

УДК 669.2:669.054

Канд. техн. наук Г. А. Колобов¹, канд. техн. наук В. В. Павлов², А. В. Карпенко¹,
А. Г. Колобова³

¹Запорожская государственная инженерная академия, ²Запорожский опытно-промышленный завод
Института титана, ³ООО «Запорожский титано-магниевого комбинат»; г. Запорожье

РАФИНИРОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотрены и проанализированы, с указанием оптимальных технологических параметров, способы рафинирования титана, циркония и гафния, относящихся к группе тугоплавких редких металлов.

Ключевые слова: титан, цирконий, гафний, электролитическое рафинирование, йодидное рафинирование, зонная плавка, электронно-лучевая плавка, электроперенос.

Введение

Тугоплавкие редкие металлы титан, цирконий и гафний, входящие в IV группу Периодической системы, находят применение в таких важных, наукоемких отраслях промышленности, как самолето- и ракетостроение, атомная энергетика, химическое машиностроение, производство сверхпроводящих материалов, постоянных магнитов, распыляемых мишеней. В результате переработки минерального сырья получают титан, цирконий и гафний технической чистоты, содержащие значительное количество примесей, что снижает уровень их потребительских свойств. Применение же этих металлов в вышеуказанных целях требует их высокой чистоты, поэтому рафинирование является обязательной операцией в технологических схемах получения титана, циркония и гафния.

Технологии рафинирования

Титан. Титан технической чистоты, получаемый переплавом губчатого титана марок ТГ90 – ТГ130 в вакуумных дуговых печах, является основой большинства титановых сплавов общего назначения. Для повышения чистоты нелегированного титана по газовым примесям (кислороду, азоту, водороду) используют т.н. рафинирующие переплавы, из которых наиболее перспективным является электронно-лучевая плавка. В меньшей степени к рафинирующим переплавам можно отнести плазменно-дуговую плавку и электрошлаковый переплав.

Электролитическое рафинирование используется для переработки как некондиционной титановой губки (марка ТГ-Тв), так и вторичного титанового сырья (лом и отходы титана и его сплавов).

Для получения высокочистого титана, используемого для специальных целей, применяют технологию йодидного рафинирования, которая нашла наиболее широкое применение для тугоплавких редких металлов

IV группы (титана, циркония, гафния). В результате йодидного рафинирования происходит глубокая очистка этих металлов от многих примесей и, что самое важное, от кислорода. Наиболее чистый титан получают методом зонной плавки.

Эти и некоторые другие технологии рафинирования титана подробно представлены в обзоре [1], который написан с привлечением большого количества оригинальных работ.

Цирконий. Даже очень малые содержания примесей в цирконии могут повлечь за собой изменение механических и коррозионных свойств циркониевых сплавов, и, как следствие, изменение режимов их деформационной и термической обработки [2, 3].

Основная область применения металлического циркония – атомная энергетика, где он используется (благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов) как конструкционный материал для изготовления различных элементов ядерных реакторов. В связи с этим главным требованием, предъявляемым к цирконию, является его чистота по содержанию примесей, особенно гафния (не более 0,05 масс. %). Ограничение по содержанию гафния необходимо потому, что поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов у гафния (105 барн) почти в 600 раз больше, чем у циркония. При соблюдении этих требований, говоря о чистоте циркония, пользуются термином «ядерно чистый». Разделение циркония и гафния осуществляют на гидрометаллургических стадиях производства циркония. Наиболее часто применяют три метода: метилизобутилкетонный процесс, экстракционную дистилляцию и дробную кристаллизацию солей циркония и гафния [4].

Способ разделения циркония и гафния на стадии очистки ZrF_4 от содержащегося в нем HfF_4 [5] включает сублимацию при нагреве исходного ZrF_4 и десублимацию образующихся паров. Пары фторидов перед де-

сублимацией пропускают над или через слой ZrO_2 , содержащего $< 0,03$ масс. % гафния. При пропускании паров через слой диоксида циркония высота слоя составляет 140...150 мм, а при пропускании их над слоем ZrO_2 длина слоя составляет 1950...2100 мм. Предлагаемый способ позволяет проводить процесс очистки за одну ступень в одном аппарате, а процесс является безотходным, так как образующийся диоксид гафния является промежуточным продуктом для получения металлического гафния.

В мировой практике цирконий технической чистоты в виде губки получают методами магниетермии (процесс Кролля) и кальциетермии. В первом случае восстанавливают магнием тетрахлорид циркония ($ZrCl_4$), во втором – восстанавливают кальцием тетрафторид циркония (ZrF_4).

Содержание основных примесей в циркониевой губке технической чистоты (99,0...99,8 % Zr) составляет, масс. %: O ($5 \dots 30$) $\cdot 10^{-2}$, C $\sim 5 \cdot 10^{-2}$, N ($1 \dots 10$) $\cdot 10^{-3}$, Hf, Fe, Ni, Si $\sim 10^{-3}$ каждого, Al, Cr, Cu, Ti, Co $\sim 10^{-3}$ каждого. Как материал для последующего рафинирования, магниетермическая и кальциетермическая циркониевая губка имеют свои преимущества и недостатки.

Магниетермическая циркониевая губка содержит примеси хлорида магния и металлического магния. Их концентрации можно уменьшить дегазацией в вакууме или вакуумной дистилляцией реакционной массы. Последующим йодидным рафинированием губки может быть получен цирконий высокой чистоты.

Эффективным методом очистки от ряда примесей магние- и кальциетермической циркониевой губки является электронно-лучевая плавка (ЭЛП) [6–9]. В результате плавки значительно снижается содержание в губке алюминия, железа, кремния, магния, марганца, меди и титана. Величина микротвердости и твердости образцов циркония после ЭЛП подобна значениям для йодидного циркония. В работе [7] делается вывод о том, что этот метод рафинирования позволяет получать из магниетермической циркониевой губки цирконий реакторной чистоты.

В работе [6] в качестве исходного материала для получения высокочистого циркония электронно-лучевой плавкой использовали йодидный цирконий и металл, полученный методом кальциетермического восстановления ZrF_4 (КТЦ). Для КТЦ, как и для магниетермической губки, ЭЛП оказалась эффективным рафинирующим процессом.

Технология получения циркония из кальциетермической губки предложена в работе [10]. Полученную восстановлением из ZrF_4 кальцием в атмосфере чистого аргона губку подвергали электронно-лучевой плавке с получением слитков, содержание металлических примесей в которых составляло $10^{-2} \dots 10^{-4}$ %, а кислорода – до 0,1 %. Кальциетермический цирконий имеет очень низкое содержание гафния ($\sim 10^{-3}$ %), что важно при использовании его в горячей зоне реактора в качестве оболочек ТВЭЛ.

Электролитическое и йодидное рафинирование. Одним из основных методов доведения циркония технической чистоты до высокочистого состояния является электролитическое рафинирование в расплавленных солях, которое применяется для очистки от примесей как циркониевой губки, так и отходов циркониевых сплавов.

Электролитическим рафинированием можно получать порошки необходимой дисперсности и высокой степени чистоты, как по металлическим, так и по газовым примесям. Процессом можно эффективно управлять, выбирая состав электролита, изменяя значения катодной и анодной плотностей тока и температуры, а также при помощи комплексообразования. Процесс реализуется в герметичной аппаратуре в атмосфере инертного газа, что, с одной стороны, способствует глубокой очистке металла, и, с другой стороны, делает его экологически безвредным [11].

Для рафинирования циркония ранее [12] применяли два типа электролитов: хлоридные ($NaCl - ZrCl_4$ или $KCl - NaCl - ZrCl_4$, содержащие 3...4 % циркония) или хлоридно-фторидные ($KCl - NaCl - K_2ZrF_6$, содержащие 1...3 % циркония). В соответствии с рядом напряжений разложения хлоридов циркония и гафния при электролизе с растворимым циркониевым анодом более электроположительные, по сравнению с цирконием, примеси (Ti, Al, Mn, Fe) должны переходить в анодный шлам, а более отрицательные (Mg, Hf и др.) накапливаться в электролите. Однако хлоридные электролиты оказались весьма неустойчивыми. При использовании хлоридно-фторидного электролита достигнута следующая степень очистки циркония от примесей (растворимый анод из сплава циркаллой – 2), масс. %: Fe – с 0,27 до 0,001; Sn – с 1,36 до 0,001; Hf – с 0,01 до 0,005; Si – с 0,02 до 0,01. Возможно рафинирование циркония в электролитах на основе хлорида цезия следующих составов, масс. %: 17,1 Cs_2ZrCl_6 - 82,9 $CsCl$ и 6 $ZrCl_4$ - 89 $CsCl$ - 5 KF. Катодный осадок в этом случае был представлен дендритными и сфероидальными частицами, а рафинированный металл по качеству превосходил губчатый цирконий.

В работе [13] приведены несколько примеров электролитического рафинирования циркония. Рафинирование в электролите на основе $NaCl$, содержащем хлориды циркония, проводили при температуре 850 °С, анодной плотности тока 0,00001 А/см² (считая на поверхность всех частиц растворимого анода) и катодной плотности тока 0,22 А/см². В этих условиях содержание примесей в катодном металле снизилось, в %: Fe – с 0,3 до 0,002; O₂ – с 0,15 до 0,005; Sn – с 1,0 до 0,0001. Твердость литого циркония составила 72 единицы по Виккерсу.

Электролитическое рафинирование циркония в электролите, полученном выдержкой в «бомбе» при 850 °С в течение 48 ч смеси $NaCl$, Zr и $ZrCl_4$, при анодной плотности тока 0,0011 А/см² и катодной 0,55 А/см² позволило снизить содержание основных примесей, %: O₂ –

с 1,2 до 0,02; N₂ – с 0,2 до 0,001; Fe – с 3,0 до 0,001; Hf – с 2,8 до 0,004.

В другом исследовании использовали следующие состав электролита, % (мол.): NaCl – 30, KCl – 20, MgCl₂ – 50 и ZrCl₂ – 10 (по отношению к сумме других хлоридов) и условия: температура 600 °С, атмосфера аргона, катодная плотность тока 1 А/см² (катод из нержавеющей стали). Содержание примесей в исходном металле / катодном продукте составило, %: Fe 0,725/0,01; Si 0,025/0,02; Cl₂ 0,095/0,03; Mg 0,20/0,007; Mn 0,10/0,003; H₂ 0,005/0,003; N₂ 0,03/0,005; O₂ 0,03/0,02. Твердость литого металла по Бринеллю составила 102 кг/мм².

В работе [14] электролитическое рафинирование некондиционного циркония проводили в расплаве NaCl – K₂ZrF₆, содержащем 10% ионов Zr⁴⁺. Температура электролита 850 °С, катодная плотность тока 25,8 А/дм². Выход по току составил 72%, извлечение – 63%. Содержание примесей в катодном осадке было на уровне, млн⁻¹: O₂ 1080; N₂ < 10; C 48; Sn < 110; Fe 50; Cr 15; Ni 15, твердость 135 кг/мм². В другой работе [15] рекомендуются следующие оптимальные условия электролитического рафинирования циркония: электролит K₂ZrF₆ : NaCl = 3:7, температура 800 °С, катодная плотность тока 1 А/см². Выход по току при этом составил 84%. Получен цирконий 99% -й чистоты, содержание в котором железа, никеля, хрома, марганца снизилось (в % · 10⁻⁶) с 2700, 540, 350, 400 до < 30, 10, 18, 100, соответственно.

Йодидное рафинирование тугоплавких редких металлов в промышленных масштабах освоено на ОАО «Чепецкий механический завод» (Российская Федерация). Способ управления процессом йодидного рафинирования циркония и система для его осуществления заявлены в патенте [16]. Вольт-амперная характеристика проведения процесса рассчитывается исходя из постоянства температуры на нити с учетом возрастающей во время осаждения металла мощности излучения от нагретого и увеличивающегося в диаметре прутка. На базе печи СКБ – 5025 и аппарата Ц-40М разработан и введен в эксплуатацию опытный стенд для отработки методов оптимального управления процессом йодидного рафинирования циркония, что позволило впервые провести процессы в печи и аппарате полностью в автоматическом режиме [17]. В результате съем йодидного циркония с аппарата превысил ранее достигнутые показатели на 10%.

Для получения циркония и гафния высокой чистоты методом йодидного рафинирования в патенте [18] в качестве исходного материала предлагается использовать эти металлы, полученные путем внепечного кальциетермического восстановления их тетрафторидов в присутствии веществ, содержащих никель (металлический никель, оксид или фторид никеля). Продуктом кальциетермического восстановления в этом случае является губка, представляющая собой сплав циркония или гафния с никелем (4...10 масс. % Ni). На втором этапе очистки губка подвергается йодидному рафинированию, сущность которого заключается в разложении тет-

райодида циркония (ZrI₄) или гафния (HfI₄) на вольфрамовой нити, нагретой до температуры 1300 °С. Поскольку никель, по сравнению с другими металлами, снижающими температуру плавления циркония и гафния, при йодировании переносится на нить в наименьшей степени, содержание его в прутках йодидного циркония и гафния не превышает 0,025 и 0,06 масс. %, соответственно. Дополнительная очистка циркония и гафния от примесей происходит в процессе вакуумного переплава йодидных прутков, который проводят в интервале остаточных давлений 1,33 · 10⁻¹ ... 1,33 · 10⁻⁴ Па с использованием вакуумно-дуговых и электронно-лучевых печей.

Цирконий чистотой 99,99%, содержащий (в млн⁻¹): Al < 20; Nb < 50; O₂ < 50; Ta < 50; C < 30; Fe 123; Hf 47, был получен термическим разложением ZrCl₄ с последующей электронно-лучевой плавкой и выращиванием монокристалла.

Электронно-лучевая и плазменная плавки. Электронно-лучевые установки занимают значительное место в производственном цикле выпуска циркониевой продукции [19].

Способ рафинирования металлов и сплавов по патенту [20] включает многократный электронно-лучевой переплав расходуемой заготовки в кристаллизатор с проведением по меньшей мере одного из переплавов, за исключением последнего, последовательным наплавлением порций металла с последующей выдержкой порции расплава в кристаллизаторе после ее наплавления под воздействием электронного луча в сочетании с электромагнитным перемешиванием. Перед сплавлением очередной порции расходуемой заготовки в кристаллизатор производят оплавление части ее боковой поверхности электронным лучом. Способ обеспечивает получение высококачественных слитков из тугоплавких редких металлов, применяемых в ядерной энергетике.

Переплав кусковых отходов и стружки (после пресования последней в брикеты или таблетки) в электронно-лучевой установке позволяет не только получить компактный расходуемый электрод для дальнейшей вакуумной дуговой плавки (ВДП), но и обеспечить при этом рафинирование отходов от газовых и легколетучих металлических примесей (Fe, Ni, Si, Al, Cr).

Переработка циркониевых отходов в аргоно-водородной плазме может рассматриваться как рафинирующая плавка [21]. При переплаве скрапа сплава цирконий (система Zr-Sn-Fe-Cr-Ni) водородно-дуговой плазмой в медном тигле при пониженном (9,3 кПа) давлении газовой смеси и содержании в ней водорода 50% был получен цирконий чистотой 99,9%. По сравнению с ЭЛП, рафинирование циркония в аргоно-водородной плазме при пониженном давлении более эффективно. Результаты анализа металла методом атомно-эмиссионной спектроскопии показали следующее содержание примесей, млн⁻¹ (исходный металл / аргоно-водородная плазма / ЭЛП): Sn 14200/93/1800; Fe 1700/5/112; Cr 1000/5/20; Ni 600/5/180.

В патенте [22] предложен способ рафинирования сплава циркаллой путем его переплавки в присутствии флюса, содержащего соединение $3MF \cdot AlF_3$, где М – металл из группы К, Na, Li или смесь этих металлов. К соединениям типа $3MF \cdot AlF_3$ может быть добавлен CaF_2 . К флюсу добавляли железо, никель или их смесь для снижения его температуры плавления. Плавку вели в водоохлаждаемом кристаллизаторе, окруженном индукционной катушкой. Образующийся слиток непрерывно вытягивали через нижний открытый конец кристаллизатора.

Зонная плавка и электроперенос. Наиболее чистый цирконий получают методами зонной плавки и электропереноса. Из всех тугоплавких редких металлов цирконий имеет наименьшее давление насыщенного пара при температуре плавления, что позволяет подвергать его многократной зонной перекристаллизации в вакууме без заметного его испарения. Возможно, по этой причине для глубокой очистки циркония чаще всего применяют метод зонной плавки. Так, цирконий с $R_{отн}$ ($R_{293 K} / R_{4,2 K}$) = 250 и значением микротвердости 590 МПа в работе [6] был получен после проведения шести проходов зоны со скоростью перемещения зоны 1,2 см/ч в вакууме $6 \cdot 10^{-6}$ Па. Содержание кислорода, азота и углерода составляло $2,0 \cdot 10^{-3}$; $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $9,0 \cdot 10^{-3}$ масс. %, соответственно, содержание металлических примесей не превышало 10^{-5} масс. %.

Сочетание повторного йодидного рафинирования образца после зонной плавки и его заключительная зонная плавка позволили получить высокочистый цирконий с $R_{отн} = 465$. В НИЦ ХФТИ сочетанием электронно-лучевой вакуумной плавки, зонной перекристаллизации и йодидного рафинирования был получен цирконий с $R_{отн} = 470$.

Более ранние исследования по зонному рафинированию циркония освещены в работе [23]. В ней указывается, что при первых проходах зоны рафинирование циркония происходит, главным образом, путем испарения легколетучих металлических примесей (Fe, Ni, Al, Si, Ti, Cr и др.), удаления водорода и части кислорода, азота и углерода. После этого в цирконии основными примесями остаются углерод, кислород и гафний. Последние проходы зоны могут вызвать перераспределение примесей (в основном, кислорода) по длине образца, поскольку для кислорода и, по-видимому, азота и углерода коэффициент распределения $K > 1$. Делается вывод о том, что эффективность очистки циркония от примесей внедрения при зонной плавке невелика. Вследствие высокой химической активности металла остаточное давление газов $10^{-4} \dots 10^{-5}$ Па не обеспечивает удаления этих примесей, а незначительные отличия значений эффективных коэффициентов распределения от единицы затрудняют их разделение за счет зонного эффекта.

Рафинирование циркония методом электропереноса заключается в длительной выдержке металлического прутка при высокой температуре и пропускании

через него постоянного тока. В ранее упомянутой работе [23] по электропереносу кислорода, азота и углерода в цирконии было установлено, что углерод при электропереносе практически не перераспределяется, наиболее эффективная очистка наблюдается от кислорода, слабее от азота. С повышением температуры степень очистки от кислорода резко возрастает. Установлено также, что металлические примеси в цирконии обладают положительным, а углерод, кислород и азот – отрицательными эффективными зарядами. Таким образом, электроперенос является перспективным методом очистки циркония от ряда примесей, в частности от кислорода, при использовании сверхвысокого вакуума.

В работе [24] для получения образцов циркония особо высокой чистоты в качестве исходного материала использовали цирконий в прутках диаметром 160 мм, предварительно отрафинированный зонной плавкой. В качестве токоподводов – держателей прутков в одном случае использовали цирконий, в другом – тантал. В первом опыте температура прутка была 1725...1875 К и продолжительность выдержки 100...720 ч, во втором – 1850...1900 К и 1000...2000 ч, соответственно. Остаточное давление в рабочей камере в обоих опытах составляло $< 1 \cdot 10^{-8}$ Па. Чистоту металла определяли по величине $R_{отн}$ для различных участков прутка. В первом опыте максимальное $R_{отн}$ (~ 270) наблюдалось у катодного токоподвода, минимальное (~ 140) – у анодного. Во втором опыте максимальное $R_{отн}$ (~ 650) было установлено в середине прутка, а кривая для значений $R_{отн}$ имела вид параболы с вершиной, обращенной вверх. Дана рекомендация о необходимости изготовления катодного токоподвода из тантала, а анодного из циркония.

Самая глубокая очистка циркония может быть достигнута только применением комплекса химических и физических методов. В частности, на предварительных стадиях очистки циркония необходимо максимально полное удаление из него гафния, углерода и кислорода. Если удаление легколетучих металлических примесей может быть достигнуто зонной плавкой, то для глубокого рафинирования циркония от примесей внедрения необходимо сочетание зонной плавки с электропереносом в условиях сверхвысокого вакуума при максимально возможных температурах.

Гафний. Промышленное получение металлического гафния основано на методах металлотермического восстановления его химических соединений или прямого электролиза в хлоридно-фторидных расплавах, в качестве расходного компонента которых используется четыреххлористый гафний. Металл, полученный этими методами, содержит значительное количество примесей внедрения, а также все металлические примеси, содержащиеся в исходном гафниевом сырье. Дальнейшее использование такого металла возможно только после рафинирования, которое осуществляется либо индивидуальными процессами электролиза с растворимым анодом в расплавленных солях, йодидного

рафинирования, электронно-лучевой плавки, либо комплексной технологией, включающей перечисленные процессы в том или ином сочетании в зависимости от поставленной конечной цели по чистоте металла[2].

Для электролитического рафинирования гафния в ранее упомянутых работах [12, 13] было предложено несколько составов электролитов. В исследованиях «Bureau of Mines Electrometallurgical Experimental Station» (США) в качестве материала для черного анода использовали мелкие фракции гафниевой губки, полученной по методу Кролля и содержащей, %: 0,005 Fe; 0,125 Mg; 0,01 Si; 0,056 Mn; 0,175 O₂. Катодный осадок, полученный при начальной катодной плотности тока 19 А/дм² в электролите на основе бинарной системы 95 % NaCl + 5 % KCl при напряжении на ванне 0,28 В и выходе по току 85,5 %, имел следующее содержание примесей, масс. %: 0,005 Na; 0,001 Fe; 0,001 Si; 0,009 Mg; 0,001 V; 0,001 Cr; 0,015 Mn; 0,034 Cu; 0,039 O₂.

В работе [13] приведено несколько примеров. В электролите, содержащем 90 % NaCl и 10 % KCl с добавкой 7 % гафния в виде HfCl₄, при температуре 850 °С, напряжении на ванне 0,2...0,3 В и катодной плотности тока 0,09...0,12 А/см² из гафниевой губки был получен металл с твердостью 139...163 кг/мм². Выход по току составил 70...90 %.

В электролите, содержащем, %: 45 LiCl, 55 KCl и 3 % гафния в виде HfCl₄, при температуре 700...750 °С, напряжении на ванне 0,2...0,5 В и катодной плотности тока 0,03...0,007 А/см² при выходе по току 76...97 % был получен металл, имеющий твердость НВ 132...152 кг/мм².

Гафний с твердостью НВ 136...158 кг/мм² при выходе по току 66...90 % был получен в следующих условиях: электролит 55 % NaCl + 45 % KCl + 9 % Hf в виде HfCl₄, температура 830 °С, напряжение на ванне 0,5...0,7 В, катодная плотность тока 0,4 А/см².

Комплексное исследование процесса электролитического рафинирования гафния в расплаве хлоридов натрия и калия, содержащем тетрахлорид гафния, проведено в институте ГИРЕДМЕТ [25]. Конструкция электролизера позволяла использовать в качестве растворимого анода черновой металл или металлические отходы в виде штабиков из прессованных порошков или стружки, жести, обрезки, прутков, слитков, кусков с различным содержанием примесных элементов. В данной работе в качестве анодного материала использовали кальциетермический гафний, переплавленный в дуговой печи с нерасходуемым электродом. Электролит на основе эквимольной смеси KCl – NaCl содержал 6...10 % гафния в виде HfCl₄. В оптимальных условиях (температура 720...900 °С, плотность тока: катодная 0,5...0,9 А/см², анодная 0,01...0,1 А/см²) выход по току составил 77...98,5 %. Рафинированный металл имел достаточно высокую чистоту по всем примесям, кроме кислорода, а твердость слитков, полученных ЭЛП такого металла, составила 102...105 кг/мм². Слитки были прокатаны без промежуточного отжига в ленту толщиной 1 мм со степенью деформации 90 %.

В работе [26] электролитическое рафинирование гафния проводили в расплавленном электролите на основе эквимольной смеси NaCl – KCl с содержанием в ней 20 % K₂HfF₆ при температуре 750 °С с использованием катода из нержавеющей стали. Катодная плотность тока составляла 1,2 А/см² при использовании в качестве анодного материала губчатого гафния и 0,5 А/см² при использовании порошка. Крупность катодного металла находилась в диапазоне 80...150 мкм. Содержание примесей в катодном металле электролитическим рафинированием губчатого и порошкового гафния удалось снизить до 0,07 %.

Технология и аппаратура для йодидного рафинирования гафния постоянно совершенствуются. Обычно аппарат для йодидного рафинирования гафния содержит закрытую герметизирующей крышкой термостатируемую реторту с периферийной зоной для засыпки исходного сырья, проволоку изогнутой формы из тугоплавкого металла, систему вакуумирования и средство для подачи йода в реторту. Периферийная зона для засыпки исходного сырья выполняется в виде установленных по периметру реторты друг над другом металлических полок. Проволока из тугоплавкого металла состоит из четырех петель, каждая из которых подвешена через переходник к двум токоподводам, соединенным попарно.

В способе по патенту [27] создаются условия для увеличения конечного диаметра прутка йодидного гафния более 17...25 мм, что позволяет снизить содержание примесного металла нити нагревателя (молибдена, циркония, ниобия) в йодидном гафнии до норм, соответствующих марке ГФИ-1. Взаимодействие йода с черновым гафнием проводится при температуре 250...350 °С, а осаждение гафния на нити нагревателя – при температуре 1200...1600 °С. Усовершенствованная конструкция аппарата для йодидного рафинирования гафния по патенту [28] позволяет повысить выход годного металла и снизить его себестоимость.

Подготовка оборотного сырья к процессу йодидного рафинирования гафния в металлических аппаратах полочного типа рассмотрена в работе [29]. Процесс подготовки включал операции отжига сырья в вакууме, травления смесью азотной и плавиковой кислот, ультразвуковой обработки с моющим средством, прессования и спекания таблеток. Проведенное йодидное рафинирование оборотного сырья и исследование химического состава прутков гафния, полученных из исходного и оборотного сырья, показало, что химический состав прутков в обоих случаях оказался примерно одинаков.

Анализ термодинамических данных и исследование кинетики рафинирования гафния в процессе электронно-лучевой плавки, проведенные в работе [30], показали, что скорость очистки его от примесей контролируется диффузией последних через жидкую ванну и их испарением с ее поверхности. Максимальная степень очистки получена при обработке гафния лучом электронов мощностью 12 кВт в течение короткого времени.

При рафинировании гафния, полученного кальциотермическим восстановлением его тетрафторида, методом ЭЛП [6] удаляются не только металлические примеси, но и кислород в виде монооксида HfO (т.н. дистилляционное раскисление).

В НИЦ ХФТИ были проведены расчеты времени выдержки расплава гафния при ЭЛП, необходимого для снижения концентрации примеси до величины $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Расчеты показали, что в процессе ЭЛП затруднительна очистка гафния от кремния, а очистка от более летучих примесей уменьшается в ряду $Zn > Be > Mn > Cr > Al > Fe > V > Co > Ni > Si$. После двух последовательных ЭЛП получен гафний чистотой выше 99,9 масс. %.

В диссертационной работе [31] были изучены процессы рафинирования гафния с получением металла «ядерной» чистоты. Разработаны, исследованы и опробованы основные этапы получения тетрафторида гафния (ТФГ), очистка его методом вакуумной сублимации, получение двойных металлических сплавов Hf-Me методом восстановления ТФГ кальцием и рафинировочные переплавы с целью получения слитков чистого гафния.

В патенте [32] предложен способ получения высокочистого гафния из губки, состоящий из ряда операций, включающих растворение, селективную экстракцию, восстановление в расплаве солей и двухстадийную плавку, в том числе электронно-лучевую. Такой способ позволяет снизить содержание примесей циркония, кислорода, серы и фосфора по сравнению с исходным материалом на порядок и более. Рафинированный гафний имеет чистоту $4N^+$, содержание примесей составляет, млн⁻¹: кислорода – не выше 40, серы и фосфора – не выше 10. Содержание циркония не должно превышать 0,5 %. Такой гафний предназначен для тонкопленочной металлизации магнетронным распылением мишеней.

При получении чистого гафния методом зонной плавки наибольшие трудности создают примеси внедрения и цирконий [23]. При первых проходах зоны углерод и кислород удаляются в виде CH_4 , CO и CO_2 . С увеличением числа проходов наблюдался и эффект зонного перераспределения, в частности для кислорода, имеющего коэффициент распределения $K > 1$. В работах [33, 34] показана возможность выращивания высокочистых монокристаллов гафния методом бестигельной зонной плавки в глубоком вакууме.

При исследовании очистки гафния от примесей углерода, азота и кислорода методом электропереноса в атмосфере гелия при давлении 1 Па было установлено, что, как и для циркония, электроперенос мало эффективен для очистки гафния от углерода, а суммарное остаточное содержание кислорода и азота составляло $6 \cdot 10^{-4}$ %.

Ссылки на поисковые работы по глубокому рафинированию гафния йодидным методом, зонной плавкой и электропереносом даны в монографии [23].

Заключение

Для рафинирования титана, циркония и гафния применяются различные технологии в зависимости от не-

обходимости достижения определенной степени чистоты. Однако ни один из методов рафинирования не является универсальным, то есть позволяющим очистить металл от всех примесей. Поэтому высокая степень чистоты может быть достигнута только комплексными методами, включающими в той или иной последовательности несколько методов рафинирования, применяемых на предварительных и заключительных стадиях очистки. Для каждого из металлов сочетание различных технологий рафинирования, позволяющих добиться максимально возможной очистки их от примесей, является индивидуальным.

Список литературы

1. Колобов Г. А. Традиционные и новые технологии рафинирования титана / Г. А. Колобов К. А. Печерица // Титан. – 2010. – № 1. – С. 68–72.
2. Колобов Г. А. Технологии рафинирования циркония и гафния / Г. А. Колобов, В. В. Павлов // Теория и практика металлургии. – 2012. – № 4. – С. 69–72.
3. Вибір технології виробництва губчатого цирконію для ядерної енергетики / [Т. Б. Янко, О. П. Яценко, Г. О. Колобов, Г. В. Карпенко] // Теория и практика металлургии. – 2014. – № 3–6. – С. 104–110.
4. Пилипенко Н. Н. Получение циркония ядерной чистоты / Н. Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 2008. – № 2. – С. 66–72.
5. Способ очистки циркония от гафния: пат. 2457265 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/14 (2006.01) / А.С. Буйновский, И.Ю. Русаков, В.Л. Софронов. – № 2010106946/02 ; заявл. 24.02.2010 ; опубл. 27.07.2012.
6. Получение высокочистых металлов (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра. Матер. междунар. науч.-техн. конф. (8–9 октября 2002г., г.Киев). – К. : ИВЦ «Видавництво «Політехніка». – 2002. – С. 79–84.
7. Дмитренко А. Е. Рафинирование магнетермического циркония / А. Е. Дмитренко, Н. Н. Пилипенко, Ю. С. Стадник // Сучасне матеріалознавство : матеріали та технології (СММТ-2011) : тези. – Київ, 2011. – 84 с.
8. Электронно-лучевая плавка циркония / [В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». – 2000. – № 5. – С. 3–11.
9. Вакуумные условия и электронно-лучевая плавка циркония / [В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко] // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 2006. – №4. – С. 144–151.
10. Новое направление в металлургии циркония / [В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, К. Л. Линдт, А. П. Мухачев] // Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкц. материалов: матер. 7-й конф. стран СНГ. – Белгород, 1997. – С. 11–14.
11. Елизарова И. Р. Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков / И. Р. Елизарова, О. В. Макарова // Редкие металлы и порошковая металлургия: тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф., 3–5 дек. 2001 г. – М. : МИСиС, 2001. – 18 с.
12. Каплан Г. Е. Электролиз в металлургии редких металлов / Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. – М. :

- Металлургиздат, 1963. – 360 с. – Библиогр. : С. 359–360.
13. Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах / А.Б. Сучков. – М. : Metallurgiya, 1970. – 256 с. – Библиогр. : С. 245–255.
 14. Bidaye A. C., Recovery of reactive metals from their scrap. Titanium and Zirconium / A. C. Bidaye, J. G. Sharma // BARC Newslett. – 2003. – № 237. – 191 p.
 15. Рафинирование циркония электролизом расплава солей / J. Qiu, S. Chen, T. Wu, L. Wang // Chin. J. Rare Metals. – 2011. – 35. – № 1. – P. 78–82.
 16. Способ управления процессом йодидного рафинирования циркония и система для его осуществления : пат. 2421530 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/14 (2006.01), С 22 В 9/00 (2006.01) / А. В. Александров, А. Г. Зиганшин, Д. М. Кайсин и др. ; ЧМЗ, заявл. 14.04.2010 ; опубл. 20.06.2011.
 17. Разработка опытного стенда для автоматизации процесса йодидного рафинирования циркония на базе промышленной печи СКБ-5025 / С. А. Лавриков, М. Л. Коцарь, С. Г. Ахтонов и др. // Цветные металлы. – 2013. – № 2. – С. 82–87.
 18. Способ получения циркония или гафния высокой чистоты: пат. 2048558 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/14 / В. Б. Батеев, А. И. Евстюхин, М. Л. Коцарь и др. ; ФГУП «ВНИИХТ», заявл. 12.04.1993 ; опубл. 20.11.1995.
 19. Применение электронно-лучевой установки в производстве циркониевых сплавов / [А. К. Шиков, А. А. Кабанов, В. М. Аржакова и др.] // Тi-2007 в СНГ : междунар. конф. – сб. трудов. – К. : ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2007. – С. 164–169.
 20. Способ рафинирования металлов и сплавов многократным электронно-лучевым переплавом: пат. 2204617 Рос. Федерация, МПК⁷ С 22 В 9/22 / ФГУП «ВНИИ НМ им. акад. А. А. Бочвара», ОАО «Чепецкий механический завод», В. А. Дробышев, Ю. И. Чистов, В. С. Зурабов и др. – № 2002113271/02 ; заявл. 20.05.2002 ; опубл. 20.05.2003.
 21. Mimura Kouji. Удаление легирующих элементов из циркониевых сплавов при водородном плазменно-дуговом переплаве / Kouji Mimura, Sang-Woon Lee, Minoru Isshiki // J. Alloys and Compounds. – 1995. – 221. – С. 267–273.
 22. Рафинирование циркаллой с помощью шлака при плавлении в охлаждаемом тигле с непрерывным вытягиванием отливки: заявка 2730091 Франция, МКИ⁶ G 21 F 9/30 / R. Piccinato, R. Boen, C. Ladirat etc. – № 9501159.
 23. Тихинский Г. Ф. Получение высокочистых редких металлов / Г. Ф. Тихинский, Г. П. Ковтун, В. М. Ажажа. – М. : Metallurgiya, 1986. – 160 с. – Библиогр. : С. 245–255.
 24. Zee R. H. Purification of zirconium by electrotransport / R. H. Zee, G. J.C. Carpenter // Scr. met. – 1984. – 18. – № 5. – P. 489–493.
 25. Елютин А. В. Электролитическое рафинирование гафния в хлоридных расплавах / А. В. Елютин, В. Е. Карцев // Цветные металлы. – 2006. – № 2. – С. 52–55.
 26. Электролитическое рафинирование гафния в расплаве KCl-NaCl-K₂HfF₆ / Z. Ye, S. Chen, W. Li, Y. Wu, L. Wang // Chin. J. Rare Metals. – 2012. – 36. – № 5. – P. 791–798.
 27. Способ йодидного рафинирования гафния: пат. 2291214 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/14 (2006.01), С 22 В 9/00 (2006.01) / ОАО ТВЭЛ, ОАО Чепецк. мех.з-д, В. А. Синегрибов, М. Л. Коцарь, Т. Б. Юдина и др. – № 2004134831/02 ; заявл. 29.11.2004 ; опубл. 10.01.2007.
 28. Аппарат для йодидного рафинирования гафния : пат. 2353687 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/14 (2006.01), С 22 В 9/00 (2006.01) / ОАО «Чепецк. мех.з-д», А. В. Александров, В. В. Антипов, А. Г. Зиганшин и др. – № 2007140475/02 ; заявл. 31.10.2007 ; опубл. 27.04.2009.
 29. Подготовка оборотного сырья к процессу йодидного рафинирования гафния / [М. Л. Коцарь, С. А. Лавриков, А. О. Лапидус и др.] // Цветные металлы. – 2013. – № 7. – С. 69–74.
 30. Electron beam melting and recycling of hafnium / [K. Vutova, V. Vassileva, G. Mladenov etc.] // TMS 140 Annual Meeting and Exhibition, San Diego, Calif., Febr. 27 – March 3, 2011 : Supplemental Proceedings. Vol. 3. General Paper Selections. Hoboken (N.J.): Wiley; Warrendale (Pa): TMS. 2011. – P. 725–732.
 31. Мухачов А. П. Металевий гафній ядерної чистоти / А. П. Мухачов. // Автореф. дис.... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.13/ Нац. центр «Харк. фіз.-техн. ін-т». – Х. : ХФТІ, 2001. – 21 с.
 32. High purity hafnium, target and thin film comprising said high purity hafnium, and method for producing high purity hafnium: заявка 1686196 ЕПВ, МПК⁷ С 23 С 14/34, С 22 В 34/14, С 22 В 9/22, С 22 С 27/00 / Nikko Materials Co., Ltd Tokyo 105-0001, Y. Shindo. – № 04792914.6 ; заявл. 25.10.2004 ; опубл. 02.08.2006.
 33. Вьюгов П. Н. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки / П. Н. Вьюгов, О. Е. Кожевников, Т. Ю. Рудычева // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 6. – С. 19–24.
 34. Получение высокочистого гафния и исследование некоторых его свойств / П. Н. Вьюгов, О. Е. Кожевников, Б. А. Мерисов и др. // Металлы. – 2011. – № 4. – 18 с.

Одержано 27.05.2015

Колобов Г.О., Павлов В.В., Карпенко Г.В., Колобова О.Г. Рафінування тугоплавких рідкісних металів IV групи періодичної системи елементів

Розглянуті і проаналізовані, з зазначенням оптимальних технологічних параметрів, способи рафінування титану, цирконію і гафнію, що належать до групи тугоплавких рідкісних металів.

Ключові слова: титан, цирконій, гафній, електролітичне рафінування, йодидне рафінування, зонна плавка, електронно-променева плавка, електроперенос.

Kolobov G., Pavlov V., Karpenko A., Kolobova A. Refining refractory rare metals of group IV of the periodic table
It was discussed and analyzed, indicating the optimal technological parameters, methods of refining titanium, zirconium and hafnium, belonging to the group of refractory rare metals.

Key words: titanium, zirconium, hafnium, electrolytic refining, iodide refining, zone melting, electron beam melting, electromigration.