

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.054

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, Г.П. Ковтун, И.М. Неклюдов

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национального научного центра "Харьковский физико-технический институт"
61108, Харьков, ул. Академическая, 1, Украина; E-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua*

Представлены результаты систематических исследований по комплексному рафинированию бериллия, циркония, гафния, ниобия, галлия, кадмия и теллура, и некоторые области их применения. Для рафинирования металлов в основном использовались дистилляционные и кристаллизационные методы, плавка и отжиг в высоком вакууме и различные сочетания этих методов. При получении особо чистых металлов на разных стадиях рафинирования использовались различные химические и физико-химические методы.

Интерес к чистым металлам, прежде всего, связан с их широким применением в важных направлениях новой техники и народного хозяйства: атомной энергетике, микроэлектронике, космической технике, медицине, а также в фундаментальных научных исследованиях.

Области применения высокочистых редких металлов постоянно расширяются. Одновременно повышаются требования к уровню их чистоты, снижению себестоимости. Поэтому все время совершенствуются существующие и разрабатываются новые методы рафинирования редких металлов.

В настоящей работе представлены результаты систематических исследований по комплексному рафинированию бериллия, циркония, гафния, ниобия, галлия, кадмия и теллура, и некоторые области их применения.

Для рафинирования металлов в основном использовались дистилляционные и кристаллизационные методы, плавка и отжиг в высоком вакууме и различные сочетания вышеперечисленных методов.

При получении особо чистых металлов на разных стадиях рафинирования используют различные химические и физико-химические методы, но завершают процесс рафинирования, как правило, физические методы – дистилляция, зонная перекристаллизация, электроперенос и различные их сочетания. В основе этих методов лежат преимущественно физические процессы: испарение и конденсация, кристаллизация, диффузия и электромиграция и др. Преимущества этих методов перед другими связаны с возможностью достижения высоких степеней очистки и с получением конечного продукта в компактном виде, в том числе в виде монокристаллов с совершенной кристаллической структурой. [1,2]

Бериллий. В табл.1 приведены результаты рафинирования бериллия методами однократной (1Д) и трехкратной (3Д) дистилляции, также комплексными методами: двойная дистилляция + зонная

плавка

(2Д + 3П), также 2Д + 3П + электроперенос. Видно, если исходный металл содержит бериллия ~ 98...99%*, то после первой дистилляции – 99,9%, после третьей дистилляции – 99,99%, а после очистки комплексным методом (2Д + 3П + ЭП) – 99,999%. Методами дистилляции в лабораторных, а затем и в промышленных условиях было получено несколько тонн чистого бериллия. Чистый бериллий нашел применение для аэрокосмических приложений, в атомной энергетике и др. областях техники. В НИЦ ХФТИ были разработаны технологии получения тонких фольг и проволоки из высокочистого мелкозернистого бериллия. Были получены фольги толщиной ≤ 20 мкм для изготовления рентгеновских окон, обладающие вакуумной плотностью на больших площадях. При исследовании электрофизических свойств высокочистого бериллия было обнаружено явление гиперпроводимости - в области температур 77 К бериллий обладает более низким (в 5...8 раз) удельным электросопротивлением, чем высокочистые медь, серебро и алюминий. Это обстоятельство было использовано для изготовления малогабаритных трансформаторов и соленоидов. Высокочистый бериллий был широко использован для изучения механизма пластической деформации бериллия и решения проблемы его хрупкости [1,3].

Цирконий, гафний, ниобий. Цирконий, гафний, ниобий широко используются в ядерной энергетике, космической технике, химической промышленности, электронике. Возможности применения этих металлов в различных областях техники во многом зависят от уровня их чистоты. Так, у циркония и гафния, предназначенных для реакторных материалов, содержание кислорода, азота и углерода должно быть не более 0,05, 0,006, 0,005 % соответственно. Кроме того, содержания гафния в ниобии не

* Здесь и далее содержание примесей указано в мас. %

должно превышать 0,01%. С другой стороны, цирконий и гафний обладают высокой химической активностью по отношению к примесям внедрения, что затрудняет их удаление методами вакуумного переплава. В табл.2 приведены содержание примесей внедрения и значения твердости по Брюнеллю (НВ) для кальциетермических циркония, гафния и ниобия после различных методов рафинирования.

Как видно из табл.2, наиболее слабая очистка циркония, гафния и ниобия наблюдается от кислорода, который наиболее сильно оказывает влияние на реакторные свойства изделий из этих металлов. Была предложена технология, позволяющая проводить очистку циркония и гафния от кислорода путем введения раскисляющего компонента – алюминия [4]. Добавка алюминия в исходные кальциетермический цирконий и гафний на стадии восстановительных плавов понижает содержание кислорода в слитках после электронно-лучевой плавки до 0,03...0,004%. Содержание алюминия при этом не превышает 0,002...0,003%. Данная технология была опробована в опытно-промышленных условиях для получения циркония и гафния с пониженным содержанием кислорода.

Высокочистые цирконий и ниобий в основном предназначены для создания конструкционных реакторных материалов – оболочки топливных элементов, каналные трубы. Высокочистый гафний является одним из наиболее перспективных поглощающим материалом для органов регулирования реакторов на тепловых нейтронах.

Галлий, кадмий, теллур. Галлий, кадмий, цинк, теллур являются составными компонентами многих

полупроводниковых соединений (GaAs, GaSb, CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, CdSb, CdSe, ZnTe и др.), и к чистоте этих элементов предъявляются высокие требования. Это связано с тем, что основные свойства полупроводниковых материалов в значительной мере являются примесно чувствительными. Например, изменение содержания активных примесных элементов в CdTe в десять раз способно изменить его электросопротивление на несколько порядков. Достижение высоких параметров для таких приборов как СВЧ-устройства, детекторы ядерных излучений, вообще является проблематичным без использования высококачественных исходных материалов [5,6]

В НИЦ ХФТИ выполнены работы по усовершенствованию дистилляционных методов рафинирования галлия, кадмия, теллура и проведены исследования по эффективности очистки данных металлов путем сочетания дистилляционных и кристаллизационных процессов рафинирования.

При рафинировании металлов дистилляционными методами в основу технологических процессов было положено сочетание этапов отгонки легколетучих примесей с последующей перегонкой основного металла для удаления труднолетучих примесей в одном цикле рафинирования. Температурные и временные режимы процесса перегонки и отгонки рафинируемых металлов выбирались на основе результатов предварительных расчетов.

На рис.1 показана схема устройства для рафинирования галлия прогревом и дистилляцией в вакууме. Процессы очистки прогревом и

Таблица 1

Содержание примесей в бериллии после различных методов рафинирования

Материал	Содержание примесей · 10 ⁻³ , %										Содержание основного металла, %	$\frac{R(300 K)}{R(4.2 K)}$
	Fe	Al	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	N	O	C		
Исходный	500	100	200	50	30	25	20	10	400	60	98...99	2...10
1Д	6	2	10	<2	<2	1	4	1	10	5	99,9	> 10
3Д	3	<1	2,5	<2	<2	1	<2	1	9	5	99,99	> 100
2Д + 3П	0,25	0,1	2	0,006	0,1	0,4	0,005	–	2,5	2,0	–	–
2Д+3П+ЭП	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,5	0,005	–	< 1	< 1	99,999	2000...3000

Таблица 2

Содержание примесей внедрения, %, в Zr, Hf и Nb и значения твердости, МПа, для Zr, Hf и Nb после различных методов рафинирования

Состояние металла	Цирконий				Гафний				Ниобий			
	O	N	C	H _v	O	N	C	H _v	O	N	C	H _v
Исходный	0,17-0,19	0,005-0,007	0,09-0,12	1800-2100	0,08-0,12	0,005	0,055	2950	0,21	0,04	0,018	-
Вакуумно-дуговая плавка	0,17-0,19	0,003-0,006	0,008-0,01	1600-1700	0,07-0,1	0,005	0,0025	2780	0,11	0,025	0,011	520
Электронно-лучевая плавка	0,05-0,1	0,002-0,006	0,005-0,006	1300	0,004-0,005	0,005	0,002	2250	0,005	0,0035	0,005	500

Зонная плавка	0,003	0,002	0,009	-	-	-	-	-	0,0025	0,001	0,003	400
---------------	-------	-------	-------	---	---	---	---	---	--------	-------	-------	-----

последующей дистилляцией проводилась в одном цикле рафинирования без нарушения технологического процесса [5]. На первом этапе рафинирования (конденсатор 7 закрыт клапаном 5) из галлия путем прогрева при 1300 К удалялись легколетучие примеси (Cd, Zn, Mg, Pb, газы и др.). Для очистки от труднолетучих примесей (Al, Cu, Cr, Fe, Ni, Si и др.) на втором этапе (верхний патрубок 4 закрыт клапаном 5) осуществлялась перегонка галлия в конденсатор 7 при температуре 1520 К с долей перегонки 80%.

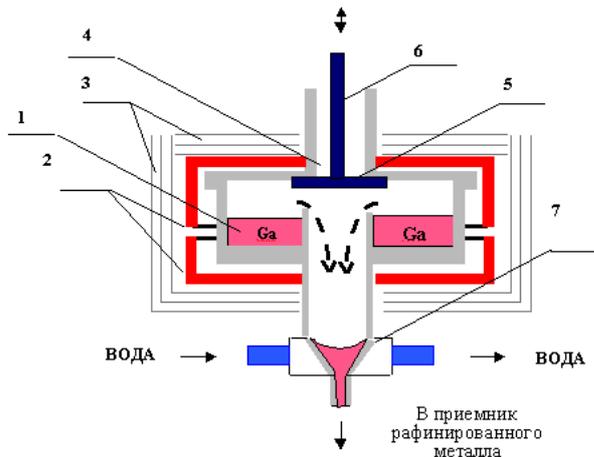


Рис.1. Схема устройства для рафинирования галлия прогревом и дистилляцией в вакууме:

1 – тигель; 2 – нагреватель; 3 – тепловые экраны; 4 – отверстие; 5 – заслонка; 6 – шток; 7 – конденсатор

Для рафинирования кадмия и теллура сочетанием прогрева и дистилляции в вакууме было разработано устройство, схема и принцип работы которого показаны на рис.2 [5]. Исходный металл помещают на пластину 6 с отверстием 8 в конденсаторе 3. Металл нагревают несколько выше температуры плавления для обеспечения перетекания его в тигель 2. При этом газовые примеси удаляются через отверстие 9, легколетучие примеси и окислы конденсируются на поверхности конденсатора 3, а труднолетучие окислы и шлаки остаются в виде пленки 11 на выпуклой поверхности 7 пластины 6. Затем вместо конденсатора, содержащего легколетучие примеси, над тиглем устанавливают конденсатор 5 без нарушения герметичности камеры 1 и осуществляют второй этап процесса – удаление труднолетучих примесей с долей перегонки металла 90...95% при каждой перегонке.

Экспериментально установлено, что уровень чистоты технического галлия 99,94 % ($R_{\text{ост}} = 100$) после прогрева и двукратной дистилляции повышается до 99,99999% ($R_{\text{ост}} = 50000$) при большом (>70%) выходе годного металла (табл.3)

Проведенные исследования позволили разработать проект установки непрерывного действия для глубокой очистки галлия с дозированным разливом чистого металла производительностью до 1 т/год.

Более глубокая очистка галлия достигается при последовательном использовании дистилляционных и кристаллизационных методов рафинирования. Так, при комплексном использовании данных методов, имеющих различные механизмы разделения примесных элементов, чистота галлия повышается до уровня 99,99999% ($R_{\text{ост}} \sim 100000$) (см. табл.3).

Таблица 3
Значения $R_{\text{ост}}$ галлия после различных этапов рафинирования

Этапы рафинирования	$R_{\text{ост}} = R_{4,2\text{K}}/R_{300\text{K}}$
Исходный галлий (99,94 вес %)	100
Прогрев (удаление Cd, Zn, Mg, Pb, In, Mn, газов и др.)	10000
Дистилляция (очистка от Al, Cu, Cr, Fe, Co, Ni, Si и др.)	25000
Повторная дистилляция (дополнительная очистка от Al, Cu, Cr, Fe, Co, Ni, Si и др.)	50000
Зонная перекристаллизация	~100000

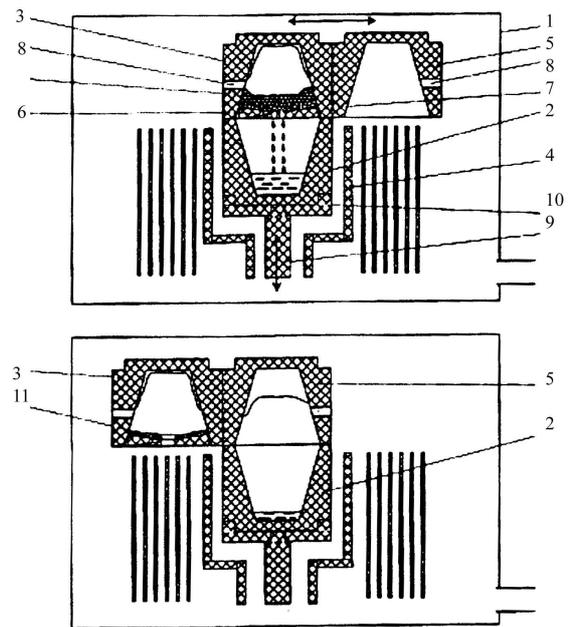


Рис. 2 Схема устройства для рафинирования кадмия и теллура прогревом и дистилляцией в вакууме.

1 – рабочая камера; 2 – тигель; 3 – основной конденсатор; 4 – нагреватель; 5 – дополнительный конденсатор; 6 – пластина; 7 – исходный металл; 8 – отверстие; 9 – шток перемещения; 10 – подставка; 11 – пленка окислов

В табл. 4 приведено суммарное содержание примесей (без учета углерода и газообразующей) в кадмии и теллуре после различных стадий рафинирования. Как видно из таблицы сочетание прогрева и

последующей дистилляции является эффективным способом очистки кадмия и теллура уже после однократного цикла рафинирования. Последующие

2 и 3-я дистилляции хотя и повышают чистоту металлов, но не столь значительно.

Таблица 4

Суммарное содержание примесных элементов в Cd и Te и в исходном состоянии и после рафинирования различными методами, %

Металл	Исходный	1-я дистилляция после отгонки летучих примесей и «фильтрации»	3-я дистилляция	Кристаллизация по Чохральскому
Cd	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$<0,2 \cdot 10^{-4}$
Te	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$<0,8 \cdot 10^{-4}$

Проведенные исследования показали [7], что, как и в случае галлия, более глубокое разделение примесей (на порядок и более) в кадмии и теллуре достигается при последующем использовании кристаллизационных методов (см. табл.4). Полученные таким способом высокочистые галлий, кадмий и теллур были использованы для создания ряда полупроводниковых соединений: GaAs, CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Ф.Тихинский, Г.П.Ковтун, В.М.Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 160с.
2. В.М.Ажажа, Г.П.Ковтун, П.Н.Вьюгов. Редкие металлы особой чистоты и их свойства // *7 Международный симпозиум «Чистые металлы» (ISPM-7) Харьков, 23-27 апреля 2001*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001, с.22-34.
3. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, Г.П.Ковтун, И.М.Неклюдов. др. Чистые и особочистые редкие металлы // *9-й Международный симпозиум «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы»*. 2003, Харьков, с.12-26
4. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко. Очистка кальциетермического циркония и гафния от кислорода // *ВАНТ. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1997, вып.1(65),2(66), с. 144-145.
5. Г.П.Ковтун, А.И.Кравченко, А.П.Щербань. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2001, №3, с.6-8.
6. В.М.Ажажа, Г.П.Ковтун, И.М.Неклюдов. Комплексный подход для к получению высокочистых материалов для микроэлектроники // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2002, №6, с.3-6
7. Г.П.Ковтун, А.П.Щербань, Ю.П.Горбенко. Получение высокочистого теллура сочетанием дистилляции в вакууме и кристаллизацией из расплава // *4-й Международной конференции «Благородные и редкие металлы» (БРМ-2003)*, Донецк, 2003, с. 446-448

ОТРИМАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЯКИХ ВИСОКОЧИСТИХ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ

В.М. Ажажа, П.М. В'югов, Г.П. Ковтун, І.М. Неклюдов

Представлено результати систематичних досліджень по комплексному рафінуванню берилію, цирконію, гафнію, ніобію, галію, кадмію і телуру, та деякі області їх використання. Для рафінування металів в основному використовувалися дистилаційні і кристалізаційні методи, плавка та відпалювання у високому вакуумі і різні поєднання цих методів. При отриманні особливочистих металів на різних стадіях рафінування використовувалися різні хімічні і фізико-хімічні методи.

OBTAINING AND APPLICATION OF SOME HIGH-PURE RARE METALS

V.M.Azhazha, P.N.Vyugov, G.P.Kovtun, I.M.Neklyudov

The results of systematic researches on the complex refining of beryllium, zirconium, hafnium, niobium, gallium, cadmium and tellurium, and some its applications are represented. Methods of distillation and crystallization, and melting and annealing in a high vacuum and different combinations of these methods were mainly used for the refining of metals. For obtaining of high pure metals on different stages of refining different chemical and physical-chemical methods were used