

УДК 621.791.37.042.2-034.24

*В.И. Тумов*¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ПРИПОЯХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ВПр24 И ВПр27

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-12-12

В результате проведенной научно-исследовательской и экспериментальной работы по возможности определения содержания бора в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27 применен фотометрический метод анализа. Основным реагентом выбран Н-резорцин. С использованием данного реагента реакция проходит в слабокислой среде, отсутствует необходимость экстракции образующегося комплекса органическими растворителями.

При проведении эксперимента установлено, что один из компонентов припоя – ниобий – взаимодействует с реагентом Н-резорцином и тем самым отрицательно влияет на возможность правильного определения содержания бора. Маскирующим реагентом, позволяющим получить корректные результаты анализа, выбран комплексон III. Для предотвращения потерь бора в процессе пробоподготовки необходимо добавлять фосфорную кислоту.

В результате проведенных исследований разработана методика определения содержания бора в интервале концентраций 0,1–3,0% (по массе) в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27.

Ключевые слова: фотометрирование, Н-резорцин, комплексон III, бор, никелевые припои.

As a result of the research and experimental work on the possible determination of boron content in solders based on nickel VPr24 and VPr27, a photometric analysis method was used. The main reagent was chosen H-resorcinol. Using this reagent, the reaction proceeds in a weakly acidic medium, there is no need to extract the complex formed with organic solvents.

During the experiment, it was found that one of the components of the solder – niobium – interacts with the reagent H-resorcinol, thereby negatively affecting the possibility of correct determination of boron content. Masking reagent, allowing to obtain correct results of the analysis, was selected complexon III. To prevent loss of boron during the sample preparation, phosphoric acid must be added.

As a result of the conducted studies, a technique for determining the boron content in the concentration range 0,1–3,0% by weight was developed in solders based on nickel VPr24 and VPr27.

Keywords: photometry, H-resorcinol, complexon III, boron, nickel solders.

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

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) является крупнейшим материаловедческим центром России. Сотрудниками института разработано и внедрено в изделия авиационно-космической техники ~96% «летающих» материалов. Стратегические направления развития материалов авиационно-космического назначения на период до 2030 г. изложены в работах [1–6].

Разработка и производство новых материалов авиационного назначения, многие из которых используются в качестве конструкционных, требуют решения проблем

получения неразъемных соединений. Эти задачи реализуются с помощью сварки и пайки [7–11].

Основные направления разработок припоев для сплавов на различных основах представлены в работах [12–16].

Сварка и пайка принадлежат к тем технологическим процессам, которые широко используются в самых различных отраслях промышленности, в том числе авиационной. При производстве современных воздушных лайнеров, вертолетов, изделий космической техники сварку и пайку применяют для изготовления фюзеляжей, панелей, крыльев, двигателей, топливных баков, трубопроводов, узлов шасси, деталей приборов и радиоаппаратуры и т. п.

Припой на основе никеля обычно применяются, когда нужна устойчивость к коррозии и/или к экстремально высоким температурам. Они идеальны для пайки низколегированной стали и сплавов на основе никеля. Эти припои чаще всего находят применение в авиационно-космической и металлургической промышленности, в алмазных инструментах. Припои могут быть в форме порошка и пасты. Пайка обычно происходит в защитной среде или в вакууме.

Припои ВПр24 и ВПр27 на никелевой основе при использовании современной технологии пайки обеспечивают:

- жаростойкость паяных соединений на уровне жаростойкости основного материала;
- жаропрочность стыковых соединений на уровне 0,7–0,9 от жаропрочности основного материала;
- совмещение пайки с термообработкой основного материала;
- пайку тонкостенных конструкций с минимальной эрозией основного материала;
- возможность ремонта литых деталей из жаропрочных никелевых сплавов, включая монокристаллические сплавы.

На рис. 1 представлены лопатки турбины с использованием паяных соединений.



Рис. 1. Лопатки турбины с использованием паяных соединений

В состав припоев на основе никеля входят в качестве основных различные легирующие элементы, содержание которых представлено в таблице.

Химический состав припоев на основе Ni

Содержание элементов, % (по массе)						
Cr	Fe	B	Si	W	C	V
6,0–8,0	3,0–5,0	1,5–3,0	4,0–5,5	5,0–7,0	0,05–0,15	0,05–0,1

Каждый из элементов, введенных в состав припоев, выполняет свою положительную роль, влияя на качество процесса сварки или пайки: образование монолитной, однородной композиции сварного шва; отсутствие трещин в самом шве и околошовной зоне; образование неразъемного соединения после окончания сварки или пайки и др. Поэтому очень важны инструментальные методы для определения содержания легирующих элементов в составе припоев различных марок.

Исследованию химического состава припоев на различных основах посвящены, в частности, работы [17, 18].

Для фотометрического определения содержания бора в никелевых припоях при выборе реагента руководствуются следующими соображениями:

- реакция должна протекать в водной среде без использования концентрированных минеральных кислот;
- необходимо по возможности избегать экстракции органическими растворителями;
- реакция должна быть селективной – мешающие определению бора ионы должны маскироваться в ходе анализа.

После проведения ряда экспериментов установлено, что вышеизложенным требованиям в основном удовлетворяет реагент Н-резорцин. При этом реакция протекает в слабокислой среде, образующийся комплекс не требуется экстрагирования. Установлено также, что один из компонентов сплава – ниобий – взаимодействует с Н-резорцином. С целью исключения влияния ниобия на результаты определения содержания бора опробовали различные комплексанты: винная и щавелевая кислоты, перекись водорода, комплексон III. В результате эксперимента выявлено, что наиболее эффективное действие на этот процесс оказывает комплексон III, который и был выбран в качестве маскирующего реагента для мешающих ионов.

Структурная и 3D-формулы Н-резорцина представлены на рис. 2.

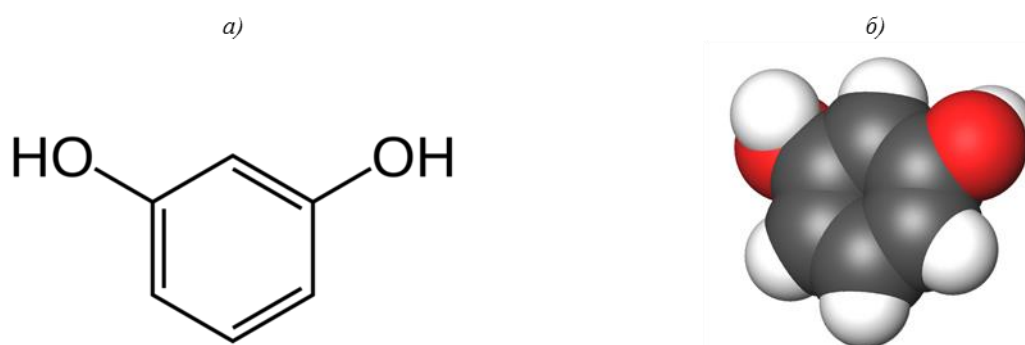


Рис. 2. Структурная (а) и 3D-формула (б) Н-резорцина

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].

Материалы и методы

Для проведения исследований и разработки анализа на содержание бора в никелевых припоях применяются следующие материалы:

- смесь кислот хлористоводородной и азотной в соотношении 3:1;
- кислота фосфорная разбавленная (1:1);
- гидроксид натрия – 20%-ный водный раствор;
- кислота борная;
- кислота уксусная (1 М раствор);
- стандартный раствор бора;
- комплексон III – 15%-ный водный раствор;
- ацетатный буферный раствор с pH=4,55;
- Н-резорцин – 0,065%-ный водный раствор.

При проведении исследований используется спектрофотометр ПЭ-5400В.

Результаты

Подготовка проб к исследованию

Разложение проб (0,1–0,2 г) проводили в 20 мл смеси хлористоводородной и азотной кислот в соотношении 3:1. Раствор помещали в конические колбы вместимостью 125 мл без холодильников и с холодильниками с ловушкой летучих фракций у основания, которые соединяли с горлом колбы с помощью шлифа. В качестве исследуемых проб использовали припои соответствующих марок с известным содержанием бора.

При разложении проб в течение 15, 30 и 60 мин (с холодильником) потерь бора не обнаружено. Разложение тех же проб без использования холодильников (в открытых колбах) приводило к потерям бора на ~20% вследствие летучести компонентов с парами воды и кислот.

Для предотвращения этого явления использовали добавки различных веществ, предотвращающих потери бора при разложении проб. В качестве добавок попытались ввести в раствор пробы:

- маннита (1 г);
- 2,5 мл фосфорной кислоты;
- маннита (1 г) с 2,5 мл фосфорной кислоты.

В результате детального изучения влияния добавок на потери бора в процессе разложения проб установлено, что наиболее перспективной и эффективной является добавка фосфорной кислоты: на каждые 20 мл смеси хлористоводородной и азотной кислот рекомендуется вводить 2 мл фосфорной кислоты в соотношении 1:1.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика использовали навески аналогичного сплава, не содержащего бор, в которые перед растворением вводили стандартный раствор бора. Готовили 5 навесок сплава массой 1 г и помещали их в конические колбы вместимостью 125 мл. В каждую из колб добавляли стандартный раствор бора, мл: 1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 6,25. Добавляли 2 мл фосфорной кислоты, 20 мл смеси кислот, закрывали колбы воздушным холодильником. Далее процесс проводили по следующей схеме.

Выполнение анализа

Навеску материала массой 0,1 г помещали в коническую колбу вместимостью 125 мл. Добавляли 2 мл фосфорной кислоты (1:1), 20 мл нагретой до кипения смеси кислот. Колбу закрывали воздушным холодильником и осторожно нагревали на теплой плите. Процесс растворения продолжался 25–30 мин. Затем раствор охлаждали, переводили в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляли водой до метки и перемешивали. Далее раствор фильтровали, отбирали аликвотную часть фильтрата (1 мл) в стакан емкостью 50 мл. К аликвотной части раствора добавляли 5 мл буферного раствора, 10 мл раствора комплексона III; рН раствора устанавливали в интервале 4,55–4,65. После этого раствор переводили в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляли 5 мл раствора Н-резорцина, разбавляли до метки водой, перемешивали и проводили фотометрирование. Массовую долю бора вычисляли по градуировочному графику.

Обсуждение и заключения

В результате проведенных исследований и экспериментов найдены оптимальные условия определения содержания бора по его фотометрической реакции с Н-резорцином в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27. Установлено, что мешающее влияние ниобия на результаты анализа устраняется введением в анализируемый раствор реагента

комплексон III. При подготовке пробы к анализу необходимо добавлять фосфорную кислоту для предотвращения потерь бора при растворении навески.

Итогом работы стала методика определения содержания бора в интервале концентраций 0,1–3,0% (по массе) в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27.

Благодарности

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику, к.х.н Николаю Валерьевичу Гундобину и ведущему инженеру Людмиле Васильевне Пилипенко, чьи рабочие материалы были использованы при подготовке статьи.

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. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
4. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2001. №1. С. 3–8.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // *Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002*. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
6. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. матер. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
7. Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Саморуков М.Л., Гриднев Ю.М. Исследование влияния технологии ротационной сварки трением деформируемого жаропрочного никелевого сплава ВЖ175 на структуру и прочностные характеристики сварных соединений // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. №SP2. С. 114–121.
8. Сорокин Л.И. Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях // *Сварочное производство*. 1997. №4. С. 4–11.
9. Лукин В.И., Сорокин Л.И., Багдасаров Ю.С. Свариваемость литейных жаропрочных никелевых сплавов типа ЖС6М // *Сварочное производство*. 1997. №6. С. 12–17.
10. Лукин В.И., Семенов В.Н., Старова Л.Л. и др. Образование горячих трещин при сварке жаропрочных сплавов // *МиТОМ*. 2007. №12. С. 7–14.
11. Хорунов В.Ф., Максимова С.В. Пайка жаропрочных сплавов на современном этапе // *Сварочное производство*. 2010. №10. С. 24–27.
12. Рыльников В.С. Вопросы по пайке, решенные в процессе изготовления изделия «Буран» // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 33–34.
13. Лукин В.И., Банас И.П., Ковальчук В.Г., Голев Е.В. Аргоно-дуговая сварка высокопрочной цементуемой стали ВНС-63 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №8. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2017).
14. Афанасьев-Ходыкин А.Н., Лукин В.И., Рыльников В.С. Высокотехнологичные полуфабрикаты жаропрочных припоев (ленты и пасты на органическом связующем) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №9. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2017).

15. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А. Технология пайки конструкции типа «блиск» из разноименных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №10. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2017).
16. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Красиков М.И. Исследование ремонтной технологии исправления дефектов паяных соединений топливных коллекторов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №12. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2017).
17. Титов В.И., Гундобин Н.В., Пилипенко Л.В. Определение ниобия в припое ВПр17 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №5. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-10-10.
18. Титов В.И., Гундобин Н.В., Пилипенко Л.В. Разработка метода определения содержания фосфора в припое ВПр18 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №11. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-11-11.