

УДК 669.297

РАФИНИРОВАНИЕ ГАФНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ С УЧЕТОМ ИСПАРЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко, В.Д. Вирич

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

61108, Харьков, ул. Академическая, 1

E-mail: kozhevnikov@kipt.kharkov.ua

Received September 3, 2013

Приведен расчет эффективности рафинирования гафния методом бестигельной зонной перекристаллизации в глубоком вакууме с учетом испарения примесей. Вычислены для i -той примеси эффективный коэффициент распределения $k_{эф\ i}$, фактор испаряемости g_i и изменение относительной концентрации C_{ngi}/C_{oi} после n -го числа проходов для квазистационарной области слитка. Экспериментально подтверждена эффективность применения зонной перекристаллизации для рафинирования гафния, как от металлических, так и газообразующих примесей. Получены образцы гафния чистотой 99,88 мас %. Разработана технологическая схема получения высокочистых образцов переходных металлов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гафний, бестигельная зонная перекристаллизация, примесь, испарение, рафинирование

THE FLOATING-ZONE REFINING OF HAFNIUM TAKING INTO ACCOUNT THE IMPURITY EVAPORATION

O.E. Kozhevnikov, P.N. V'yugov, M.M. Pylypenko, V.D. Virich

National science center "Kharkov Institute of Physics and Technologies"

1 Academicheskaya St., Kharkov, Ukraine, 61108

The calculation efficiency method of hafnium refining by crucibleless float-zone recrystallization method in high vacuum taking into account the impurity evaporation is conducted. For the i -th impurity an effective distribution coefficient $k_{эф\ i}$, an evaporation factor g_i and a change in the relative concentration C_{ngi}/C_{oi} after the n -th number of passes for the quasi-stationary ingot field are calculated. The efficiency of floating-zone method for purification of hafnium from metallic and gas-forming impurities was experimentally confirmed. Hafnium samples with purity 99.88 wt% were obtained. Process obtaining flowsheet of high-purity transition metal samples was developed.

KEY WORDS: hafnium, crucibleless float-zone recrystallization, impurity, evaporation, refining

РАФІНУВАННЯ ГАФНІЮ МЕТОДОМ ЗОННОЇ ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ З УРАХУВАННЯМ ВИПАРОВУВАННЯ ДОМІШОК

О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, М.М. Пилипенко, В.Д. Вирич

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

61108, Харків, вул. Академічна, 1

Наведено розрахунок ефективності рафінування гафнію методом безтигельної зонної перекристалізації в глибокому вакуумі з урахуванням випаровування домішок. Обчислені для i -тої домішки ефективний коефіцієнт розподілу $k_{эф\ i}$, фактор випаровуваності g_i і зміна відносної концентрації C_{ngi}/C_{oi} після n -го числа проходів для квазістаціонарної області злитку. Експериментально підтверджено ефективність застосування зонної перекристалізації для рафінування гафнію, як від металевих, так і газоутворюючих домішок. Отримані зразки гафнію чистотою 99,88 мас%. Розроблено технологічну схему отримання високочистих зразків перехідних металів методом зонної плавки.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: гафній, безтигельна зонна перекристалізація, домішки, випаровування, рафінування

С 80-х годов двадцатого века гафний начал находить большое применение в мировой атомной технике. Производство циркония, используемого в качестве основного конструкционного материала для изготовления тепловыделяющих элементов ядерных энергоблоков, привело к увеличению производства гафния. К настоящему времени накоплен большой опыт по химическому разделению циркония и гафния, усовершенствована технология изготовления материалов с требуемыми физико-механическими характеристиками, накоплена статистика по длительности эксплуатации и эволюции свойств изделий, работающих в активных зонах ядерных реакторов.

Гафний (Hf) относится к элементам IVA группы периодической системы Менделеева, как и титан с цирконием. И хотя химические свойства этих металлов очень сходны, основные применения в реакторостроении не одинаковы вследствие различных нейтронно-физических характеристик. Эффективность гафния характеризуется высоким значением поперечного сечения поглощения тепловых нейтронов (105 ± 5 барн), что на три порядка больше, чем у циркония. Гафний обладает хорошими механическими и химическими (высокая коррозионная стойкость) свойствами, что позволяет использовать его для изготовления органов регулирования систем управления и защиты реакторов. В условиях радиационного облучения поперечное сечение поглощения Hf снижается очень медленно. Это обусловлено изотопным составом гафния и особенностями трансмутации изотопов Hf в потоке нейтронов.

У экспериментаторов всегда присутствует интерес к получению высокочистых образцов различных металлов. Проводимые исследования на таких образцах дают возможность более правильно оценить различные

физико-механические свойства, связанные с природой металлов.

Процессы кристаллизации из расплавов являются одними из важнейших способов рафинирования металлов и полупроводниковых материалов. Как правило, они применяются на конечной стадии очистки для удаления малых концентраций примесей. При проведении процесса зонной плавки в вакууме, кроме рафинирования основного материала в результате зонного разделения примесей, также происходит испарение примесей, имеющих высокое давление насыщенного пара при температуре плавления основного материала. В проведенных ранее исследованиях по зонной очистке гафния не уделялось достаточного внимания вопросу расчета эффективности метода зонного рафинирования, учитывая испарение легколетучих примесей.

Целью настоящей работы является проведение расчетных и экспериментальных исследований по рафинированию гафния методом зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей.

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ГАФНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для определения эффективности удаления примесей из гафния методом зонной перекристаллизации авторами был проведен расчет, базирующийся на учете одновременного прохождения процессов зонного перераспределения элементов и испарения летучих примесей.

Принцип зонного рафинирования основан на различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах основного материала [1]. Характеристикой оценки эффективности очистки является коэффициент распределения k , представляющий отношение концентрации примеси в твердой фазе C_T к концентрации в расплаве C_J :

$$k = C_T / C_J \quad (1)$$

Численное значение параметра k зависит от ряда факторов: характера фазовой диаграммы, образуемой основным компонентом и примесью, условий затвердевания, скорости перемещения расплавленной зоны, интенсивности перемешивания и т. д. Если $k < 1$, то затвердевающий материал становится чище, а расплав насыщается примесью. Различают понятия равновесного и эффективного коэффициента распределения.

Равновесный коэффициент k_0 по одному методу определяют из двойных диаграмм состояния «основа-примесь» по отношению отрезков горизонтальных линий от оси температур до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. Другим способом является расчет по отношению максимальной растворимости примеси к ее концентрации в точке невариантного превращения. В обоих случаях предполагается, что равновесный коэффициент не зависит от концентрации примеси в основном материале и от температуры [2,3].

Точный расчет k_0 на основе фазовых диаграмм сильно ограничен, так как зонная плавка (ЗП) в основном применяется для очистки от малых концентраций примесей, а имеющиеся фазовые диаграммы недостаточно точны для получения в этой области концентраций удовлетворительных результатов. Поэтому, расчет коэффициентов распределения из диаграмм состояния следует рассматривать как ориентировочную оценку их значения. На практике величина k_0 может быть достигнута лишь при очень медленном перемещении зоны.

При проведении зонной плавки необходимо, чтобы скорость кристаллизации была больше скорости диффузии примеси в твердой фазе основного материала, но и не превышала некоторого оптимального значения. В этом случае движущийся фронт кристаллизации отталкивает растворенную примесь быстрее, чем она успевает равномерно распределиться в расплаве, и перед фронтом кристаллизации возникает обогащенная примесью область, называемая диффузионным слоем. Ширина диффузионного слоя зависит от диффузионной способности примеси, вязкости расплава, характера движения жидкости, скорости кристаллизации. Вне слоя перенос осуществляется в результате движения жидкости, а концентрация примеси в расплаве приближается к значению C_J .

Поэтому основной характеристикой зонного разделения примесей является эффективный коэффициент разделения ($k_{эф}$), который можно выразить формулой Бартона-Прима-Слихтера [4]:

$$k_{эф} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-\frac{v\delta}{D}}}, \quad (2)$$

где v – скорость перемещения зоны, δ – ширина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии примеси в жидкости.

Отношение $v\delta/D$ является безразмерным и называется приведенной скоростью кристаллизации. Известной величиной обычно является только скорость перемещения зоны v . Значение коэффициента диффузии D для большинства практических случаев колеблется от 10^{-4} до 10^{-5} см²/с. Ширину диффузионного слоя δ определяют экспериментально либо теоретически.

Данные для k_0 , определенные из диаграмм состояния по методу растворимости, могут быть более достоверными, поскольку значения предельной растворимости примеси и точка невариантного превращения определены экспериментально. Однако надо иметь в виду, что при таком методе расчета значения коэффициента распределения определяются для значительных концентраций примеси в основе, а параметр k_0 обычно является характеристикой для примесей с малым содержанием в основном компоненте. Более подходящим является использование теоретических методов расчета равновесного коэффициента k_0 , исходя из термодинамических кон-

стант. Полагая, что примесь с малой концентрацией образует твердый раствор с основой, равновесный коэффициент распределения можно определить из частного случая уравнения Вант-Гоффа [5]:

$$\ln \frac{C_{жi}}{C_{тви}} = -\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_{осн}^{пл}} - \frac{1}{T_i^{пл}} \right) = \lambda, \quad (3)$$

и тогда

$$\frac{C_{жi}}{C_{тви}} = e^{\lambda}, \quad k_0 = 1/e^{\lambda}. \quad (4)$$

$C_{жi}$ и $C_{тви}$ – концентрации i -той примеси в жидкой и твердой фазах; ΔH_i – мольная теплота плавления i -той примеси (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К); $T_{осн}^{пл}$ – температура плавления основы; $T_i^{пл}$ – гипотетическая температура плавления i -той примеси, значение которой выбирается в зависимости от вида диаграммы состояния.

Для диаграмм состояния, образующих непрерывный ряд твердых растворов, диаграмм перитектического типа во всем интервале концентраций, а также для примесей, диаграммы которых с основным металлом неизвестны, $T_i^{пл}$ соответствует температуре плавления примесного элемента. В случае диаграмм состояния, имеющих ряд эвтектических и перитектических превращений, значение $T_i^{пл}$ выбирается соответствующим минимальной температуре превращения эвтектического или перитектического типа [5-7].

Таким образом, определив значения k_0 по соотношениям (3,4), можно рассчитать значение эффективного коэффициента распределения $k_{эф}$ по формуле (2).

При зонной плавке в вакууме, кроме очистки материала в результате разделения примесей, также происходит испарение примесей, имеющих высокое давление насыщенного пара при температуре плавления основного материала. Так, при температуре плавления гафния ($T_{Hf}^{пл} = 2500$ К) можно ожидать уменьшения концентрации целого ряда примесей (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si и др.) (рис. 1).

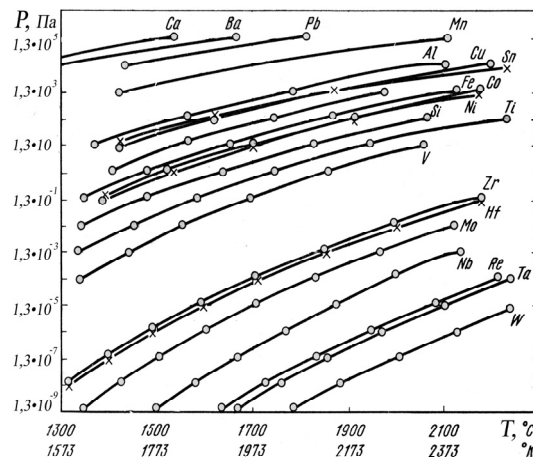


Рис. 1. Зависимость давления пара различных металлов от температуры [8,9].

Среди существующих методов расчета изменения концентраций примесей в основном материале в ходе прохождения процесса испарения наиболее удобной представляется методика, предложенная в работе [10]. Согласно материалам этой статьи, приведенный коэффициент испарения i -той примеси g_i (являющийся безразмерной величиной) выражается формулой:

$$g_i = \frac{2\alpha_i \gamma_i p_i^0 V l}{17,16 v r \sqrt{\frac{A_i T_i^{пл}}{i_{осн}} \eta_i}}, \quad (5)$$

в которой (по отношению к i -той примеси): α_i – коэффициент Ленгмюра; p_i^0 – давление насыщенного пара при температуре T , тор; γ_i – коэффициент активности; A_i – атомный вес в конденсированной фазе; η_i – число атомов в молекуле пара; $V = A_{осн}/\rho_{осн}$ – атомный (мольный) объем основного компонента; r – радиус расплавленной зоны, l – длина зоны, v – скорость перемещения зоны.

При небольших скоростях перемещения зоны (от 2 до 8 мм/мин) в средней части рафинируемого образца устанавливается область квазистационарной концентрации. Концентрация i -той примеси после n -го числа проходов C_{ngi} в квазистационарной области связана с начальной концентрацией C_{oi} простым соотношением, которое является допустимым только при рассмотрении малых концентраций примесей:

$$C_{ng_i}/C_{oi} = \left(\frac{k_{эф_i}}{k_{эф_i} + g_i} \right)^n \quad (6)$$

Анализ диаграмм состояния двойных металлических систем с гафнием [11] показал, что при проведении ЗП вследствие различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазе гафния будет происходить рафинирование от всех металлических примесей и большинства примесных элементов внедрения (исключение составляет кислород), т.е. при зонной плавке Hf равновесный коэффициент распределения i -той примеси $k_{oi} < 1$.

Известно, что значительная степень очистки от легколетучих примесей достигается при высоких скоростях передвижения зоны (больше 16 мм/мин). Обычно проведение двух проходов ЗП гафния на высокой скорости является достаточным для того, чтобы металлические примеси, имеющие высокое давление насыщенного пара, испарились. Для очистки от труднолетучих примесей требуется проведение зонной перекристаллизации на малой скорости. Как правило, имеется оптимальная скорость передвижения зоны по слитку, при которой время очистки может существенно сократиться. При проведении экспериментов на установке ЗП было установлено, что оптимальной скоростью перемещения зоны для рафинирования гафния является 2 мм/мин.

Используя формулы (2-6), были произведены расчеты значения эффективного коэффициента распределения $k_{эф_i}$ и коэффициента испарения g_i для металлических примесей, а также изменения отношения концентраций примесей C_{ng_i}/C_{oi} с учетом испарения и зонной перекристаллизации в квазистационарной области после различного числа проходов со скоростью 2 мм/мин (значения приведены в таблице 1).

При проведении расчетов были приняты во внимание условия, характерные при бестигельной зонной плавке тугоплавких металлов с малым содержанием примесей: $\gamma_i=1$, т.к. при температуре плавления гафния не ожидается взаимодействия между атомами примесного металла и Hf с образованием каких-либо устойчивых связей; испарение металлических примесей происходит в молекулярном режиме в виде одноатомных молекул из умеренно перемешиваемого расплава ($\alpha_i=1$, $\eta_i=1$, параметр $\delta/D \approx 200$ с/см [10]).

Расчеты показывают, что очистка гафния от металлов IVA и VA группы, образующих непрерывные твердые растворы с высокотемпературной β -фазой Hf на всем промежутке концентраций, является затруднительной. Некоторое уменьшение содержания Ti, Zr, Nb будет возможным лишь в результате некоторого испарения и медленного смещения этих примесей в конечную часть образца после многократных процессов ЗП.

Таблица 1.

Расчетные значения эффективного коэффициента распределения $k_{эф_i}$, фактора испаряемости g_i и изменения относительных концентраций C_{ng_i}/C_{oi} для i -той примеси после n -го числа проходов ЗП квазистационарной области образца

| № п/п | Элемент | $T^{пл}$, K | $T^{пл}_i$, K | ΔH_i , кДж/моль | k_{oi} (расч) | $k_{эф_i}$ (расч) | g_i (расч) при $v=2$ мм/мин | C_{ng_i}/C_{oi} | | |
|-------|----------|--------------|----------------|-------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | | | | | | n=1 | n=2 | n=3 |
| 1. | Гафний | 2500 | 2500 | 25,1 | 1 | 1 | 0,001 | – | – | – |
| 2. | Цирко- | 2125 | 2125 | 19,2 | 0,8496 | 0,91668 | 0,0099 | 0,9892 | 0,9786 | 0,9681 |
| 3. | Алюми- | 933,5 | 933,5 | 10,75 | 0,4198 | 0,58498 | 402,854 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,1 \cdot 10^{-6}$ | $3,05 \cdot 10^{-9}$ |
| 4. | Вольф- | 3653 | 2223 | 35 | 0,8107 | 0,89297 | $2,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 5. | Железо | 1812 | 1573 | 13,8 | 0,6762 | 0,80267 | 11,454 | $6,5 \cdot 10^{-2}$ | $4,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ |
| 6. | Кальций | 1112 | 1112 | 9,2 | 0,5755 | 0,72534 | 1502,38 | $4 \cdot 10^{-4}$ | $2,32 \cdot 10^{-7}$ | $1,12 \cdot 10^{-10}$ |
| 7. | Кремний | 1688 | 1603 | 50,6 | 0,2561 | 0,40139 | 89,73 | $4 \cdot 10^{-3}$ | $1,98 \cdot 10^{-5}$ | $8,8 \cdot 10^{-8}$ |
| 8. | Магний | 923 | 923 | 9,2 | 0,4694 | 0,63281 | $3,85 \cdot 10^4$ | $1,64 \cdot 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-10}$ | $4,4 \cdot 10^{-15}$ |
| 9. | Марганец | 1517 | 1483 | 13,4 | 0,6427 | 0,77794 | $3,84 \cdot 10^3$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | $8,24 \cdot 10^{-12}$ |
| 10. | Медь | 1356 | 1243 | 13,01 | 0,5310 | 0,68803 | 95,45 | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | $5,12 \cdot 10^{-5}$ | $3,66 \cdot 10^{-7}$ |
| 11. | Молиб- | 2890 | 2139 | 28 | 0,7966 | 0,88413 | $7,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,99128 | 0,98265 | 0,97409 |
| 12. | Никель | 1726 | 1423 | 17,61 | 0,5267 | 0,68425 | 11,174 | $5,7 \cdot 10^{-2}$ | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ |
| 13. | Ниобий | 2741 | 2338 | 26,8 | 0,9145 | 0,95422 | $8,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,99907 | 0,99721 | 0,99535 |
| 14. | Титан | 1943 | 1913 | 18,8 | 0,7577 | 0,85894 | 1,3745 | 0,3845 | $1,4 \cdot 10^{-1}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| 15. | Хром | 2130 | 1773 | 21 | 0,6608 | 0,79145 | 79,14 | $9,9 \cdot 10^{-3}$ | $9,8 \cdot 10^{-5}$ | $9,7 \cdot 10^{-7}$ |

Тугоплавкие металлы VIA группы молибден и вольфрам имеют с гафнием ограниченные твердые раство-

ры. Очистка от этих примесей будет осуществляться только при многократном прохождении процесса зонной перекристаллизации, но все равно будет незначительной. Хром (VIA группа) характеризуется высоким давлением насыщенного пара при $T=2500$ К, поэтому уменьшение содержания Cr будет происходить в процессе испарения.

Металлы IIA, VIIA, VIIIA, IB, IIIB групп периодической системы (магний, кальций, марганец, железо, никель, медь, алюминий) имеют высокое давление насыщенного пара при температуре плавления гафния и будут испаряться с различной степенью интенсивности при плавке.

Кремний (IVB группа) удаляется как в процессе испарения, так и при зонной перекристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАФИНИРОВАНИЯ ГАФНИЯ

Получение высокочистых образцов гафния проводили с использованием метода бестигельной зонной плавки в вакууме 4×10^{-4} Па с электронно-лучевым нагревом. К преимуществам такого вида ЗП можно отнести возможность проводить рафинирование образцов и выращивание монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов с температурой плавления свыше 2200 К, отсутствие тигля, создание узкой области нагрева путем фокусирования пучка электронов, высокая удельная концентрация мощности. Подробное описание установки ЗП для рафинирования гафния и материалы некоторых исследований получаемых образцов приведены в более ранней работе авторов [12].

Процесс рафинирования Hf проводили в несколько этапов. В ходе первого этапа, включающего прогрев исходной заготовки йодидного гафния с целью обезгаживания и зонную плавку на высокой скорости (16 мм/мин и 8 мм/мин), получали образцы в виде стержней с круглым сечением диаметром ≈ 8 мм. Во второй части экспериментов проводили зонную перекристаллизацию Hf в несколько проходов на оптимальной скорости (2 мм/мин) (рис. 2,3).



Рис. 2. Исходная заготовка йодидного гафния



Рис. 3. Вид гафния после зонной плавки

При выполнении эксперимента требуется соблюдение следующих технологических условий: 1) обязательное проведение процесса в высоком вакууме из-за способности переходных металлов IVA группы адсорбировать газовые примеси (в наших экспериментах вакуумное давление в рабочей камере во время процесса поддерживалось на уровне 4×10^{-4} Па); 2) обеспечение стабильности процесса перекристаллизации с целью предотвращения возможного локального перегрева стержня и проплавления; 3) выдерживание расплавленной зоны без движения в нижней точке стержня в течение 10 минут.

После проведения рафинирования из полученных слитков гафния были вырезаны образцы, на которых провели исследование содержания примесей. Для определения примесного состава образцов гафния применялся метод лазерной масс-спектрометрии с регистрацией на фотопленку, для чего использовались лазерный масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой ЭМАЛ-2 и регистрирующий микрофотометр ИФО-451. Результаты анализа представлены в таблице 2.

По результатам проведенного химического анализа видно, что предварительные расчеты оказались, в основном, верными. Полностью подтвердились предположения о незначительном содержании в образцах Al, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, Cr, Ti, которые испарились в результате проведения нескольких проходов зонной плавки.

Рафинирование от Fe и Ni происходит и в виде испарения, и также смещением этих примесей в концевую часть образца. После нескольких этапов ЗП на разных скоростях улучшения чистоты по W и Nb практически не наблюдается, что согласуется с расчетами [12,13].

Исследование процесса газовой выделения при зонной плавке показало, что испарение газовых примесей на различных этапах эксперимента происходит вследствие таких процессов: азот испаряется в виде молекул газа N_2 при ЗП; углерод улетучивается в виде газовых молекул CO и CO_2 ; водород полностью уходит на этапах предварительного прогрева и плавки на высокой скорости в виде газов H_2 и H_2O ; некоторое уменьшение содержания кислорода происходит на этапах предварительного прогрева и при ЗП в результате образования газообразных молекул CO, CO_2 , H_2O , а также вследствие возможного образования испаряемых оксидов металлов (например, AlO, Al_2O) и смещаемых к концевой части образца при перекристаллизации тугоплавких оксидов (например, HfO_2 , ZrO_2 и др.).

Чистота полученных методом ЗП образцов гафния равнялась 99,81 - 99,88 мас. %. Измерения микротвердости образцов показали, что если у исходного йодидного гафния значение равнялось $HV=2840$ МПа, то для зонноочищенного (после трех переплавов) значение HV изменялось в пределах от 1200 до 1400 МПа.

Таблица 2.

Результаты химического анализа исходного йодидного гафния и образцов после двух проходов ЗП на оптимальной скорости

| № п/п | Элемент | Исходный йодидный Hf | Квазистационарная часть образца после ЗП | Концевая часть образца после ЗП |
|-------|----------|----------------------|--|---------------------------------|
| | | Содержание, мас. % | Содержание, мас. % | Содержание, мас. % |
| 1 | Гафний | 99,58 | 99,81 - 99,88 | 99,6 |
| 2 | Цирконий | 0,23 | 0,065 - 0,12 | 0,15 |
| 3 | Азот | 0,003 | 0,0004 | 0,0008 |
| 4 | Алюминий | 0,003 | <0,00001 | <0,00001 |
| 5 | Вольфрам | 0,0002 | 0,0001 - 0,0002 | 0,00021 |
| 6 | Железо | 0,007 | 0,00004 | 0,008 |
| 7 | Кальций | 0,01 | <0,000007 | <0,000007 |
| 8 | Кислород | 0,03 | 0,021 - 0,023 | 0,024 |
| 9 | Кремний | 0,004 | <0,00004 | <0,00004 |
| 10 | Магний | 0,003 | <0,000005 | <0,000005 |
| 11 | Марганец | 0,0003 | <0,00001 | <0,00001 |
| 12 | Медь | 0,002 | <0,00002 | <0,00002 |
| 13 | Молибден | 0,06 | 0,005 - 0,02 | 0,07 |
| 14 | Никель | 0,01 | 0,0001 - 0,00015 | 0,001 |
| 15 | Ниобий | 0,006 | 0,004 - 0,005 | 0,006 |
| 16 | Титан | 0,003 | 0,0002 | 0,0002 |
| 17 | Углерод | 0,04 | 0,022 - 0,028 | 0,04 |
| 18 | Хром | 0,003 | <0,00002 | 0,0002 |

ВЫВОДЫ

Расчетами показана и экспериментально подтверждена эффективность применения зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей для рафинирования гафния, как от металлических, так и газообразующих примесей. Разработана технологическая схема получения чистых образцов гафния методом зонной плавки. Получены образцы гафния чистотой 99,88 мас. %. Представленная методика позволяет получать образцы и проводить исследования с другими тугоплавкими и переходными металлами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pfann V. Zonnaya plavka. – М.: Mir, 1970. – 366 s.
2. Belyaev A.I. Fiziko-khimicheskie osnovy oчитки metallov i poluprovodnikovykh materialov. – М.: Metallurgiya, 1973. – 224s.
3. Parr N. Zonnaya oчитka i ee tekhnika. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 210s.
4. Burton J., Prim R., Slichter W. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt // J. Chem. Phys. – 1953. - Vol.21, №11. - P.1987-1991.
5. Bartel I., Burig E., Khain K., Kukharzh L. Kristallizatsiya iz rasplavov. – М.: Metallurgiya, 1987. – 320s.
6. Vigdorovich V.N. Oчитka metallov i poluprovodnikov kristallizatsiei. – М.: Metallurgiya, 1969. – 296s.
7. Lodiz R., Parker R. Rost monokristallov. – М.: Mir, 1974. – 540s.
8. Nesmeyanov A.N. Davlenie para khimicheskikh elementov. – М.: Izd-vo AN SSSR, 1961. – 396s.
9. Ratnikov D.G. Bestigel'naya zonnaya plavka. – М.: Metallurgiya, 1976. – 224s.
10. Peizulaev Sh.I. Uchet ispareniya primesei pri zonnoi plavke // Izv. AN SSSR. Ser. Neorg. Materialy. – 1967. – T.3, № 9. – С.1523-1532.
11. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem. Spravochnik: 1-4 t. Pod red. N.P. Lyakisheva. – М.: Mashinostroenie, 1996-2000.
12. V'yugov P.N., Kozhevnikov O.E., Rudycheva T.Yu. Poluchenie vysokochistykh obratsov gafniya metodom bestigel'noi zonnoi plavki // Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverkhprovodniki. – 2009, № 6. - С.19-24.
13. Kozhevnikov O.E., V'yugov P.N., Pilipenko N.N., Tantsyura I.G. Rafinirovanie gafniya metodom zonnoi plavki // Materialy dokladov 2-i Mezhdunarodnoi konferentsii «Vysokochistye metally: poluchenie, primeneniya, svoist-va» (17-20 sentyabrya 2013 g.). Khar'kov: NNTs KhFTI. – 2013. – С.17.