



УДК 54.063

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-7-7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА В СПЛА-  
ВАХ СИСТЕМЫ Fe–Ni–Co–Ta**

Н.В. Гундобин

*кандидат химических наук*

В.И. Титов

*кандидат технических наук*

Л.В. Пилипенко

**Июнь 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.

*Н.В. Гундобин<sup>1</sup>, В.И. Титов<sup>1</sup>, Л.В. Пилипенко<sup>1</sup>*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe–Ni–Co–Ta**

*Целью данной работы являлось проведение исследований по разработке методики определения массовой доли тантала (в диапазоне содержаний 2–15% по массе) в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta. В сплаве помимо основных легирующих элементов содержатся примеси: 2–3% (по массе) титана и микропримеси хрома, алюминия и кремния. Проведены исследования по подбору условий перевода аналитической пробы сплава системы Fe–Ni–Co–Ta в раствор. Для осаждения и последующего отделения тантала от других компонентов сплава выбран реагент таннин.*

*Изучено влияние кислотности среды на полноту осаждения тантала таннином. Определено, что для устранения ошибки определения содержания тантала путем осаждения титана необходимо проводить двойное переосаждение тантала.*

*В результате проведенных исследований разработана методика гравиметрического определения массовой доли тантала (в диапазоне содержаний 2–15% по массе) в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta, содержащих 2–3% (по массе) титана, с относительной погрешностью 0,6–3,6% в соответствии с диапазоном содержания тантала.*

**Ключевые слова:** *сплав, тантал, титан, кремний, гравиметрический анализ, минеральные кислоты, относительная погрешность, реагент таннин.*

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

## **DETERMINATION OF THE MASS FRACTION OF TANTALUM IN Fe–Ni–Co–Ta ALLOYS**

*The aim of this study was to conduct research on the development of methods for determination of tantalum mass fraction (within the range of 2–15% mass.) in Fe–Ni–Co–Ta alloys. In addition to the main alloying elements, the alloy may contain the following impurities: 2–3% mass. of titanium and microimpurities of chromium, aluminum and silicon. Studies on the selection of the conditions for translation of analytical sample of Fe–Ni–Co–Ta alloy into solution.*

*For the subsequent deposition and separation of tantalum from the other alloy components, reagent tannin was selected.*

*An effect of acidity on the completeness of the deposition of tantalum with tannin was studied. It was determined that for elimination of errors in the determination of tantalum due to coprecipitation of titanium a double re-precipitation of tantalum is required.*

*The studies allowed to develop a method of gravimetric determination of the mass fraction of tantalum (within the range of 2–15% mass.) in Fe–Ni–Co–Ta alloys with 2–3% wt. of titanium with a relative error of 0,6–3,6% in accordance with the tantalum content limits.*

**Keywords:** *alloy, tantalum, titanium, silicon, gravimetric analysis, mineral acids, relative error, tannin reagent.*

---

<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**

Сплав системы Fe–Ni–Co–Ta представляет собой тугоплавкий материал, применяемый в электронной промышленности для изготовления специальных мишеней. К этому материалу, работающему в электронно-лучевых приборах и агрегатах, предъявляются достаточно высокие требования по свойствам. Сплав должен выдерживать сверхвысокие температуры и давления, глубокий холод и космический вакуум, противостоять окислению и высокотемпературной газовой и электронно-лучевой эрозии, оказывать сопротивление образованию на поверхности мишеней трещин термической усталости, а также иметь высокий ресурс эксплуатации.

В настоящее время ВИАМ располагает высокоразвитыми технологиями создания подобных материалов, определены также стратегические пути развития и совершенствования этих материалов и технологий [1–6]. Примером этому могут служить мартенситостареющие стали системы Fe–18Ni–Co–Mo–Ti [6, 7]. В данных работах изучено влияние кобальта, титана, молибдена на прочностные свойства, пластичность и вязкость мартенситостареющих материалов. Установлено, что кобальт повышает прочность материала и снижает степень его охрупчивания при медленном охлаждении с высоких температур. Сплав системы Fe–Ni–Co–Ta разработан как высокопрочный коррозионностойкий сплав, обладающий повышенной эрозионной и кавитационной стойкостью. Тантал как легирующий элемент, содержащийся в сплаве в концентрации от 2 до 15% (по массе), играет определяющую роль в формировании набора свойств сплава данной системы, необходимых для последующего изготовления из него специальных

мишений. Тантал придает сплаву упрочняющие свойства, повышает предел текучести, жаростойкость, жаропрочность, коррозионную и эрозионную стойкость. Основной целью данной работы являлась разработка методики, позволяющей контролировать содержание тантала в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta. Основная трудность определения тантала в металлах и сплавах состоит в том, что у него слабо выражена химическая функция, что предопределяется его электронным строением  $5d^36s^2$ . Тантал относится к третьей переходной группе элементов с недостроенным подуровнем электронов 5d при наличии двух спаренных электронов на подуровне 6s. При химических реакциях необходим переход одного электрона на орбиту p или d, для чего следует затратить соответствующее количество энергии. Этим объясняется большая химическая инертность тантала по сравнению с его химическим аналогом – ниобием. Тантал не образует устойчивых соединений, таких как растворимые и нерастворимые хлориды, нитраты, сульфаты или сульфиды. Для него не характерны количественные стехиометрические реакции с образованием осадков определенного состава, пригодных для аналитических целей. Соединения тантала легко гидролизуются в водных растворах с образованием гелеобразных осадков гидроксида тантала (танталовой кислоты). Часто эти осадки называют гидратированными пятиокисями или «земляными кислотами». Такие равновесные реакции с трудом идут до конца и в результате образуются коллоидные суспензии гидратированных оксидов, обладающих большой адсорбционной способностью. Отсюда вытекают затруднения в количественном осаждении, фильтровании и получении прозрачных фильтратов. Вследствие этого также затруднительно отделение тантала от ниобия, титана, циркония и других элементов [8]. Для решения вопроса методического выбора для определения содержания тантала (2–15% по массе) в сплаве системы Fe–Ni–Co–Ta, содержащем до 3% (по массе) титана, были изучены многочисленные научно-технические литературные источники, которые представлены в ряде монографий [8–10]. Изучена также возможность определения содержания тантала (2–15% по массе) экстракционно-фотометрическим методом путем двойного разбавления красителями – кристаллическим фиолетовым и малахитовым зеленым, при этом погрешность определения превышала заданную точность. Последовательно проводя эксперименты по осаждению тантала купфероном, 8-оксихинолином, фениларсоновой кислотой, кверцетином и используя ряд реагентов, исследователи остановили свой выбор на гравиметрическом методе с использованием в качестве осадителя из солянокислых растворов таннина. При этом большинство элементов остается в растворе. Подобраны также оптимальные условия осаждения тантала. Установлено, что при осаждении тантала проис-

ходит частичное соосаждение титана. Для устранения ошибки определения содержания тантала путем соосаждения титана необходимо проводить двойное переосаждение тантала в солянокислой среде. Поскольку большинство реагентов образуют с танталом труднорастворимые аморфные соединения переменного состава, то эти соединения не могут быть использованы в качестве весовой формы. Чаще всего их прокаливают при высокой температуре (до 1000°C) до пятиокисей  $Me_2O_5$ . Правильность результатов анализа проверяли методом добавок. В результате проведенных исследований разработана методика гравиметрического определения содержания тантала (2–15% по массе) в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta, содержащих 2–3% (по массе) титана. Методика разрабатывалась с использованием производственных образцов сплава. Установлены основные метрологические характеристики методики.

### **Материалы и методы**

1. Кислота фтористоводородная – по ГОСТ 10484–78.
2. Кислота серная – по ГОСТ 4204–77.
3. Кислота азотная – по ГОСТ 4461–77.
4. Кислота соляная – по ГОСТ 3118–77, 2н. раствор.
5. Аммоний хлористый – по ГОСТ 3773–72, насыщенный раствор.
6. Таннин – 4%-ный водный раствор.
7. Жидкость для промывания – дистиллированная вода, содержащая в 1 дм<sup>3</sup> 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого аммония.
8. Калий пироксернокислый – по ГОСТ 7172–76.
9. Платиновые чашки массой 40 г.
10. Фторопластовые стаканы вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

### **Результаты**

#### ***Экспериментальная часть***

С учетом данных научного литературного обзора и обстоятельств, связанных с тем, что более полное отделение тантала от титана (и с меньшими потерями) происходит в солянокислой среде, рекомендуется выщелачивать персульфатный плав в солянокислом растворе. Растворение навески образца вначале проводили во фтористоводородной кислоте (образующиеся при этом летучие соединения фторида кремния удаляются при нагревании раствора) в присутствии нескольких капель азотной кислоты с целью полного перевода имеющегося в сплаве титана в четырехвалентное состояние, при

этом количество серной кислоты увеличили до 8 мл с целью уменьшения гидролиза солей титана. После растворения навески анализируемого образца добавляли 8 мл серной кислоты и раствор упаривали до паров  $\text{SO}_3$ . Далее растворение солей проводили в растворе 2 н. соляной кислоты при нагревании, при этом уменьшается адсорбция титана осадком пятиоксида тантала. На следующем этапе производили осаждение тантала раствором таннина в 2 н. соляной кислоте (с целью удержания в растворе титана). Далее растворы кипятили 3–5 мин, затем оставляли на ночь при комнатной температуре. Осадки фильтровали, промывали и прокаливали в муфеле при температуре 900–1000°C до получения пятиоксида тантала. Затем полученную пятиокись тантала сплавляли с пирросернокислым калием и сплав выщелачивали в 2 н. растворе соляной кислоты с последующим переосаждением тантала раствором таннина в 2 н.  $\text{HCl}$ . Одновременно с переосаждением проводили через весь ход анализа «холостой» опыт. Таким образом, были подобраны оптимальные условия осаждения тантала с частичным соосаждением титана. Для устранения ошибки определения содержания тантала путем соосаждения титана проводили двойное переосаждение тантала. Правильность результатов анализа проверена методом добавок. В результате проведенных исследований разработана методика гравиметрического определения содержания тантала (2–15% по массе) в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta, содержащих 2–3% (по массе) титана. Относительная погрешность для данного диапазона концентраций (2–15% (по массе) тантала) установлена в пределах соответственно 0,6–3,6% отн.

### ***Выполнение анализа***

Навеску сплава массой 0,5 г помещали в платиновую или фторопластовую чашку и растворяли при медленном нагревании в 10–15 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты в присутствии нескольких капель азотной кислоты. По мере растворения навески добавляли 8 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривали раствор до паров  $\text{SO}_3$ . Затем содержимое чашки охлаждали, осторожно смывали стенки 2–3 см<sup>3</sup> воды и еще раз упаривали до паров  $\text{SO}_3$ . После охлаждения в чашку осторожно добавляли 30 см<sup>3</sup> 2 н. раствора  $\text{HCl}$  и образовавшиеся соли растворяли при нагревании. В стакан вместимостью 150–200 см<sup>3</sup> наливали 50 см<sup>3</sup> 4%-ного раствора таннина, добавляли 20 см<sup>3</sup> 2 н. раствора  $\text{HCl}$ , а затем из платиновой чашки подготовленный раствор с осадком осторожно переливали в стакан с раствором таннина. Чашку ополаскивали 10–15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Стакан ставили на электроплиту, кипятили 3–5 мин и раствор с осадком оставляли на несколько часов (на ночь) при комнатной температуре. В последующем осадок отфиль-

травывали через фильтр «белая лента» с адсорбентом, хорошо промывали горячей промывной жидкостью. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, озоляли и прокаливали при температуре 900–1000°C в муфельной печи. Прокаленный осадок пятиокиси тантала далее сплавляли с 2 г пиросерноокислого калия. Затем плав выщелачивали в 2 н. растворе HCl и еще раз переосаждали тантал таннином, как указано выше. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивали. Одновременно через ход анализа проводят «холостой» опыт.

### **Расчет результатов анализа**

Массовую долю тантала ( $X$ , % по массе) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(A-a) \cdot 0,8190 \cdot 100}{M},$$

где  $A$  – масса тигля с осадком пятиокиси тантала, г;  $a$  – масса тигля, г; 0,8190 – коэффициент пересчета пятиокиси тантала на тантал;  $M$  – масса навески, г.

Абсолютное допускаемое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать величин, указанных в таблице.

**Результаты определения допускаемых расхождений**

Массовая доля тантала, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
2–6	0,2
7–15	0,3

### **Обсуждение и заключения**

В данной работе подобраны оптимальные условия выделения тантала способом его осаждения таннином в солянокислой среде с частичным соосаждением титана и последующим отфильтровыванием осадка. Для устранения ошибки определения содержания тантала путем соосаждения титана проводили двойное переосаждение тантала. Отфильтрованные осадки прокаливали при 1000°C в муфельной печи до получения оксидов  $Me_2O_5$  и далее сплавляли с пиросерноокислым калием. Плав выщелачивали в 2 н. растворе HCl и еще раз переосаждали тантал таннином. По окончании всех операций тигель с осадком пятиокиси тантала взвешивали на аналитических весах с последующим расчетом массовой доли тантала. В результате проведенных исследований разработана методика определения массовой доли (%) тантала (в диапазоне содержаний 2–15% по массе) в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta, содержащих 2–3% (по массе) титана. Правильность результатов анализа проверяли с использованием метода добавок. Относительная погрешность определения содержания тантала для данного диапазона содер-

жаний составляет 0,6–3,6%, что не превышает уровня погрешности определения содержания тантала в сплавах другими стандартизованными методами [11].

### Выводы

1. Проведены исследования по подбору условий переведения аналитической пробы сплава системы Fe–Ni–Co–Ta в раствор.
2. Выбран реагент таннин для осаждения и последующего выделения тантала от других компонентов сплава.
3. Изучено влияние кислотности среды на полноту осаждения тантала таннином.
4. Установлено, что для устранения ошибки определения содержания тантала путем соосаждения титана необходимо проводить двойное переосаждение тантала.
5. В результате проведенных исследований разработана методика гравиметрического определения массовой доли тантала (в диапазоне содержаний 2–15% по массе) в сплавах системы Fe–Ni–Co–Ta, содержащих 2–3% (по массе) титана, с относительной погрешностью 0,6–3,6% в соответствии с диапазоном содержания тантала.

### 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., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
3. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 71–81.
4. Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Александров Д.А., Горлов Д.С. Исследование возможности повышения служебных характеристик лопаток компрессора ГТД методом ионного модифицирования поверхности //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 02 (viam-works.ru).
5. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №51. С. 3–9.

6. Маркова Е.С., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б., Громов В.И. Мартенситостареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 81–84.
7. Маркова Е.С., Ревякина О.К., Петраков А.Ф. Новая высокопрочная мартенситостареющая сталь ВКС-170 /В сб. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. «Авиационные материалы». Вып. Высокопрочные стали. М.: ВИАМ. 1986. С. 36–40.
8. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука. 1967. 352 с.
9. Елинсон С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М.: Атомиздат. 1973. 288 с.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. М.: Мир. 1971. С. 276–287.
11. ОСТ1 90430–96. Отраслевой стандарт. Сплавы никелевые жаропрочные. Метод определения тантала.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnyye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitiya 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»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34) S. 3–33.
2. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nikelevyye litejnyye zharoprochnyye splavy novogo pokoleniya [Nickel foundry hot strength alloys of new generation] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. S. 36–52.
3. Mubojadzhjan S.A., Aleksandrov D.A., Gorlov D.S., Egorova L.P., Bulavinceva E.E. Zashhitnyye i uprochnyajushhie ionno-plazmennyye pokrytija dlja lopatok i drugih otvetstvennykh detalej kompressora GTD [Protective and strengthening ion-plasma coverings for blades and other responsible details of the GTD compressor] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. S. 71–81.
4. Mubojadzhjan S.A., Lucenko A.N., Aleksandrov D.A., Gorlov D.S. Issledovanie vozmozhnosti povysheniya sluzhebnykh harakteristik lopatok kompressora GTD metodom ionnogo modifitsirovaniya poverhnosti [Research of possibility of increase of office characteristics of compressor blades of GTD by method of ionic modifying of surface] //Trudy VIAM. 2013. №1. St. 02 (viam-works.ru).

5. Kablov E.N. Materialy dlja izdelija «Buran» – innovacionnye reshenija formirovanija shestogo tehnologicheskogo uklada [Materials for the product «Buran» – innovative solutions of forming of the sixth technological way] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №S1. S. 3–9.
6. Markova E.S., Pokrovskaja N.G., Shal'kevich A.B., Gromov V.I. Martensitostarejushhie stali – novye perspektivnye materialy dlja valov GTD [Maraging became – new perspective materials for GTD shaft] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 81–84.
7. Markova E.S., Revjakina O.K., Petrakov A.F. Novaja vysokoprochnaja martensitostarejushhaja stal' VKS-170 [New high-strength VKS-170 maraging steel] /V sb. Voprosy aviacionnoj nauki i tehniki. Ser. «Aviacionnye materialy». Vyp. Vysokoprochnye stali. M.: VIAM. 1986. S. 36–40.
8. Gibalo I.M. Analiticheskaja himija niobija i tantala [Analytical chemistry of niobium and tantalum]. M.: Nauka. 1967. 352 s.
9. Elinson S.V. Spektrofotometrija niobija i tantala [Niobium and tantalum spectrophotometry]. M.: Atomizdat. 1973. 288 s.
10. Marchenko Z. Fotometricheskoe opredelenie jelementov [Photometric definition of elements]: Per. s pol'sk. M.: Mir. 1971. S. 276–287.
11. OST1 90430–96. Otrasleyvoj standart. Splavy nikelvyje zharoprochnye. Metod opredelenija tantala [Industry standard. Alloys the nickel heat resisting. Method of definition of tantalum].