

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОБРАЗЦОВ ГАФНИЯ МЕТОДОМ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников, Т.Ю. Рудычева

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина, E-mail: ibutenko@kipt.kharkov.ua*

Представлен метод зонной бестигельной плавки в высоком вакууме для получения высокочистого гафния. Исследованы примесный состав и микротвердость по всей длине образца. На примере гафния показана возможность выращивания высокочистых монокристаллов тугоплавких переходных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность продления срока службы ядерных реакторов ставит перед экспериментаторами задачу более внимательно отнестись к получению высокочистых материалов и исследованию их свойств. Широкое использование в атомной технике с начала 80-х годов прошлого века получил гафний. Это произошло в результате накопившегося опыта эксплуатации атомных реакторов, усовершенствования технологии получения гафния, повышения цен на серебро, включения серебра и кадмия в список стратегических материалов [1,2].

Гафний относится к элементам IVB группы периодической системы Менделеева наряду с титаном и цирконием. И хотя химические свойства их очень сходны, основные применения в реакторостроении принципиально разные вследствие различной способности поглощать тепловые нейтроны. Некоторые физические свойства приведены в табл. 1 [3,4].

Гафний обладает хорошими нейтронно-физическими, механическими, химическими (высокая коррозионная стойкость) свойствами, и это позволяет использовать его для изготовления органов систем управления и защиты реакторов, боксов для хранения радиоактивных материалов. Эффективность гафния как поглотителя тепловых нейтронов характеризуется высоким значением сечения поглощения тепловых нейтронов ((105 ± 5) барн). Поперечные сечения для каждого из шести стабильных изотопов Hf и его доля в общем поперечном сечении природного гафния приведены в табл. 2 [5,6]. Из этой таблицы видно, что на изотопы ^{177}Hf , ^{178}Hf и

^{179}Hf приходится приблизительно 100 барн от общего сечения захвата тепловых нейтронов гафнием. При облучении гафния появляются его новые изотопы, также имеющие хорошие поглощающие свойства. Таким образом обеспечивается сохранение физической эффективности регулирующих элементов на основе гафния при их длительной эксплуатации в реакторах.

В последние годы возрос интерес к получению высокочистых образцов тугоплавких металлов и отдельное внимание уделяется монокристаллам. Изучение монокристаллов дает возможность более правильно оценить различные физико-механические свойства, связанные с природой металлов, исключив влияние примесей и границ зерен, что невозможно сделать на поликристаллических образцах.

Получение монокристаллических образцов переходных металлов, к которым относятся цирконий и гафний, всегда было связано с определенными трудностями. Нагретые до высокой температуры образцы гафния в процессе охлаждения при температуре 1760 °C испытывают полиморфное превращение. Высокотемпературная объемно центрированная кубическая β -фаза (ОЦК) переходит в низкотемпературную гексагональную плотноупакованную α -фазу (ГПУ), при этом структура кристалла изменяется, происходит образование новых зерен и их разориентация.

Такой вид фазового перехода ограничивает возможности получать монокристаллы переходных металлов больших размеров.

Таблица 1

Некоторые физические свойства титана, циркония и гафния

Элемент	Титан	Цирконий	Гафний
Атомный номер	22	40	72
Атомный вес	47,90	91,22	178,49
Плотность при 20 °C, г/см ³	4,54	6,489	13,1
Температура полиморфного превращения, °C	882,5	865	1760
Структура кристалла при 20 °C	ГПУ (α)	ГПУ (α)	ГПУ (α)
Структура кристалла выше температуры полиморфного превращения	ОЦК (β)	ОЦК (β)	ОЦК (β)
Температура плавления, °C	1668	1852	2220
Поперечное сечение поглощения нейтронов, барн	6,1	0,185	105
Число изотопов	5	5	6
Параметры решетки в α -фазе, Å	$a=2,9446$ $c=4,6694$ $c/a=1,585$	$a=3,223$ $c=5,123$ $c/a=1,589$	$a=3,200$ $c=5,077$ $c/a=1,587$

Поперечные сечения стабильных изотопов Hf

Изотопы	^{174}Hf	^{176}Hf	^{177}Hf	^{178}Hf	^{179}Hf	^{180}Hf
Содержание изотопа в общем объеме, %	0,18	5,15	18,39	27,07	13,78	35,43
Поперечное сечение поглощения изотопа σ_a , барн	1500 ± 1000	15 ± 15	380 ± 30	75 ± 10	65 ± 15	14 ± 5
Примерная доля изотопа в поперечном сечении природного Hf, барн	2,7	0,8	69,9	20,3	9,0	5,0

При работе с металлами IVB группы повышенное внимание должно уделяться чистоте исходных образцов и состоянию вакуумных условий предстоящих экспериментов, так как от этого будет зависеть степень чистоты и совершенство структуры получаемых кристаллов.

Целью настоящей работы являлось получение высокочистых образцов гафния, исследование их свойств и оценка возможности получения монокристаллов Hf большого размера.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Способам выращивания монокристаллов посвящено большое число статей и монографий. Известно, что монокристаллические образцы можно получить методами Бриджмена, Чохральского, зонной перекристаллизацией, отжигом при высоких температурах и т.д. Для металлов IVB группы в свете их физических особенностей у исследователей нашли применение лишь некоторые. Так в работе [7] говорилось о методе выращивания больших зерен циркония путем многократного α - β -термоциклирования. После трех этапов нагревания и охлаждения между 840 и 1200 °С были получены большие кристаллы циркония длиной до 37 мм.

Работа [8] посвящена задачам получения монокристаллов титана путем пропускания электрического тока большой плотности через образцы при температурах выше температуры фазового превращения. Таким способом формировали монокристаллы в высокотемпературной ОЦК-фазе и затем медленно охлаждали.

В настоящей работе для получения высокочистых образцов гафния был выбран метод бестигельной зонной плавки в высоком вакууме с электронно-лучевым нагревом. К преимуществам этого вида плавки можно отнести возможность проводить очистку и выращивание монокристаллов образцов тугоплавких металлов и сплавов с температурой плавления свыше 2000 °С, отсутствие тигля (и возможных загрязнений при его наличии), создание узкой области нагрева путем фокусирования пучка электронов, высокая удельная концентрация мощности [9].

Принцип зонной очистки основан на различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах основного материала [10,11]. Важной характеристикой является коэффициент распределения примеси k , представляющий отношение концентрации примеси в твердой (C_T) и жидкой (C_J) фазах:

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

Если $k < 1$, то затвердевающий материал становится чище, а расплав насыщается примесью. Если $k > 1$, то расплав по мере передвижения зоны вдоль стержня становится чище. Существует понятие равновесного коэффициента распределения k_0 , представляющего собой отношение концентраций примеси в твердой и жидкой фазах очищаемого материала и определяемого по диаграмме состояния двухкомпонентной системы примесь–основное вещество. Разделение примеси при зонной плавке подчиняется закону:

$$C / C_0 = 1 - (1 - k) e^{-\frac{kx}{l}}, \quad (2)$$

где C – концентрация примеси в твердой фазе (в атомных единицах); C_0 – средняя начальная концентрация; x – расстояние от начала образца; l – ширина зоны.

Эффективность зонной очистки зависит от количества проходов, от ширины и скорости перемещения зоны. На рис. 1 показано, как изменяется концентрация примеси в твердой и жидкой фазах образца после одного прохода.



Рис. 1. Изменение концентрации примеси после прохода зоны шириной l для $k < 1$

При зонной плавке необходимо, чтобы скорость кристаллизации была больше скорости диффузии примеси в твердой фазе основного материала, но и не слишком большой. В этом случае движущийся фронт кристаллизации отталкивает растворенную примесь быстрее, чем она успевает равномерно распределиться в расплаве, и перед фронтом кристаллизации возникает обогащенный примесью слой. В работе [10] приведено выражение для эффективного коэффициента $k_{эф}$:

$$k_{эф} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) e^{-\frac{v\delta}{d}}}, \quad (3)$$

где k_0 – равновесный коэффициент распределения;

v – скорость перемещения зоны; δ – ширина диффузионного слоя; d – коэффициент диффузии в жидкости.

У поверхности раздела фаз скорость движения жидкости близка к нулю и перенос примесей от твердой части в расплав происходит вследствие диффузии. Эту область называют диффузионным слоем, вне которого перенос осуществляется в результате движения жидкости, а концентрация примеси в расплаве приближается к $C_{ж}$. Ширина диффузионного слоя δ зависит от диффузионной способности примеси, вязкости расплава, характера движения жидкости, скорости роста кристаллизации. При зонной плавке в высоком вакууме происходит также очистка вследствие испарения примесей, имеющих высокое давление пара при температуре плавления основного материала. Так, при температуре плавления гафния (2220 °С) можно ожидать уменьшения концентрации некоторых примесей (Al, Cu, Sn, Mn, Pb, Ba, Ca) (рис. 2).

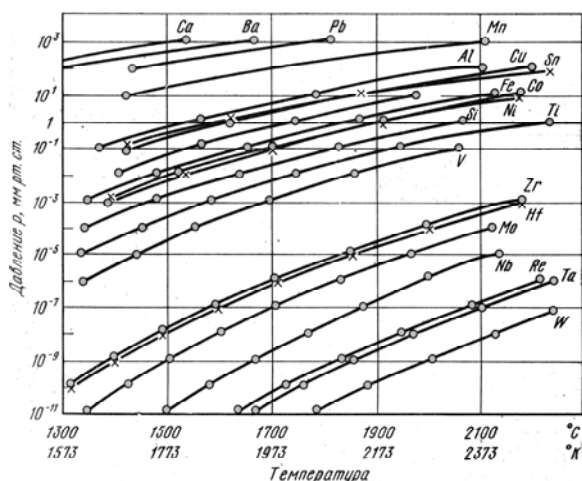


Рис. 2. Зависимость давления пара различных веществ от температуры

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе использовали наиболее удобный метод бестигельной зонной плавки, каким является плавка круглых стержней. На стержне вблизи нижнего конца создавали расплавленную зону, которая удерживалась от выливания силами поверхностного натяжения. Затем в результате передвижения электронной пушки зона перемещалась вдоль стержня, который постепенно расплавлялся и вновь кристаллизовался. Капля расплава под действием сил тяжести и поверхностного натяжения приобретала определенную форму, зависящую от высоты зоны, диаметра стержня, плотности расплава, капиллярной постоянной материала, направления движения зоны.

Процесс проходил на установке для зонной плавки (рис. 3) в высоком вакууме при температуре плавления гафния (2220 °С). Откачка производилась при помощи форвакуумного и диффузионного насосов с использованием двух азотных ловушек, что позволяло поддерживать вакуумное давление во время рабочего процесса на уровне $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Нагрев осуществлялся электронами, эмитируемыми в рабочее пространство с танталового катода, при разно-

сти потенциалов между катодом и образцом гафния 10 кВ. Небольшая ширина нагрева образца достигалась при помощи отклоняющего экрана в форме корзинки. Образец жестко закреплялся в концевых зажимах, а электронная пушка с кольцевым катодом имела возможность перемещаться вдоль образца с различной скоростью подачи (от 1 до 16 мм в минуту).



Рис. 3. Общий вид установки для бестигельной плавки тугоплавких металлов

Для исследований использовали йодидный гафний, полученный путем возгонки и разложения летучего тетраиодида гафния HfI_4 на молибденовой проволоке при высокой температуре. При таком процессе получают гафний наиболее высокой чистоты (99,8 %).

Прутки йодидного гафния диаметром 20 мм и длиной до 300 мм (рис. 4,5) предварительно разрезали на электроискровом станке вдоль прутка на четыре сегмента и удаляли молибденовую нить, поскольку из литературных источников [3,12] известно о неблагоприятном влиянии молибдена на формирование зеренной структуры гафния из-за малой растворимости Mo в Hf. Структура образцов до и после плавления исследовалась металлографически. Для выявления микроструктуры проводилось химическое травление с использованием реактива, состоящего из азотной HNO_3 и плавиковой HF кислот и воды. Для визуального просмотра шлифов и фотографирования применяли микроскоп ММР-4. Микротвердость образцов измерялась прибором ПМТ-3 при нагрузке 100 г.



Рис. 4. Общий вид образца гафния, подготовленного для рафинирования методом зонной плавки

В данной работе для получения высокочистых кристаллов гафния применяли многостадийный процесс, включающий в себя прогрев и оплавление заготовки, многократное прохождение зоны в одном направлении при различных скоростях хода зоны, процесс термоциклирования в области температур вблизи фазового перехода.

Устойчивость процесса бестигельного вертикального зонного переплава зависит от геометрических параметров заготовки, поэтому на начальном

этапе работы требовалось придать заготовке форму круглого стержня. Для этого проводился в высоком вакууме в течение большого периода времени электронно-лучевой прогрев для дегазации образца.

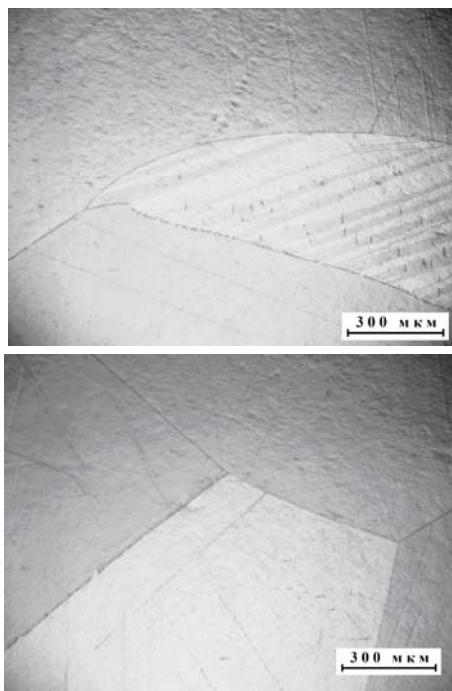


Рис. 5. Микроструктура образцов исходного йодидного гафния

Дальнейшие работы по приданию заготовке наиболее подходящей круглой по сечению геометрической формы проводились путем перемещения зоны нагрева (с частичным проплавлением) вдоль заготовки с высокой скоростью 16 мм/мин.

При последующих проходах электронный нагрев образца уже был на всю глубину расплава. Регулируя анодное напряжение, величину тока катода, скорость передвижения зоны, можно было добиться устойчивости процесса зонной плавки с шириной зоны, сравнимой с диаметром образца (≈ 8 мм).

При этом мощность, передаваемая потоком электронов в образец гафния, почти полностью переходила

в тепло в нагреваемом объекте. Скорость зонной плавки при последующих проходах уменьшалась до 8 мм/мин, а потом до 4 мм/мин. Самая эффективная очистка материала от примесей происходит при малых скоростях движения зоны. В данной работе осуществляли зонную перекристаллизацию при скоростях движения зоны 2 мм/мин и, по возможности, 1 мм/мин.

На рис. 6 можно увидеть фотографии получаемых зонноплавленных образцов гафния. После проведения двух проходов на вырезанных из различных частей стержня образчиках можно увидеть значительное уменьшение содержания примесей в средней части зонно-очищенного стержня и наблюдать, что основная часть примесей сместилась в конечную часть образца (зеренная структура более мелкая, примеси группируются по границам зерен).

Как изменяется содержание примесей в образчиках можно увидеть и из табл. 3, вмещающей данные о содержании примесей в исходном йодидном гафнии и различных частях зонно-плавленного стержня. В процессе зонной плавки и кристаллизации происходит очищение от примесей в результате испарения при температуре плавления гафния 2220 °С (уменьшение содержания железа, никеля, количество кальция уменьшилось в 10 раз) и смещения примесей в конечную часть стержня (примеси внедрения, алюминий, железо, кремний, никель, а количество молибдена уменьшилось в 10 раз). Измерения микротвердости образцов показали, что если у исходного йодидного гафния значение равнялось $H_{\mu}=2840$ МПа, то для зонно-очищенного - $H_{\mu}=1700$ МПа. После проведения таких экспериментов из разных частей стержня были вырезаны образцы, которые исследовали под микроскопом. На фотографиях микроструктуры (рис. 7,8) видно, что на срезе стержня (диаметр 8 мм) присутствует два-три крупных кристалла. Зерна и границы чистые, видны линии двойникования. Микротвердость образцов равнялась $H_{\mu} = 1070 \dots 1400$ МПа, а у образчика, вырезанного из близкой к концу части, $H_{\mu} = 1720$ МПа.

Таблица 3

Содержание примесей в образцах гафния

Элемент	Содержание примесей, мас. %				
	Исходный йодидный Hf	1 образец (из начала стержня)	2 образец (из средней части)	3 образец (из средней части)	4 образец (из части стержня, близкой к концу)
Гафний	99,75	99,83	99,84	99,84	99,75
Цирконий	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Азот	0,003	0,003	0,0027	0,0028	0,0045
Алюминий	0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,007
Железо	0,007	0,005	0,005	0,005	0,015
Кальций	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Кислород	0,028	0,023	0,02	0,02	0,03
Кремний	0,004	<0,003	<0,003	<0,003	0,007
Магний	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Марганец	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Молибден	0,07	0,006	0,006	0,006	0,0095
Никель	0,01	0,008	0,008	0,008	0,015
Титан	0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,003
Углерод	0,03	0,028	0,027	0,028	0,08

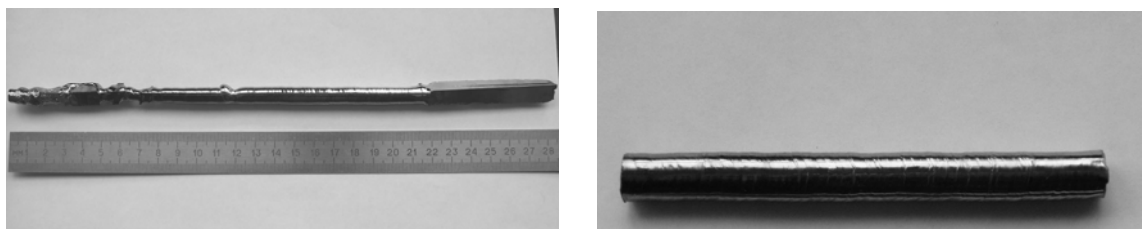


Рис. 6. Общий вид прутка галлия после зонной плавки, а также образец галлия, вырезанный для проведения исследований

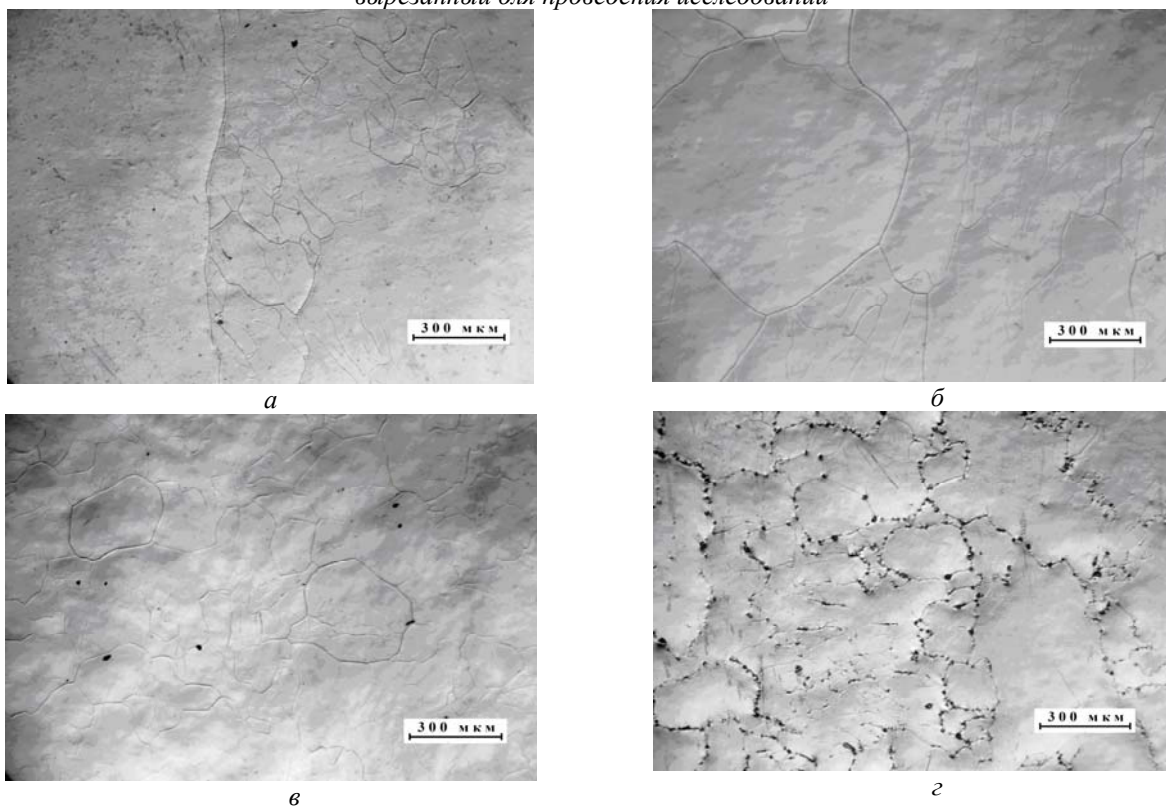


Рис. 7. Микроструктура образцов галлия после зонной плавки: а - образец из начальной части слитка (1/4 длины зонноплавленного стержня); б - образец из средней части слитка (2/4 длины); в - образец из средней части слитка (3/4 длины); г - образец из конечной части слитка

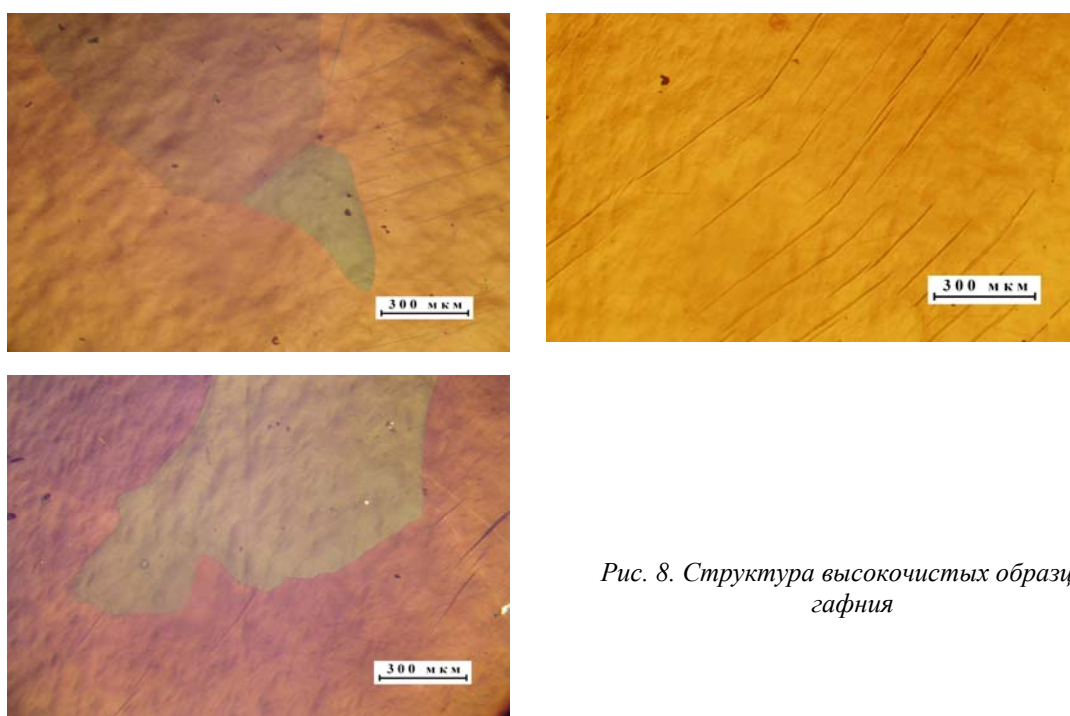


Рис. 8. Структура высокочистых образцов галлия

Имея зонно-очищенные образцы гафния, далее эксперименты проводили с целью получения в объеме стержня гафния больших кристаллов. Это возможно при зонной плавке и кристаллизации на малых скоростях (2 и 1 мм/мин), причем поддержание стабильности процесса требует от рабочего персонала большого внимания из-за возможного локального перегрева стержня и его проплавления.

Следующий этап экспериментов предусматривал апробацию метода выращивания больших зерен гафния путем α - β -термоциклирования. В высоком вакууме на установке бестигельной зонной плавки проводили нагревание образца до температуры выше температуры фазового перехода и затем медленно уменьшали нагрев.

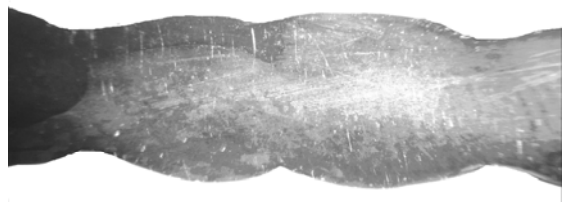


Рис. 9. Фотография крупного зерна Hf

Эксперимент проходил в два цикла в течение нескольких часов. Чтобы оценить преимущества этого метода, образец гафниевого стержня после эксперимента разрезали на электроискровом станке вдоль. Последующие металлографические исследования показали наличие крупных зерен гафния длиной до 25 мм с монокристаллической структурой (рис. 9). Для оценивания результатов данной работы необходимы дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение многоэтапных экспериментов на установке бестигельной зонной плавки в высоком вакууме с образцами чистого гафния (был выбран йодидный гафний) свидетельствует о решении задачи получения высокочистых образцов гафния с различным заданным размером зерна, с возможностью очистки по отдельным примесям. На фотографиях видно, что в полученных образцах гафния присутствуют крупные зерна с монокристаллической структурой. Получение высокочистых монокристаллов гафния позволит решать задачи изучения электрон-

ной структуры гафния, упругой и пластической деформации, адсорбции, определения физических свойств и многих других исследований. Представленный метод позволит работать со множеством тугоплавких и переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов* // Пер. с англ. / Под ред. Б.Г. Арабея и В.В. Чекунова. М.: «Атомиздат», 1965, 450 с.
2. W. Keller et al. Development of hafnium and comparison with other pressured water reactor control rod materials // *Nucl. Technol.* 1982, v. 59, N 3, p. 432 – 439.
3. И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. *Металлохимические свойства элементов периодической системы*. М.: «Наука», 1966, 352 с.
4. R. Tricot. The metallurgy and functional properties of hafnium // *J. of Nuclear Materials* 1992, v. 189, № 3, p. 277-288.
5. *Металлургия гафния* // Под ред. Д.Е. Томаса и Е.Т. Хейса. М.: «Металлургия», 1967, 310 с.
6. Е.П. Клочков, В.Д. Рисованный. Гафний в атомной технике // *Атомная техника за рубежом*. 1987, № 10, с. 12 – 15.
7. G.T. Higgins, P. Soo. Development of large Zirconium crystals by the Alpha-Beta Thermal cycling Technique // *J. of Nuclear Materials*. 1967, v. 22, № 3, p. 285-291.
8. P. Morin, R. Perrier. Grows of titanium single crystals by electrotransport // *Mat. Res. Bull* 1975, v. 10, p. 511-514.
9. Д.Г. Ратников. *Бестигельная зонная плавка*. М.: «Металлургия», 1976, 224 с.
10. В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: «Мир», 1970, 366 с.
11. Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. *Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов*. М.: «Наука», 1971, 354 с.
12. Н.Н. Пилипенко, И.Б. Доля, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Р.В. Ажажа. Механические свойства гафния // *Неорганические материалы*. 2006, т. 42, № 6, с. 684-688.

Статья поступила в редакцию 06.10.2009 г.

ОТРИМАННЯ ВИСОКОЧИСТИХ ЗРАЗКІВ ГАФНІЮ МЕТОДОМ БЕЗТИГЕЛЬНОГО ЗОННОГО ПЛАВЛЕННЯ

П.М. В'югов, О.Є. Кожевніков, Т.Ю. Рудичева

Представлено метод зонного бестигельного плавлення у високому вакуумі для отримання високочистого гафнію. Досліджені домішковий склад і мікротвердість по всій довжині зразка. На прикладі гафнію показана можливість вирощування високочистих монокристалів тугоплавких перехідних металів.

OBTAINING OF THE HIGH PURITY HAFNIUM SAMPLES BY FLOATING ZONE MELTING METHOD

P.N. Vyugov, O.E. Kozhevnikov, T.Yu. Rudycheva

The crucibleless melting method in high vacuum in order to obtain of the high purity hafnium samples has been presented. The impurity composition and microhardness on all length of the sample were investigated. On an example of hafnium the possibility of single crystal growth of refractory transition metals is shown.