



УДК 669.783:669.245

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-9-9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni– Ti–Fe–Co–Si–Ge

Н.В. Гундобин

кандидат химических наук

В.И. Титов

кандидат технических наук

Л.В. Пилипенко

Сентябрь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge

Показана возможность определения содержания германия в сплавах Нитинол системы Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge экстракционно-фотометрическим методом. Для отделения германия от создающих помехи при его определении элементов и от основы сплава, применяли экстракцию германия в виде тетрахлоридов из солянокислых растворов нитинола. В качестве экстрагента использовали четыреххлористый углерод.

После реэкстракции водой содержание германия определяли с реагентом фенилфлуороном в виде комплексного соединения фенилфлуороната желто-оранжевого цвета в слабокислой среде (0,3 н. раствор HCl).

Разработана методика определения содержания германия в интервале концентраций 0,01–1% (по массе) в сплавах системы Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.

Ключевые слова: германий, экстракция, реэкстракция, фенилфлуорон, сплавы системы Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.

N.V. Goundobin, V.I. Titov, L.V. Pilipenko

DETERMINATION GERMANIUM IN ALLOYS OF Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge SYSTEM

The paper shows the possibility of the determination of germanium in alloys nitinol of the Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge using extraction-photometric method. For the separation of germanium from hindering its defining elements and from the alloy base and others used the extraction of germanium by tetrachlorides from the salt – acid solution.

The extractant used carbon tetrachloride.

After stripping water germanium determined phenylfluorone as a complex phenylfluoronatum of germanium yellow-orange color in a weakly acid medium (0,3 N on HCl).

The technique determination of germanium in the concentration range 0,01–1% by weight. alloys of Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.

Keywords: *germanium, extraction, stripping phenylfluorone, alloys of Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.*

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

Развитие авиационного машиностроения всегда нуждалось в принципиально новых авиационных материалах, обладающих специфическими свойствами. Усилия материаловедов постоянно направлены на решение возникающих задач авиационной промышленности с целью создания сплавов для летательных аппаратов с уникальными свойствами (повышенной жаропрочностью, коррозионной и кавитационной стойкостью, деформационной памятью и др.).

Новые сплавы разрабатываются на основе сплавления традиционных базовых элементов (никеля, титана и др.) с высокочистыми примесными и редкими элементами. В результате применения сложных металлургических технологий удается получить, например, никелевые сплавы с повышенной жаропрочностью, позволяющие создавать турбореактивные двигатели с увеличенным ресурсом работы, выдерживающие высокие статические и динамические нагрузки [1–9].

Среди большого разнообразия никелевых сплавов можно выделить сплавы системы Ni–Ti–Me (Me–Fe, Cu, Co, Nb, Ta, Ge), характеризующиеся уникальными свойствами – деформационной памятью. Такие сплавы на основе никелида титана называются Нитинолами (50–55% никеля и 45–50% титана). Они легко деформируются и при нагреве после деформации восстанавливают свою первоначальную форму (эффект памяти формы, ЭПФ) [10].

В авиационной промышленности изделия из Нитинолов применяются в самолетах – для соединения с помощью нитиновой муфты различных трубопроводов, доступ к которым ограничен.

Диапазон рабочих температур сплавов с памятью формы можно регулировать с большой точностью (от нескольких десятков градусов) путем введения в сплав различных примесей, таких как тантал, ниобий, германий, цирконий, золото и другие [11]. Для этого важно правильно и точно определить содержание всех компонентов химического состава этих сплавов.

Целью данных исследований является разработка методики определения германия в сплавах системы Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.

Материалы и методы

В работе использовали следующие материалы:

- серная кислота, разбавленная водой в соотношении 1:4;
- соляная кислота $d=1,19$ г/см³;
- четыреххлористый углерод;
- соляная кислота, разбавленная водой в соотношении 3:2;
- водный раствор поливинилового спирта (0,2%);
- раствор фенилфлуорона (0,03%);
- стандартный раствор германия с титром 0,1 и 0,01 мг/мл.

Результаты

В результате проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения содержания германия в сплавах системы Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.

Раствор поливинилового спирта концентрацией 0,2% готовили из 1%-ного раствора методом разбавления.

Раствор фенилфлуорона концентрацией 0,03% готовили следующим образом: навеску 0,15 г реактива помещали в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляли 300 мл ацетона (химически чистый), 10 мл HCl (1:1) и растворяли путем нагрева на водяной бане. После охлаждения доводили до метки ацетоном.

Стандартный раствор германия готовили следующим образом: навеску 0,1441 г диоксида германия помещали в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляли 10–15 мл воды и несколько капель щелочи. После растворения нейтрализовали водный раствор HCl (1:1) по фенолфталеину с избытком в 2 капли, переливали в мерную колбу емкостью 1 л и доводили до метки водой (титр раствора: 0,1 мг/мл германия).

Экстракционно-фотометрический метод определения содержания германия (в диапазоне 0,01–1% (по массе)) в сплавах Нитинол заключается в том, что германий отделяется от создающих помехи компонентов сплава (растворенного в 9 н. растворе и более концентрированной соляной кислоте) экстракцией его (германия) тетрахлорида четыреххлористым углеродом. После реэкстракции водой содержание германия определяли в растворах с фенилфлуороном в виде комплексного соединения фенилфлуороната германия желто-оранжевого цвета в слабокислой среде (0,3 н. раствор HCl). Опти-

ческую плотность растворов замеряли при длине волны 530 нм в кювете длиной 30 мм на спектрофотометре ПЭ-5400В, чувствительность метода: 0,05 мкг/мл германия. Для стабилизации раствора фенилфлуороната германия использовали раствор поливинилового спирта.

При проведении экспериментов для разработки методики определения содержания германия в сплавах Нитинол не удалось устранить влияние титана (40–50% по массе), поэтому было проведено отделение германия от компонентов сплава его экстракцией из 9 н. раствора соляной кислоты четыреххлористым углеродом с последующей реэкстракцией германия водой.

Для определения содержания германия (в диапазоне 0,01–1% (по массе)) в сплаве Нитинол экстракционно-фотометрическим методом навеску сплава (0,5–0,1 г) растворяют в конической колбе емкостью 50–100 мм в 20 мл водного раствора серной кислоты (1:4) закрытой часовым (вогнутым) стеклом при слабом нагревании на краю плиты. После растворения содержимое переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, отбирают аликвотную часть, содержащую 5–20 мкг германия, в делительную воронку емкостью 100 мл и приливают 20 мл соляной кислоты ($d=1,19$ г/см³), а затем экстрагируют 5 мл четыреххлористого углерода в течение 1–2 мин путем осторожного взбалтывания раствора. После расслоения раствора сливают нижний органический слой во вторую делительную воронку и проводят повторную экстракцию четыреххлористым углеродом в течение 0,5–1 мин. К собранным экстрактам доливают 10 мл воды и реэкстрагируют германий в течение 2 мин. Реэкстракт помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 3 мл водного раствора соляной кислоты (3:2), затем вводят 10 мл 0,2%-ного раствора поливинилового спирта и 5 мл 0,03%-ного раствора фенилфлуорона, через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 530 нм в кювете длиной 30 мм. В качестве раствора сравнения применяют раствор, содержащий все реактивы, кроме германия (холостая проба).

Расчет содержания германия C_{Ge} (%) в образце производят по градуировочному графику с применением формулы

$$C_{Ge} = \frac{av}{v_1g} \cdot 100\%,$$

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

Растворы для построения градуировочных графиков готовят для каждого диапазона концентраций германия на основе холостого раствора с добавлением в него соответствующей аликвотной части стандартного раствора германия. Например, в мерные колбы на 50 мл вливают 0,5–5 мл стандартного раствора германия с титром 0,01%. Затем во все колбы доливают по 1 мл соляной кислоты, воды до отметки колбы 2,5 мл и по 10 мл 0,2%-ного раствора поливинилового спирта, перемешивают, доливают по 5 мл 0,03%-ного раствора фенилфлуорона и оставляют на 15 мин колбы с закрытыми пробками. Затем измеряют оптическую плотность каждого раствора в кювете длиной 30 мм по отношению к холостому раствору. Далее проводят серию измерений, вычисляют средние показатели и на их основе строят график в координатах: на оси абсцисс – содержание германия (% (по массе)), на оси ординат – оптическая плотность раствора. По данному примеру график будет соответствовать диапазону концентрации германия от 0,005 до 0,05% (по массе).

Обсуждение и заключения

Разработана методика определения содержания германия в интервале концентраций 0,01–1% (по массе) в сплавах системы Ni–Ti–Fe–Co–Si–Ge.

При определении содержания германия (0,01–1% (по массе)) в сплавах Нитинол применили экстракционно-фотометрический метод для отделения германия от элементов основы сплава. Метод основан на разложении сплава в серной кислоте с добавлением в раствор соляной кислоты и проведении экстракции германия (в виде тетрахло-рида германия) четыреххлористым углеродом. В отделенный от основных элементов сплава германий добавляют раствор фенилфлуорона, в результате взаимодействия с которым образуется фенилфлуоронат германия, имеющий желто-оранжевую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию германия. Соответствующая кислотность растворов достигается путем подкисления их до 0,3 н. раствора соляной кислоты.

В виду того что продукт взаимодействия германия с фенилфлуороном получается в виде труднорастворимой взвеси (фазы), его стабилизируют 0,2%-ным раствором коллоида – поливинилового спирта.

Погрешность методики оценена в интервале 0,7–4% (отн.).

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., 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. №S. 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., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Производство литых прутковых (шихтовых заготовок) из современных литейных высокожаропрочных сплавов /В сб. трудов научн.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: Наука-сервис. 2011. Т. 1. С. 31–38.
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., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
8. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
9. 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.
10. Kauffman G.B. The story of National: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. The Chemical Educator 2. 1997. P. 1021.

11. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti – base shape memory and superelastic alloys //Mater. Sci. Eng. 2006. V. 18. P. 438–440.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
2. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Rigin V.E., Gorjunov A.V. Sovremennye tehnologii polucheniya prutkovykh zagotovok iz litejnykh zharoprochnykh splavov novogo pokoleniya [Modern technologies of receiving bar preparations from foundry hot strength alloys of new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 97–105.
3. Shmotin Ju.N., Starkov R.Ju., Danilov D.V., Ospennikova O.G., Lomberg B.S. Novye materialy dlja perspektivnogo dvigatelja OAO «NPO „Saturn”» [New materials for the perspective engine of JSC NPO Saturn] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 6–8.
4. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Bazyleva O.A. Materialy dlja vysokoteplonagruzhennykh detalej gazoturbinnnykh dvigatelej [Materials for the high-heatloaded details of gas turbine engines] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №SP4. C. 13–19.
5. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Sidorov V.V., Rigin V.E. Proizvodstvo litykh prutkovykh (shihtovykh zagotovok) iz sovremennykh litejnykh vysokozharoprochnykh splavov [Production cast bar (blend preparations) from modern foundry high-hot strength alloys] /V sb. trudov nauchn.-tehn. konf. «Problemy i perspektivy razvitija metallurgii i mashinostroenija s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovanij i NIOKR». Ekaterinburg: Nauka-servis. 2011. T. 1. S. 31–38.
6. Kablov E.N., Bondarenko Ju.A., Echin A.B., Surova V.A. Razvitie processa napravlennoj kristallizacii lopatok GTD iz zharoprochnykh splavov s monokristallicheskoj i kompozicionnoj strukturoj [Development of process of the directed crystallization of blades of GTD from hot strength alloys with single-crystal and composition structure] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 3–8.

7. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nikelevye litejnye zharoprochnye splavy novogo pokolenija [Nickel foundry hot strength alloys of new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 36–52.
8. Tarasov Ju.M., Antipov V.V. Novye materialy VIAM – dlja perspektivnoj aviacionnoj tehniki proizvodstva OAO «OAK» [The VIAM new materials – for perspective aviation engineering of production of JSC OAK] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 5–6.
9. Sidorov V.V., Timofeeva O.B., Kalicev V.A., Gorjunov A.V. Vlijanie mikrolegirovanija RZM na svojstva i strukturno-fazovye prevrashhenija v intermetallidnom splave VKNA-25-VI [Influence of microalloying of RZM on properties and structural phase changes in intermetallidny alloy VKNA-25-VI] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. S. 8–13.
10. Kauffman G.B. The story of National: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. The Chemical Educator 2. 1997. P. 1021.
11. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti – base shape memory and superelastic alloys //Mater. Sci. Eng. 2006. V. 18. P. 438–440.