

УДК 620.179

В.И. Тумов¹**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА (1,0–5,0% по массе) В ТУГОПЛАВКИХ НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ С РЕАГЕНТОМ ПИРОГАЛЛОЛ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-9-9

Приведены исследования по разработке методики определения тантала в тугоплавких ниобиевых сплавах с реагентом пирогаллол. Проанализирован литературный материал по данной проблеме, опубликованный в различных научных источниках. В результате суммирования и обобщения полученных данных, результатов проведенной работы установлено, что определение тантала с пирогаллолом в тугоплавких ниобиевых сплавах возможно на фоне присутствия матрицы – ниобия и химических элементов, которые легируют сплав (цирконий, гафний, титан). Лишь легирующий сплав молибден также образует окрашенный комплекс, светопоглощение которого пропорционально концентрации молибдена.

С целью нивелирования мешающего определению тантала содержания молибдена градуировочный график для определения тантала строят с учетом влияния молибдена. Для предотвращения окисления пирогаллола кислородом воздуха (в результате чего он темнеет) цветную реакцию проводят в восстановительной среде.

Таким образом, разработанный метод позволяет проводить прямое фотометрическое определение тантала на фоне основы сплава – ниобия и легирующих элементов, кроме молибдена.

В результате проведенных исследований разработана методика прямого фотометрического определения тантала (1,0–5,0% по массе) в тугоплавких ниобиевых сплавах с реагентом пирогаллол, с которым он образует комплексное соединение желтого цвета.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: ниобиевые сплавы, тантал, пирогаллол, методика.

This paper presents researches on the development of a methodology of defining tantalum in refractory niobium alloys with a reagent pyrogallol.

The publications on the subject from various sources are analyzed. Upon summary review of the data and performed work it has been revealed that determination of tantalum with pyrogallol in refractory niobium alloys is possible in the presence of matrix as niobium and alloying chemical elements (zirconium, hafnium, titanium). Only alloying molybdenum also forms a colored complex, the absorbance of which is proportional to the concentration of molybdenum.

In order to mitigate molybdenum content interfering determination of tantalum content a curve for the determination of tantalum is constructed taking into account the influence of molybdenum. To prevent oxidation of pyrogallol by atmospheric oxygen (whereby it becomes dark) the color reaction is carried out in reducing medium.

Thus, the developed method allows direct photometric determination of tantalum against the background of niobium as a basis of alloy and alloying elements except molybdenum.

As a result the technique has been developed for direct photometric determination of tantalum (1,0–5,0 wt.%) in refractory niobium alloys with reagent pyrogallol, with which it forms a complex compound of yellow color.

The work is performed within the implementation of the complex scientific direction 2.1. «Fundamental Oriented Research» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: niobium alloys, tantalum, pyrogallol, methodology.

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 авиакосмической промышленности широко применяются жаропрочные сплавы на основе никеля, из которых изготавливают детали камеры сгорания, рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины и др. Эти сплавы работают до 1050–1100°C в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках [1–6].

Авиационно-космическая наука не стоит на месте. Определены ее стратегические задачи на ближайшее будущее, которые основаны на создании новых систем для летательных аппаратов и новых материалов авиационно-космического назначения [1]. Современной авиации необходимы, в частности, высокожаропрочные сплавы для повышения ресурса двигателя в более жестких температурных условиях их эксплуатации. В настоящее время для этих целей применяются жаропрочные никелевые сплавы. Для разработки таких сплавов широко используется компьютерное моделирование [7–9].

Созданию литейных высокотемпературных жаропрочных сплавов посвящены работы [10–12]. Наряду с никелевыми сплавами, в качестве жаропрочных для авиакосмической техники также применяют ниобиевые сплавы.

Сплавы на основе ниобия обеспечивают работоспособность изделий при температурах до 1300°C, а на основе тантала – до 1700°C. Несмотря на более высокие температуры плавления сплавы на основе тантала распространены меньше, чем сплавы на основе ниобия. Причины несколько, главная – дефицитность и высокая цена тантала. Большие надежды возлагаются на тантал и ниобий как на тугоплавкие металлы. Последние десятилетия ниобий, тантал, вольфрам и молибден считаются наиболее перспективными металлами для изготовления жаропрочных сплавов. Они образуют так называемую «большую четверку тугоплавких сплавов». Особое положение занимает ниобий, так как он имеет наименьшую плотность из всех металлов «большой четверки», пластичен при обработке давлением и хорошо поддается различным видам сварки.

Ниобий по совокупности физико-механических и технологических свойств является одним из наиболее перспективных металлов для новой техники. Высокая коррозионная стойкость в сильных кислотах и в расплавленных щелочных металлах, стойкость при облучении, благоприятные характеристики стойкости к ядерному воздействию, сверхпроводимость и другие свойства делают ниобий и его сплавы весьма ценными конструкционными материалами для атомной техники, ракетно- и авиационной, химического аппаратостроения и других областей техники.

Способ плавки оказывает существенное влияние на чистоту металла, а также на его физико-химические и технологические свойства. Наличие незначительных примесей (сотые доли процента) кислорода, азота, водорода и углерода приводит к образованию оксидов, нитридов, карбидов и других сложных фаз, которые, выделяясь по границам и внутри зерен, резко снижают пластичность и повышают прочность и твердость ниобия. Дальнейшее совершенствование ниобиевых сплавов намечается путем использования направленного затвердевания, высокоскоростной кристаллизации и других современных технологий получения слитка. Сплав на основе ниобия марки ВН-3, обладающий высокой жаропрочностью и технологичностью, нашел применение в изделии «Бурани»; сплав марки ВН-10 по характеристикам удельной прочности и жаропрочности в интервале температур 500–700°C превосходит сплавы на никелевой основе [13].

Одним из разработчиков ниобиевых сплавов была сотрудница ВИАМ Г.В. Захарова. За 20 лет под ее руководством и при непосредственном участии был разработан целый ряд сплавов на основе ниобия. Некоторые из них по-прежнему превосходят известные отечественные и зарубежные сплавы, за что она, в составе авторского коллектива, была удостоена Государственной премии СССР [14].

По показателям кратковременной и длительной прочности при высоких температурах ниобиевые сплавы, как и сплавы на основе вольфрама и молибдена, являются весьма перспективными конструкционными материалами. В некоторых сплавах определенную роль в упрочнении играют высокодисперсные частицы карбидов, образующихся при повышенном содержании углерода и введении активных карбидообразующих добавок: тантала, циркония, титана и др. Кроме указанных конструкционных сплавов, значительный интерес для техники представляют также ниобиевые сплавы с высокой коррозионной стойкостью и сплавы, обладающие сверхпроводимостью.

Наиболее высокую химическую стойкость имеют сплавы ниобия с танталом. Они позволяют заменить дорогостоящий и дефицитный тантал при создании различной аппаратуры для химической промышленности и обеспечить более длительный срок ее эксплуатации. Так, детали аппаратуры, работающей в среде сильных кислот (азотной, серной и др.), изготовленные из нержавеющей стали, могут служить 1,5–2 мес; детали, изготовленные из ниобия и его сплавов, – в течение 2–3 лет.

Тантал обладает еще одним уникальным свойством – он является металлом, имеющим биологическую совместимость с живой тканью. В восстановительной хирургии и нейрохирургии тантал начали применять в годы Второй мировой войны: замена поврежденных частей черепа, скрепление переломанных костей, замена небольших косточек проволокой и полосками тантала. С помощью тонкой танталовой проволоки сшивают сухожилия, поврежденные нервы. Аналогичным свойством – биологической совместимостью – обладают сплавы тантала с ниобием. Меньшая плотность сплавов по сравнению с танталом делает их более перспективными в медицине, в том числе в стоматологической практике. Многие проблемы сразу исчезнут, если тантал придет на смену нержавеющей стали, сплавам с золотом и другим традиционным сплавам. Человеческий организм воспринимает тантал не как инородное тело, а как собственную костную ткань.

Ниобиевые сплавы рекомендуются для применения в ракетной технике для изготовления камер сгорания, антенн, обшивки крепежных деталей, в теплообменниках космических аппаратов, для изготовления деталей ионных и плазменных двигателей, для обшивки спускающихся на Землю ракет, капсул и др.

Известно также применение ниобиевых сплавов в авиационной технике для изготовления турбинных неохлаждаемых лопаток в реактивных двигателях, для обшивки крыльев сверхзвуковых самолетов, в теплообменниках летательных аппаратов и других изделий.

Легирование ниобия танталом, вольфрамом, цирконием, молибденом повышает температуру рекристаллизации на 220–250°C.

Применение и производство ниобия быстро возрастают, что обусловлено сочетанием таких его свойств, как тугоплавкость, малое сечение захвата тепловых нейтронов, способность образовывать жаропрочные, сверхпроводящие и другие сплавы, коррозионная стойкость, хорошие обрабатываемость давлением на холоде и свариваемость. Основные области применения ниобия: ракетостроение, авиационная космическая техника, радиотехника, электроника, химическое аппаратостроение, атомная энергетика.

Ниобий и его сплавы с танталом во многих случаях заменяют тантал, что дает большой экономический эффект (ниобий дешевле и почти вдвое легче, чем тантал).

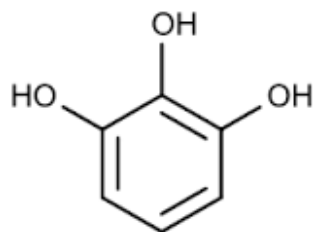
Аналитическая химия тантала, фотометрические и атомно-эмиссионные методы его определения представлены в работах [15–19].

В данной работе проведено исследование фотометрического определения тантала (1,0–5,0% по массе) в тугоплавких ниобиевых сплавах с реагентом пирогаллол.

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии тантала с реактивом пирогаллол в интервале кислотности 0,1–1 н. по серной кислоте и 0,1–0,2 н. по оксалату аммония. В этих условиях в системе образуется тройной комплекс тантала с пирогаллолом и щавелевой кислотой, а также бесцветный оксалатный комплекс ниобия.

Пирогаллол имеет следующую структурную формулу:



Пирогаллол – трехатомный фенол, который является сильным восстановителем (синоним – 1,2,4-триацетоксибензол; внешний вид – сероватый кристаллический порошок).

Пирогаллол применяют:

- для синтеза красителей;
- в аналитической химии для определения ряда элементов;
- в газовом анализе для определения кислорода;
- в фотографии – как проявитель и др.

Определению тантала с пирогаллолом в ниобиевых сплавах не мешают: матрица – ниобий, легирующие элементы – цирконий, гафний, титан. Мешает молибден, который также образует окрашенный комплекс, светопоглощение которого пропорционально концентрации молибдена. Поэтому градуировочный график для определения тантала строят с учетом влияния молибдена. Цветную реакцию проводят в восстановительной среде, иначе пирогаллол легко окисляется кислородом воздуха и темнеет.

Метод позволяет проводить прямое фотометрическое определение тантала на фоне основы – ниобия и всех легирующих элементов сплава, кроме молибдена.

Материалы и методы

Для проведения анализа используют следующие материалы и аппаратуру.

1. Олово двухлористое (2 М. раствор) – 23 г SnCl_2 растворяют в 20 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и разбавляют водой до 50 мл.

2. Аммоний щавелевокислый (4%-ный раствор).

3. Пирогаллол (20%-ный раствор) – 20 г пирогаллола растворяют в смеси: 70 мл воды, 10 мл серной кислоты (1:1) и 1 мл 2 М. раствора двухлористого олова. Перемешивают до полного растворения пирогаллола, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Раствор фильтруют в темную склянку и выдерживают сутки перед употреблением.

4. Стандартный раствор тантала – 0,1 г металлического тантала сплавляют в кварцевом тигле с 5 г пиросульфата калия. Плав выщелачивают при нагревании в 50 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония при постоянном перемешивании в течение 30–40 мин до получения прозрачного раствора. Охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки (1 мл раствора содержит 1 мг тантала).

5. Рабочий раствор тантала готовят разбавлением стандартного раствора: 10 мл этого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки 4%-ным раствором щавелевокислого аммония. Раствор содержит 0,1 мг/мл тантала.

6. Стандартный раствор молибдена – навеску металлического молибдена 0,1 г растворяют в 20 мл смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Добавляют к раствору 3 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) и выпаривают до паров SO₃. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

7. Спектрофотометр или фотоколориметр.

Результаты

Выполнение анализа для построения градуировочных графиков

Проводят построение *первого* (№1) *градуировочного графика* следующим образом.

Навеску металлического ниобия 0,1 г помещают в стаканчики вместимостью 50–100 мл и растворяют на горячей плите в 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) с добавкой 1 г сернокислого аммония в виде твердой соли. Прозрачный плав растворяют при нагревании в 40–50 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония.

В стаканчики вводят из микробюретки 1; 2; 3; 4 и 5 мл стандартного раствора тантала с титром 1 мг/мл. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 4%-ным раствором щавелевокислого аммония. Из каждой колбы отбирают по 5 мл раствора в мерные колбы вместимостью 25 мл, добавляют 3 мл серной кислоты (1:9) и перемешивают. Вводят по 5 мл раствора пирогаллола и доводят до метки 4%-ным раствором щавелевокислого аммония.

Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при длине волны 415 нм. По найденным значениям оптических плотностей и соответствующим концентрациям строят градуировочные графики.

Второй график (№2) строят следующим образом.

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 1; 2; 3; 4 и 5 мл стандартного раствора молибдена с титром 0,1 мг/мл, добавляют 3 мл серной кислоты (1:9) и 5 мл раствора пирогаллола, доводят до метки 4%-ным раствором щавелевокислого аммония. Измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при длине волны 415 нм.

Выполнение анализа для определения ниобия

Навеску ниобиевого сплава 0,1 г помещают в стаканчик вместимостью 50–100 мл и растворяют на горячей плите в 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) с добавлением 1 г сернокислого аммония в виде твердой соли. Прозрачный плав охлаждают, растворяют при нагревании в 30–50 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 4%-ным раствором щавелевокислого аммония.

Для определения ниобия отбирают 5 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливают 3 мл серной кислоты (1:9) и перемешивают. Вводят 5 мл раствора пирогаллола и разбавляют до метки 4%-ным раствором щавелевокислого аммония. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре (например, на фотоколориметре ФЭК-Н-57).

Параллельно в сплаве определяют содержание молибдена фотометрическим методом с роданидом аммония. По градуировочному графику №2 находят соответствующую данному содержанию молибдена оптическую плотность, величину которой вычитают из оптической плотности раствора сплава. По полученной в результате этой поправки оптической плотности по градуировочному графику №1 вычисляют содержание тантала в сплаве.

Расчет результатов

Содержание тантала в процентах по градуировочному графику определяют по формуле:

$$x = \frac{g \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где g – количество тантала, найденное в соответствии с показанием прибора по градуировочному графику, г; V – объем мерной колбы, мл; V_1 – объем аликвотной части раствора, мл; m – навеска сплава, г.

Обсуждение и заключения

В результате проделанной работы изучены научные литературные источники по данной теме. Определено, что для получения надежных и достоверных результатов по содержанию тантала в тугоплавких ниобиевых сплавах необходимо исследовать влияние легирующих элементов сплавов на аналитический сигнал тантала. Установлено, что определению тантала с пирогаллолом в ниобиевых сплавах не мешают: матрица – ниобий, легирующие элементы – цирконий, гафний, титан; мешает молибден, который также образует окрашенный комплекс, светопоглощение которого пропорционально концентрации молибдена. Поэтому градуировочный график для определения тантала строят с учетом влияния молибдена. Цветную реакцию проводят в восстановительной среде, иначе пирогаллол легко окисляется кислородом воздуха и темнеет.

Метод позволяет проводить прямое фотометрическое определение тантала на фоне основы – ниобия и всех легирующих элементов сплава, кроме молибдена.

В результате проведенных исследований разработана методика фотометрического определения тантала (1,0–5,0% по массе) в тугоплавких ниобиевых сплавах с реагентом пирогаллол.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
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. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // *ТЛС*. 2007. №2. С. 6–16.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2004. №1. С. 3–21.
8. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Сидоров В.В., Демонис И.М. Разработка монокристаллических высокорениевых жаропрочных никелевых сплавов методом компьютерного конструирования // *Там же*. С. 22–36.

9. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Компьютерное конструирование жаропрочного никелевого сплава IV поколения для монокристаллических лопаток газовых турбин // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина: избранные тр. М.: Наука, 2006. С. 98–116.
10. Каблов Е.Н., Базылева О.А., Воронцов М.А. Новая основа для создания литейных высоко-температурных жаропрочных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. №8. С. 21–25.
11. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Современные литые никелевые жаропрочные сплавы // Тр. Междунар. науч.-технич. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение». 2006. С. 39–55.
12. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные сплавы нового поколения // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 27–44.
13. Воронин Г.М., Кишкин С.Т., Панасюк И.О., Подъячев В.Н., Сивакова Е.В. Тугоплавкие сплавы в изделиях авиационной и космической техники // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 264–273.
14. Подъячев В.Н., Демонис И.М., Баранова О.А., Барашева Т.В. Г.В. Захарова – разработчик отечественных ниобиевых сплавов. К 100-летию со дня рождения // Металлургия машиностроения. 2012. №3. С. 4–11.
15. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука, 1967. 352 с.
16. Елинсон С.В. Новые фотометрические методы определения ниобия и тантала в металлах и сплавах // Современные методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1969. С. 3–17.
17. Елинсон С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
18. Елинсон С.В., Победина Л.И. Новые фотометрические методы определения ниобия и тантала в металлах и сплавах // Журнал аналитической химии. 1963. Т. 18. С. 734–737.
19. Газиева М.Т., Пометун Е.А., Пачаджанов Д.Н. Атомно-эмиссионное спектральное определение ниобия, тантала, циркония и гафния с применением направленных термохимических реакций // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. №3. С. 269–271.