При проведении исследований установлено, что нержавеющая сталь теряет в 5%-ной соляной кислоте при 60°C приблизительно 2,6 мм в год, титан – около 1 мм, а цирконий – в 1000 раз меньше. Самое большое сопротивление цирконий оказывает щелочам – это единственный металл стойкий в щелочах, содержащих аммиак. По сопротивлению агрессивным средам цирконию уступает даже тантал – один из самых стойких к коррозии элементов. Такая сопротивляемость легко объясняется химическими свойствами циркония, а точнее – образованием защитной оксидной пленки на его поверхности, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения. Для того чтобы полностью окислить цирконий придется нагреть его до 700°C, только тогда пленка частично разрушится, частично растворится в металле. Получается, что именно температура 700°C – граница, за которой заканчивается химическая стойкость циркония. Но и до этой границы цирконий при нагреве уже до 300°C и выше начинает активнее реагировать с кислородом и прочими составляющими атмосферы. В итоге цирконий образует с водяными парами диоксид и гидрид, с углекислым газом – карбид и диоксид, с азотом – нитрид циркония. До этой же температуры цирконий надежно защищен оксидной пленкой, которая гарантирует его высокую химическую стойкость.

Для контроля процесса микролегирования необходимы достаточно простые методы анализа, позволяющие с хорошей точностью определять легирующие компоненты при их содержании до 0,1% (по массе).

Анализ научных литературных источников показал, что имеются ГОСТ для определения циркония (от 0,01 до 0,05% по массе) в сталях [9] и отраслевой стандарт для предприятий цветной металлургии на химико-спектральные методы определения циркония (от 0,02 до 1,5% по массе) в жаропрочных никелевых сплавах [10]. В работе [11] представлена разработка методики определения низких содержаний церия, ланта-

на, циркония, иттрия в жаропрочных никелевых сплавах методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой.

Цель данной работы – разработка методики определения содержания циркония от 0,005 до 0,1% (по массе) в высокопрочных сложнолегированных сталях. Для определения циркония применяют различные фотометрические и экстракционно-фотометрические методы. В качестве реагентов используют ализарин-S, морин, арсеназо III, метилтимоловый синий, комплексон III, ксиленоловый оранжевый, сульфохлорфенол С и др.

Для правильного выбора реагента следует учитывать максимально допустимую кислотность среды, при которой происходит реакция, избирательность и чувствительность определения. Как правило, почти все перечисленные для определения циркония реагенты являются групповыми, т. е. дают цветную реакцию с рядом элементов, поэтому для фотометрического определения содержания циркония отсутствует единый способ оценки избирательности той или иной реакции – приводятся лишь качественные характеристики реакции.

Авторами проведена работа по изучению методики определения циркония с реагентом арсеназо III, который применяют для сталей более простого химического состава по основным легирующим элементам. Анализируемые стали содержали <0,5% (по массе) вольфрама и <1,0% (по массе) ниобия. В качестве восстановителей использованы аскорбиновая кислота и гидросиламин. В табл. 1 представлены результаты этих исследований.

Таблица 1

Определение содержания циркония с реагентом арсеназо III

Условный номер плавки	Навеска, г	Содержание циркония в шихте, % (по массе)	Содержание циркония, % (по массе), определенное с реагентом арсеназо III+восстановитель	
			аскорбиновая кислота	гидросиламин
1	0,5	0,02	0,015	0,016
2			0,019	0,017
3			0,014	0,017
4			0,014	0,016
5			0,014	0,017
6			0,017	0,017
7			0,014	0,017
8			0,017	0,017

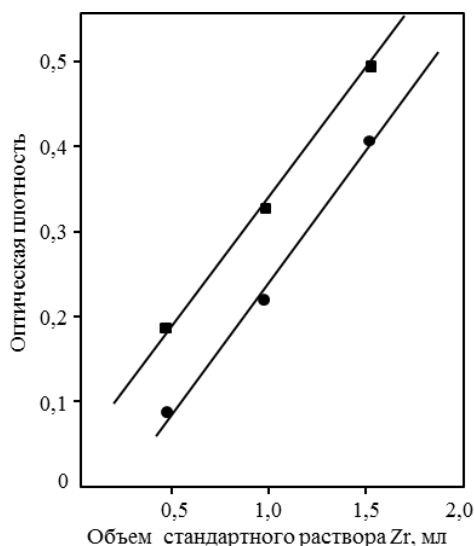
Результаты эксперимента показали:

– в качестве восстановителя для железа целесообразно применять соляно-кислый раствор гидросиламина;

– методика с реагентом арсеназо III для определения содержания циркония применима для сталей, содержащих <0,5% (по массе) вольфрама и <1,0% (по массе) ниобия.

В работах [12, 13] опубликованы методики определения содержания циркония с различными реагентами, особенностью которых являлась легкая экстрагируемость их циркониевых комплексов без изменения окраски. Это позволяет намного повысить избирательность определения, особенно с сильно окрашенными растворами.

Для проверки этой гипотезы авторами проведен эксперимент: построены градуировочные кривые зависимости оптической плотности от концентрации Zr (концентрация Zr представлена в виде объемов аликвотных частей стандартного раствора Zr с титром 0,00001 г/мл Zr) на чистых солях циркония с сульфохлорфенолом С и измерены оптические плотности циркониевого комплекса до и после экстракции в бутиловом спирте. Видно (см. рисунок), что экстракция циркония повышает чувствительность метода.



Определение содержания циркония с реагентом сульфохлорфенол С без экстракции (●) и после экстракции (■) в бутиловом спирте

Результаты дальнейших исследований показали, что в данном случае может быть применен вариант экстракционно-фотометрического метода: отделение циркония от основных компонентов сплава – «сброс матрицы». В качестве осадителя циркония выбрали фениларсоновую кислоту как самый надежный и чувствительный реагент для циркония.

В различных научных публикациях исследована селективность различных реагентов для определения циркония. В работе [14] авторы констатируют, что при сравнительном изучении фотометрических реагентов для циркония лучшим по избирательности признан ксиленоловый оранжевый.

Обзорные статьи по цирконию и, в частности, аналитической химии циркония представлены в работах [15–17].

Материалы и методы

В данной работе авторы применили реагент ксиленоловый оранжевый для фотометрического определения циркония после предварительного его выделения с помощью фениларсоновой кислоты.

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

- кислота соляная разбавленная (1:1);
- перекись водорода (30%-ный раствор);
- фениларсоновая кислота (5%-ный раствор);
- кислота серная (плотность 1,84 г/см³);
- калий пироксернокислый;
- комплексон III – 0,1 н. водный раствор;
- ксиленоловый оранжевый.
- стандартный раствор Zr (титр 0,00001 г/мл).

При проведении исследований используется спектрофотометр марки ПЭ-5400В.

Результаты

Выполнение анализа

Навеску образца массой 0,25–1,0 г растворяли в 60 мл соляной кислоты (1:1) при нагревании в присутствии перекиси водорода. После полного растворения навески (при

этом в процессе растворения может образоваться гидролизный осадок вольфрама, ниобия и кремния) добавляли 100 мл воды, 20–25 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 25–30 мл 5%-ного раствора фениларсоновой кислоты, предварительно нагретого до 80°C.

Осадок отфильтровывали через двойной фильтр (белая лента), тщательно промывали 2%-ным горячим раствором соляной кислоты, содержащей небольшое количество фениларсоновой кислоты, затем 2–3 раза – теплой водой.

Промытый осадок с фильтром переносили в фарфоровый тигель, подсушивали, прокаливали при температуре 800–900°C. К прокаленному осадку осторожно добавляли 5–6 капель серной кислоты, 1 г пироксернокислого калия и осторожно сплавляли в течение ~1 мин. К охлажденному плаву добавляли 3 мл концентрированной серной кислоты и растворяли плав при нагревании. Тигель с раствором охлаждали, добавляли 1–2 капли перекиси водорода, раствор переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили водой до метки.

Прокаленный осадок циркония сплавляли с 0,5 г пироксернокислого калия в присутствии 3–5 капель серной кислоты, плав растворяли в 1,5 мл серной кислоты, добавляли 1–2 капли перекиси водорода и раствор переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили до метки водой.

В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирали две аликвотные части раствора, содержащие <50 мкг циркония (не более 20 мл раствора). В одну из аликвотных частей, служащую в качестве раствора сравнения, вводили 0,2 мл 0,1 н. раствора комплексона III для связывания циркония в комплекс, затем в обе колбы вводили по 1 мл 0,1%-ного свежеприготовленного раствора ксиленолового оранжевого и доводили водой до метки.

Измерение оптической плотности комплекса циркония проводили через 15 мин после прибавления реагента. Окраска комплекса устойчива длительное время (~2 сут). Содержание циркония определяли по градуировочному графику, построенному на чистых солях и проведенному через весь ход анализа.

Эксперимент проведен на нескольких плавках с применением ксиленолового оранжевого, варьированием навесок и содержаний циркония в сталях. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Определение содержания циркония с реагентом ксиленоловый оранжевый

Условный номер плавки	Навеска, г	Содержание циркония в шихте	Определение содержания циркония	Добавка циркония	Содержание циркония с добавкой	Определение содержания циркония с добавкой	Абсолютная погрешность
1	1,0	0,006	0,0062	0,005	0,012	0,0125	0,0005
2	0,25	0,02	0,018	–	–	–	0,002
3	2,0	0,005	0,0053	0,0025	0,0078	0,0085	0,0007
4	0,5	0,01	0,007	0,01	0,017	0,015	0,002
5	0,5	0,01	0,009	0,01	0,019	0,018	0,001
6	0,25	0,12	0,086	0,040	0,126	0,128	0,002
7	0,25	0,03	0,026	–	–	–	0,004

Видно, что абсолютная погрешность измерений находится на допустимом уровне при различных содержаниях циркония в сталях.

Обсуждение и заключения

В результате проведенной работы установлено, что метод определения циркония с реагентом арсеназо III на фоне сплава дает надежные результаты только применительно к сталям, содержащим в своем составе <0,5% (по массе) ниобия и <1,0% (по

массе) вольфрама. В качестве восстановителя для железа целесообразно применять гидроксилламин, так как аскорбиновая кислота частично пассивирует цирконий.

Установлено, что для определения циркония в сталях с высоким содержанием ниобия и вольфрама необходимо применять фотометрический метод с ксиленоловым оранжевым. При этом цирконий необходимо количественно отделять от основных компонентов сплава с помощью фениларсоновой кислоты.

Подобраны оптимальные условия для выделения циркония из стали и дальнейшего его фотометрического определения с ксиленоловым оранжевым, при которых присутствующие в стали легирующие элементы, такие как ниобий, вольфрам, молибден, титан и кремний, не мешают определению циркония.

Разработана методика фотометрического определения содержания циркония в интервале концентраций от 0,005 до 0,1% (по массе).

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., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.12.2015).
3. Паршин А.М., Кириллов Н.Б., Петкова А.П., Николаева О.В. Микролегирующие редкоземельными элементами и свойства сталей и сплавов // *Научно-технические ведомости СПб ГТУ*. 2002. Т. 27. №1. С. 33.
4. Каблов Е.Н., Сидоров В.В. Микролегирующие РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // *Перспективные материалы*. 2001. №1. С. 23–34.
5. 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.
6. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
7. 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.
8. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
9. ГОСТ 12365–84. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения циркония. М.: Издательство стандартов, 1984. 13 с.
10. ОСТ1-90433–96. Сплавы никелевые жаропрочные. Метод определения циркония и гафния. М.: ВИАМ, 1996. 8 с.
11. 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.
12. Кошель Н.В. Аналитическая химия и экстракционные процессы. Киев: Наукова думка, 1970. С. 100–107.
13. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 349 с.
14. Басангова Н.О. Физико-химические методы анализа и контроля производства. Часть 2. Фотометрические методы // *Сб. тр. конф. Дагестанского гос. ун-та им. В.И. Ленина и Ростовского-на-Дону гос. ун-та*. Махачкала, 1972. С. 17–19.
15. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 267с.
16. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: ИздатИнЛит, 1963. 345 с.
17. Венецкий С.И. Цирконий. Рассказы о металлах. М.: Металлургия, 1979. 240 с.