

ЗОННАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТАНТАЛА

Н. Н. Пилипенко, А. А. Дробышевская

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина

Поступила в редакцию 28. 04. 2014

Изложены результаты исследования процесса рафинирования тантала методом зонной перекристаллизации с применением высоковакуумной техники. Очистка тантала осуществлялась зонной плавкой в высоком вакууме, среде кислорода и в сочетании с электропереносом. Основное внимание уделялось поведению примесей. Получены высокочистые и совершенные монокристаллы тантала.

Ключевые слова: тантал, рафинирование, распределение примесей, зонная плавка, электроперенос.

ЗОННА ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ ТАНТАЛУ

М. М. Пилипенко, А. О. Дробішевська

Приведено результати дослідження процесу рафінування танталу методом зонної перекристалізації із застосуванням високовакуумної техніки. Очищення танталу здійснювалось зонною плавкою у високому вакуумі, середовищі кисню і в поєднанні з електроперенесенням. Основна увага приділялася поведінці домішок. Отримано високочисті і досконалі монокристали танталу.

Ключові слова: тантал, рафінування, розподіл домішок, зонна плавка, електроперенесення.

ZONE RECRYSTALLIZATION OF TANTALUM

M. M. Pylypenko, A. A. Drobyshevskaya

The results of investigation on the purification process in tantalum by the method of zone recrystallization using high-vacuum technique are presented. The refining of tantalum was realized by zone recrystallization in high vacuum, oxygen environment and in combination with electrotransport. The particular attention was given to behavior of impurities. The high pure tantalum single crystals were obtained.

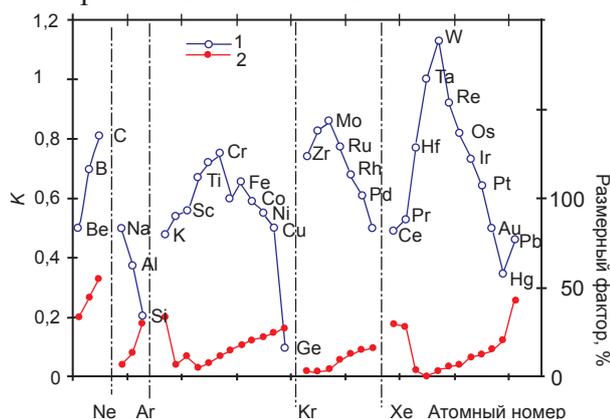
Keywords: tantalum, refining, distribution of impurities, zone melting, electrotransfer.

Одним из основных критериев, определяющих эффективность применения метода зонной перекристаллизации (ЗП), является равновесный коэффициент распределения примеси, представляющий собой отношение концентраций примесей в твердой и жидкой фазах ($K = C_{\text{тв}} / C_{\text{ж}}$). Некоторые сведения о коэффициентах распределения примесей в тантале при кристаллизационной очистке могут быть получены из диаграмм состояния тантал — примесь.

Анализ существующих диаграмм состояния тантал — примесь [1—3] в области, близкой к ординате чистого тантала, показывает, что можно выделить такие типы взаимодействия примесей с основой: а) образование непрерывного ряда твердых растворов (Os, Mo, Nb, V); б) заметная растворимость

в твердом состоянии (Re, Ru, Cr, Hf); в) эвтектические превращения с широкими областями растворимости (Fe, Be, Co, Pu); г) в твердом состоянии растворимость невелика или отсутствует (Al, Ag, Y, Pr, Nd, Cu, Th, Zr, Ce, Gd, Hg). Из двойных диаграмм состояния методом касательных были определены значения равновесных коэффициентов распределения примесей. Поскольку определение K из диаграмм состояния затруднено тем, что положение линий ликвидуса и солидуса на диаграммах состояния, особенно в области малых концентраций примесей, определены лишь приблизительно или совсем неизвестны, был также проведен расчет равновесных коэффициентов распределения по соотношениям [4], использующим термодинамические данные.

счет эффекта зонного рафинирования, так и за счет преимущественного испарения летучих примесных элементов.



Эффективность очистки тантала от примесей зонной плавкой

Интервал значений g_i	Число проходов зоны	Примесные элементы
$1,0 \cdot 10^{-5}—1,0 \cdot 10^{-1}$	$\gg 20$	W, Re, Os, Nb, Mo, Ir, Ru, Rh, C, V, Zr, Pt
$1,0 \cdot 10^{-1}—3,5 \cdot 10^{-1}$	> 10	Cr, Ti, Pd, Si
$3,5 \cdot 10^{-1}—2$	5—10	Fe, Ni
2—8	1—5	Cu, Al, Co

С увеличением числа проходов зон чистота металла повышается, снижается уровень металлических и газовых примесей. Однако, слишком значительное увеличение числа проходов для отгонки примесей из тугоплавких металлов нецелесообразно, так как, во-первых, степень очистки металлов уменьшается, во-вторых, теряется основной металл и, наконец, в-третьих, вследствие испарения основного металла в нем увеличивается доля тугоплавких металлов. При этом, чем меньше скорость плавки, тем раньше наблюдается процесс замедления очистки. Особенно сильно это проявляется у легколетучих примесных элементов, например, для примесей циркония, кремния и ванадия.

Начиная с некоторой концентрации, очистка тугоплавких металлов даже от легколетучих примесных элементов замедляется, а затем прекращается при достижении предельных концентраций. Например, степень очистки тантала от молибдена уменьшается при концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %, от ниобия — при концентрации его в расплаве тантала $3 \cdot 10^{-2}$ мас. % [9].

Глубокий вакуум или контролируемая атмосфера способствуют очистке тугоплавких и химически активных металлов от газообразующих примесей и ряда металлических примесей. Азот из тантала удаляется в виде молекул N_2 , хотя для глубокой очистки от него требуется более низкая скорость перемещения расплавленной зоны. Труднее осуществить очистку тантала от кислорода, его равновесное давление очень мало, а при давлениях $10^{-3}—10^{-4}$ Па он поглощается

расплавленным металлом. При содержании кислорода в тантале равном 10^{-3} ат. % равновесное давление его над расплавом должно быть равно 10^{-8} Па [5, 6]. При тех же условиях равновесное давление водорода и азота составляет 10^0 и 10^{-4} Па, соответственно. Поэтому для очистки тантала от кислорода ЗП необходимо проводить в сверхвысоком вакууме ($< 10^{-6}$ Па).

Избыточное содержание углерода отрицательно сказывается на свойствах тантала, поэтому необходим тщательный контроль содержания углерода в тантале. Эффективным путем удаления углерода является его взаимодействие с кислородом, поэтому очистка тантала от углерода осуществится ЗП в разреженной атмосфере кислорода.

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты рафинирования тантала методом ЗП из различного исходного материала. Эти данные подтверждают существование двух механизмов очистки: зонной перекристаллизации (распределения примесей по длине слитка) и испарения примесей. Например, содержание меди в начальной части слитка — $1 \cdot 10^{-5}$, а в конечной — $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, кремния $7 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, соответственно. Из табл. 2 также четко видно влияние скорости перемещения расплавленной зоны при рафинировании тантала данным методом на распределение примесей по слитку.

Элементный анализ полученных образцов показал, что основными примесными элементами, сдерживающими чистоту тантала, являются ниобий (содержание после ЗП —

Распределение относительного остаточного электросопротивления $R_{ост} = R(300\text{ K}) / R(4,5\text{ K})$ по длине образцов тантала после ЗП

Исходный металл	$R_{ост}$				Параметры
	Исходный	Начальная часть образца	Середина	Конечная часть образца	
пруток	9	100	98	70	$n = 5, f = 12$
	9	160	154	140	$n = 5, f = 4$
порошок	–	109	115	110	$n = 5, f = 12$
	–	173	154	114	$n = 5, f = 12$ $n = 1, f = 4$

Примечание: n — число проходов, f — скорость движения зоны, мм/мин

$8 \cdot 10^{-2}$ мас. %), вольфрам ($4 \cdot 10^{-3}$ мас. %), углерод ($4 \cdot 10^{-1}$ мас. %) и кислород ($<3 \cdot 10^{-3}$ мас. %) [8].

Содержание металлических примесей в полученном тантале находится ниже чувствительности методов анализа: для легколетучих $<10^{-5}\%$, для труднолетучих $<10^{-4}\%$.

Содержание металлических примесей в монокристаллах тантала, полученных из исходного сырья с низким содержанием лимитирующих примесей (Nb, W) [8], сравнимо с паспортными данными образцов тантала Выставки-коллекции веществ особой чистоты в Институте химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород) [10]. Проведение зонной перекристаллизации тантала в среде кислорода приводит к снижению содержания углерода в тантале на несколько порядков. Например, проведение зонной перекристаллизации тантала при парциальном давлении кислорода в камере $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па приводит к снижению содержания углерода в металле до $4 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Эффективность ЗП повышается в случае сочетания ее с электропереносом. При этом изменяется эффективный коэффициент распределения за счет дополнительных электродиффузионных потоков и увеличение степени очистки металлов достигается в результате электромиграции примесей [7]. Для подтверждения существенного вклада электропереноса в очистку от металлических

и газовых примесей были проведены опыты по очистке тантала этим методом. В результате электропереноса, проведенного в условиях криогенной откачки, произошло перераспределение примесей по длине образцов. Например, концентрация углерода составляла 0,002 и $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, железа $0,7 \cdot 10^{-4}$ и $<0,1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, ниобия 0,015 и 0,004 мас. % в катодной и анодной части образцов. Исследования показали, что при электропереносе достигается разделение примесных элементов (ниобий, углерод и кислород), лимитирующих очистку тантала зонной плавкой, поэтому сочетание зонной плавки с электропереносом обеспечивает более высокую степень по рафинированию.

Используя зонную перекристаллизацию тантала в высоком вакууме, в разреженной среде кислорода и в сочетании с электропереносом были получены совершенные монокристаллы тантала чистотой более 99,999 % с разориентацией элементов субструктуры $<0,01^\circ$ и микротвердостью 750 МПа [8, 11, 12]. Содержание примесных элементов в тантале такой чистоты приведено ниже:

Ag $< 7,0 \cdot 10^{-6}$; In $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; Rh $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; As $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; K $< 3,0 \cdot 10^{-6}$; Ru $< 1,0 \cdot 10^{-4}$; В — $3,0 \cdot 10^{-5}$; Mg $< 1,7 \cdot 10^{-6}$; S $< 2,0 \cdot 10^{-6}$; Ba $< 2,0 \cdot 10^{-5}$; Mn $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; Sb $< 7,0 \cdot 10^{-5}$; Bi $< 5,0 \cdot 10^{-4}$; Mo $< 2,0 \cdot 10^{-4}$; Se $< 5,0 \cdot 10^{-5}$; Br $< 2,0 \cdot 10^{-5}$; Na $< 1,0 \cdot 10^{-6}$; Si — $6,6 \cdot 10^{-6}$; С — $4,0 \cdot 10^{-3}$; Nb — $2,4 \cdot 10^{-4}$; Sn $< 1,0 \cdot 10^{-4}$;

Cl — $2,0 \cdot 10^{-5}$; Ca < $3,0 \cdot 10^{-6}$; Sr < $1,0 \cdot 10^{-4}$; Co < $3,0 \cdot 10^{-5}$; Ni < $4,0 \cdot 10^{-5}$; Th < $6,0 \cdot 10^{-5}$; Cr < $1,0 \cdot 10^{-5}$; O < $3,0 \cdot 10^{-3}$; Ti < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Cs < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Os < $7,0 \cdot 10^{-5}$; Tl < $2,0 \cdot 10^{-4}$; Cu < $1,0 \cdot 10^{-5}$; P < $1,0 \cdot 10^{-5}$; V < $9,0 \cdot 10^{-6}$; Fe — $1,2 \cdot 10^{-5}$; Pb < $6,0 \cdot 10^{-5}$; W < $4,0 \cdot 10^{-4}$; Ga < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Pd < $5,0 \cdot 10^{-5}$; Zn < $1,0 \cdot 10^{-4}$; Ge < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Rb < $2,0 \cdot 10^{-5}$; F < $1,0 \cdot 10^{-6}$; I < $4,0 \cdot 10^{-5}$; Re < $3,0 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Зонная перекристаллизация в разреженной среде кислорода и в сочетании с электропереносом является эффективным процессом, позволяющим получать монокристаллические образцы тантала высокой степени чистоты и совершенства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов. Пер. с англ. в 2-х томах. — М.: Металлургия, 1970. — 472 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. в 2-х томах. — М.: Металлургиздат, 1962. — 1488 с.
3. Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — 760 с.
4. Пейзулаев Ш. И. Учет испарения примесей при бестигельной зонной плавке // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. — 1967. — Т. 3, № 9. — С. 1523—1532.
5. Пилипенко Н. Н. Рафинирование тантала и исследование некоторых его свойств // Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Харьков. — 1998. — 16 с.
6. Пилипенко Н. Н. Рафинирование тантала методом электронно-лучевой плавки // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). — 2002. — № 1. — С. 37—39.
7. Тихинский Г. Ф., Ковтун Г. П., Ажажа В. М. Получение сверхчистых редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 161 с.
8. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Еленский В. А., Пилипенко Н. Н. и др. Получение монокристаллов тантала зонной перекристаллизацией // ВАНТ. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 1998. — Вып. 1(2). — С. 63—71.
9. Елютин А. В., Вороненко Л. И., Филиппов П. В. Рафинирование тугоплавких металлов от микроконцентраций металлических примесей в процессе электронно-лучевой плавки // Научные труды Гиредмета. — 1980. — Т. 96. — С. 52—62.
10. Девятых Г. Г., Карпов Ю. А., Ковалев И. Д.

и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. 6. Простые вещества элементов 6-го периода системы Д. И. Менделеева // Высокочистые вещества. — 1992. — № 5—6. — С. 25—47.

11. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Пилипенко Н. Н. Электронно-лучевая зонная плавка ванадия, ниобия, тантала // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: материалы междунар. науч.-техн. конф. — К.: ИВЦ «Політехніка». — 2002. — С. 220—225.
12. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Пилипенко Н. Н. Получение высокочистых металлов (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: материалы междунар. науч.-техн. конф. — К.: ИВЦ «Політехніка». — 2002. — С. 79—84.

LITERATURA

1. Elliot R. P. Struktura dvojnyh splavov. Per. s angl. v 2-h tomah. — M.: Metallurgiya, 1970. — 472 p.
2. Hansen M., Anderko K. Struktury dvojnyh splavov. Per. s angl. v 2-h tomah. — M.: Metallurgizdat, 1962. — 1488 p.
3. Shank F. A. Struktury dvojnyh splavov. — M.: Metallurgiya, 1973. — 760 p.
4. Pejzulaev Sh. I. Uchet ispareniya primesej pri bestigel'noj zonnoj plavke // Izv. AN SSSR. Ser. Neorg. mater. — 1967. — Vol. 3, No. 9. — P. 1523—1532.
5. Pilipenko N. N. Rafinirovanie tantala i issledovanie nekotoryh ego svojstv // Avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk. Har'kov. — 1998. — 16 p.
6. Pilipenko N. N. Rafinirovanie tantala metodom elektronno-luchevoj plavki // Voprosy atomnoj nauki i tehniky (VANT). — 2002. — No. 1. — P. 37—39.
7. Tihinskij G. F., Kovtun G. P., Azhazha V. M. Poluchenie sverhchistyh redkih metallov. — M.: Metallurgiya, 1986. — 161 p.
8. Azhazha V. M., V'yugov P. N., Elenskij V. A., Pilipenko N. N. i dr. Poluchenie monokristallov tantala zonnoj perekristallizaciej // VANT. Ser.: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki. — 1998. — Vyp. 1(2). — P. 63—71.
9. Elyutin A. V., Voronenko L. I., Filippov P. V. Rafinirovanie tugoplavkih metallov ot mikrokoncentracij metallicheskih primesej v processe elektronno-luchevoj plavki // Nauchnye trudy Giredmeta. — 1980. — Vol. 96. — P. 52—62.
10. Devyatyh G. G., Karpov Yu. A., Kovalev I. D.

- i dr. Primesnyj sostav obrazcov Vystavki-kollekcii veschestv osoboj chistoty. 6. Prostye veschestva elementov 6-go perioda sistemy D. I. Mendeleeva // *Vysokochistye veschestva*. — 1992. — No. 5—6. — P. 25—47.
11. Azhazha V. M., V'yugov P. N., Lavrinenko S. D., Pilipenko N. N. Elektronno-luchevaya zonnaya plavka vanadiya, niobiya, tantala // *Special'naya metallurgiya: vchera, segodnya, zavtra: materialy mezhdunar. nauch.-tehn. konf.* — K.: IVC «Politehnika». — 2002. — P. 220—225.
12. Azhazha V. M., V'yugov P. N., Lavrinenko S. D., Pilipenko N. N. Poluchenie vysokochistyh metallov (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) // *Tam zhe*. — P. 79—84.