

## ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ СУБЛИМАЦИИ

*В.В. Шаталов, М.Л. Коцарь, В.Б. Батеев, В.Д. Федоров, К.А. Линдт\*,  
А.П. Мухачев\*, Ю.П. Шепелев\**

*ВНИИХТ, г. Москва, Россия; \* ГНПП «Цирконий», г. Днепродзержинск, Украина*

Изложены расчетные и экспериментальные результаты очистки тетрафторидов циркония (ТФЦ) и гафния (ТФГ) методом вакуумной сублимации. В ходе экспериментов получены зависимости удельной скорости испарения ТФЦ и ТФГ от температуры и чистоты тетрафторидов по содержанию металлических примесей от удельной скорости их испарения, а также содержания железа в ТФГ от температуры и числа сублимаций. На основании проведенных исследований рекомендованы способы повышения качества и стабильности состава ТФЦ и ТФГ.

Тetraфториды циркония (ТФЦ) и гафния (ТФГ) являются исходными материалами при получении циркония и гафния методом кальциетермического восстановления (КТВ) [1]. В последние годы они в сочетании с другими фторидами находят применение в качестве основы фторидных оптических волокон ( $ZrF_4$ ,  $NaF$ ,  $BaF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $LaF_3$ ) и радиационно-стойких стекол ( $HfF_4$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $YF_3$ ,  $CeF_3$ ) [2, 3].

Во всех случаях к чистоте материалов предъявляются определенные требования. При получении металлических циркония и гафния содержание азота и кислорода в тетрафторидах не должно превышать 0,001 и 0,03 мас.% к металлу соответственно. Содержание металлических примесей должно отвечать требованиям технических условий к кальциетермическим цирконию и гафнию и составлять мас.% к металлу, не более:

	ТФЦ	ТФГ
Алюминий	0,005	0,005
Гафний	0,01	основа
Железо	0,03	0,04
Кальций	0,01	0,01
Кремний	0,01	0,005
Марганец	0,001	0,0005
Медь	0,005	0,005
Никель	0,01	0,02
Титан	0,007	0,005
Хром	0,005	0,003
Цирконий	основа	1,0

При использовании ТФЦ и ТФГ для синтеза оптических волокон и радиационно-стойких стекол требования к их чистоте повышаются: содержание кислорода в них должно быть на порядок ниже, а содержание металлических примесей (особенно окрашивающих d-элементов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) на два-три порядка ниже, чем в тетрафторидах, используемых для получения металлов.

Наиболее эффективным методом очистки ТФЦ и ТФГ является метод вакуумной сублимации. Априори глубина очистки ТФЦ и ТФГ от примесей может быть оценена по величине коэффициента разделения

( $\beta$ ), который для испарения в молекулярном режиме может быть рассчитан из выражения [4]:

$$\beta = \frac{\gamma_{Zr(Hf)F_4} N_{Zr(Hf)F_4} P_{Zr(Hf)F_4}^0}{\gamma_{MeFn} N_{MeFn} P_{MeFn}^0} \sqrt{\frac{M_{MeFn}}{M_{Zr(Hf)F_4}}}, \quad (1)$$

где  $\gamma_{Zr(Hf)F_4}$  и  $\gamma_{MeFn}$  - коэффициенты активности ТФЦ, ТФГ и фторидов металлов примесей;  $N_{Zr(Hf)F_4}$  и  $N_{MeFn}$  - мольные доли ТФЦ, ТФГ и фторидов металлов примесей;  $P_{Zr(Hf)F_4}^0$  и  $P_{MeFn}^0$  - равновесные давления пара над чистыми ТФЦ, ТФГ и фторидами металлов примесей;  $M_{Zr(Hf)F_4}$  и  $M_{MeFn}$  - молярные массы ТФЦ, ТФГ и фторидов металлов примесей.

Поскольку ТФЦ и ТФГ являются основой исходных материалов для сублимации, активности их близки к единице и в приближении совершенных растворов выражение (1) принимает вид:

$$\beta = \frac{P_{Zr(Hf)F_4}^0}{N_{MeFn} P_{MeFn}^0} \sqrt{\frac{M_{MeFn}}{M_{Zr(Hf)F_4}}}. \quad (2)$$

Величины коэффициентов разделения, рассчитанные из выражения (2) для температур 900 и 1200 К при  $N_{MeFn}=0,01$  (1 мольн.%), приведены в табл.1. Равновесные давления ТФЦ и ТФГ и фторидов примесей вычислены из уравнений типа:

$$\lg P = A - \frac{B}{T}, \quad (3)$$

приведенных в справочнике [5].

Из уравнений (1, 2) и данных табл.1 следует, что:

1. Коэффициенты разделения ТФЦ и ТФГ от фторидов примесей растут:

а) при уменьшении равновесного давления пара фторида примеси, его концентрации и коэффициента активности, степени окисления металла во фториде и температуры испарения (кроме  $FeF_3$ );

б) при увеличении молярной массы фторида примеси.

2. Наиболее сложно провести глубокую очистку ТФЦ и ТФГ от железа.

3. При одинаковых температурах сублимации возможности по очистке примесей у ТФЦ несколько выше, чем у ТФГ.

Таблица 1

Коэффициенты распределения ( $\beta$ )ТФЦ и ТФГ от фторидов примесей ( $N_{MeFn}=0,01$ ) в молекулярном режиме испарения при 900 и 1200 К

Фторид примеси	Коэффициент разделения			
	$\beta = \frac{P_{ZrF_4}^0}{0,01P_{MeFn}^0} \sqrt{\frac{M_{MeFn}}{M_{ZrF_4}}}$		$\beta = \frac{P_{HfF_4}^0}{0,01P_{MeFn}^0} \sqrt{\frac{M_{MeFn}}{M_{HfF_4}}}$	
	900 К	1200 К	900 К	1200 К
FeF <sub>3</sub>	2575	4481	748	1184
CuF <sub>2</sub>	41920	28990	12510	7580
CrF <sub>3</sub>	4.134·10 <sup>5</sup>	3.609·10 <sup>5</sup>	1.230·10 <sup>5</sup>	9.489·10 <sup>5</sup>
AlF <sub>3</sub>	4.833·10 <sup>5</sup>	8.575·10 <sup>4</sup>	1.453·10 <sup>5</sup>	2.257·10 <sup>4</sup>
MnF <sub>3</sub>	8.509·10 <sup>6</sup>	2.659·10 <sup>6</sup>	2.540·10 <sup>6</sup>	6.964·10 <sup>5</sup>
FeF <sub>2</sub>	7.940·10 <sup>6</sup>	8.989·10 <sup>5</sup>	2.356·10 <sup>6</sup>	2.356·10 <sup>5</sup>
CoF <sub>2</sub>	2.018·10 <sup>7</sup>	2.657·10 <sup>6</sup>	6.017·10 <sup>6</sup>	6.974·10 <sup>5</sup>
NiF <sub>2</sub>	2.559·10 <sup>7</sup>	8.518·10 <sup>6</sup>	6.719·10 <sup>6</sup>	2.231·10 <sup>6</sup>
MnF <sub>2</sub>	5.904·10 <sup>7</sup>	6.635·10 <sup>6</sup>	1.758·10 <sup>7</sup>	1.740·10 <sup>6</sup>
CrF <sub>2</sub>	6.845·10 <sup>9</sup>	1.687·10 <sup>8</sup>	2.040·10 <sup>9</sup>	4.430·10 <sup>7</sup>

Экспериментальное изучение процесса очистки ТФЦ и ТФГ методом вакуумной сублимации выполнено в лабораторных условиях с использованием модернизированной установки, созданной на базе печи СШВ.

Внутренняя поверхность сублиматора: испаритель, фильтр, паропровод и конденсатор изготовлены из металлического никеля. Исходными материалами служили однократно сублимированные ТФЦ и ТФГ, поставленные ГНПП "Цирконий" и соответствующие требованиям для восстановительных плавок (см. табл.2). Возгонку тетрафторидов проводили в интервале температур 700...850°C при остаточном давлении в печи 1·10<sup>-2</sup>...5·10<sup>-4</sup> Па. Единовременная загрузка тетрафторидов в сублиматор составляла 1...3 кг. Определение содержания примесей в исходных материалах, сублиматах и остатках проводили методом эмиссионного спектрального анализа и атомной абсорбции. Выборочно образцы сублимированных материалов анализировали в ИРЕА методом индуктивно связанной плазмы с предварительным химическим концентрированием примесей.

В ходе экспериментов получены зависимости удельной скорости испарения ТФЦ и ТФГ от температуры и интегральной чистоты тетрафторидов по содержанию шести металлических примесей (Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni) в ТФЦ и (Si, Cr, Mn, Fe, nI, Cu) в ТФГ от удельной скорости их испарения, а также содержания железа в ТФГ от температуры и числа сублимаций. Результаты опытов представлены на рис. 1-3 и в табл.2.

Из данных рис.1 следует, что удельная скорость испарения ( $W_{уд}^{исп}$ ) ТФЦ несколько выше, чем ТФГ, а логарифм этой величины линейно увеличивается с ростом температуры для обоих фторидов. Установлено, что интегральная чистота ТФЦ и ТФГ уменьшается с ростом степени ( $\alpha_{исп}$ ) и удельной скорости испарения. Экспериментально получена корреляция между суммой шести металлических примесей в сублимированных ТФЦ и ТФГ и произведением ( $\alpha_{исп} \cdot W_{уд}^{исп}$ )  $\approx 0,5$  г/см<sup>2</sup>ч, зависимость интегральной чистоты линейно зависит от этого произведения. Данные рис.2 подтвердили вывод, сделанный априорно, о более высокой степени очистки ТФЦ от примесей по сравнению с ТФГ при одинаковой температуре испарения.

Таблица 2

Химический состав тетрафторидов циркония и гафния, мас.%  
(эмиссионный спектральный анализ, атомная абсорбция)

Примесь	ТФЦ			ТФГ		
	Исходный	Сублимат	Остаток	Исходный	Сублимат	Остаток
Алюминий	0.001-0.0025	0.0003-0.001	0.003	-	0.0003-0.003	0.03
Железо	0.017-0.03	0.001-0.003	>0.1	0.08-0.15	0.0003-0.003	>3.0
Кальций	0.001	≤0.001	-	0.03-0.07	0.001-0.003	0.03-0.1
Кислород	0.04-0.10	<0.02	-	0.03-0.10	<0.02	-
Кремний	≤0.001	0.0003-<0.001	0.02	0.007-0.048	0.0003-0.001	0.1
Кобальт	-	-	-	<0.002	<0.002	-
Марганец	0.0015	0.0002-0.001	-	0.001-0.002	0.0003-0.001	-
Медь	<0.002	0.0002-<0.002	-	<0.001	0.0003-0.001	-
Никель	<0.001	<0.001	0.07	<0.001	<0.001	-
Титан	<0.001	<0.001	<0.001	0.007-0.01	0.0003-0.001	0.001
Хром	0.001-0.003	<0.001	0.09	<0.001	<0.001	-

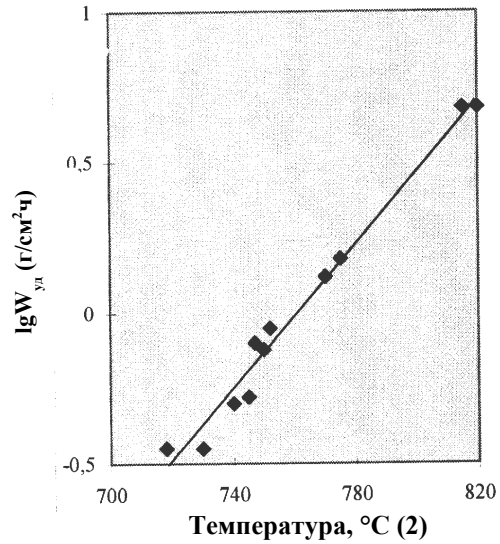
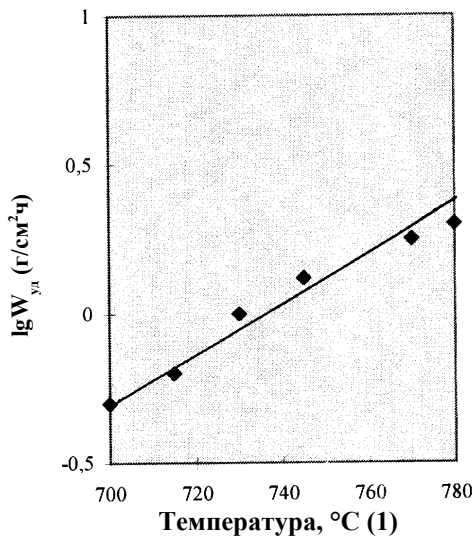
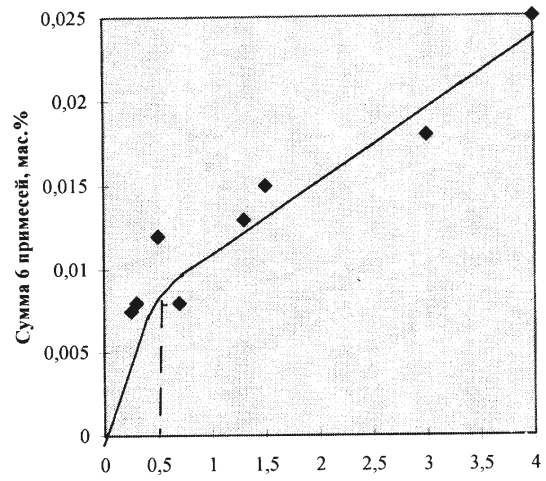
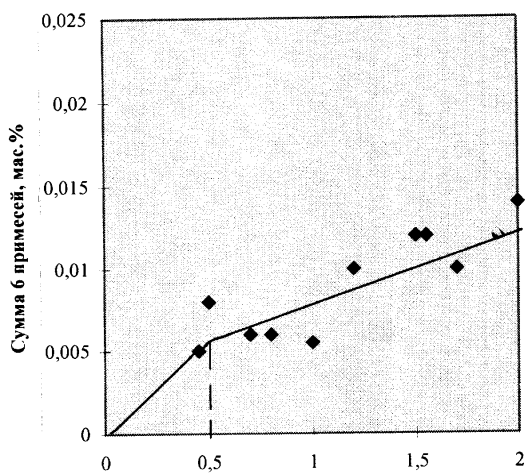


Рис.1. Зависимость удельной скорости испарения ТФЦ (1) и ТФГ (2) от температуры



$$\alpha_{исп} W_{уд}^{исп}, \text{г/см}^2\text{ч (1)}$$

$$\alpha_{исп} W_{уд}^{исп}, \text{г/см}^2\text{ч (2)}$$

Рис.2. Зависимость интегральной чистоты сублимированных ТФЦ (1) и ТФГ (2) от величины  $\alpha_{исп} W_{уд}^{исп}$

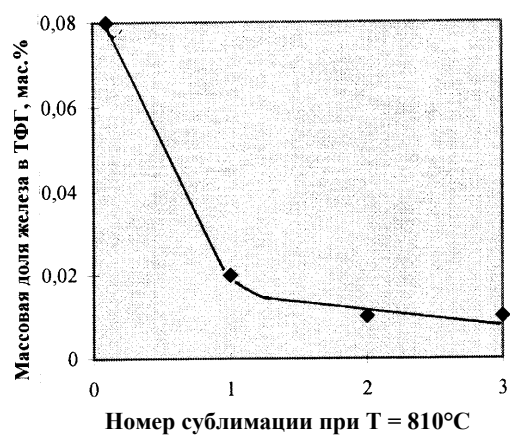
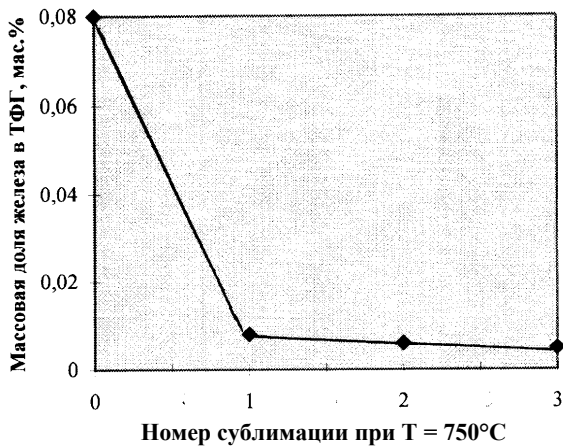


Рис.3. Зависимость содержания железа в ТФГ от температуры испарения и числа сублимаций

Данные рис.1,2 весьма полезны для практики, так как позволяют предсказывать режимы (температуру, скорость испарения, степень испарения) процесса сублимации ТФЦ и ТФГ, необходимые для получения материалов необходимой чистоты. По-видимому, область получения высокочистых ТФЦ и ТФГ методом вакуумной сублимации находится в области величин  $(\alpha_{исп} \cdot W_{уд}^{исп}) \leq 0,5 \text{ г/см}^2\text{ч}$ .

Экспериментально подтверждено также, что наиболее трудно очистить ТФЦ и ТФГ от железа. Зависимость содержания железа в ТФГ для температур 750 и 810°C и числа сублимаций приведена на рис.3. Содержание железа в конденсате ТФГ уменьшается при снижении температуры, а при постоянной температуре - от первой ко второй сублимации, в третьей оно практически не меняется.

При температурах 700...750°C и 700...770°C и величинах произведений  $(\alpha_{исп} \cdot W_{уд}^{исп})$  в интервалах 0,5...0,9 и 0,3...0,6 для тетрафторидов циркония и гафния, соответственно, в лабораторном сублиматоре выпущены опытные партии ТФЦ и ТФГ массой 20 и 30 кг, соответственно. При непрерывной работе установка позволяет получать до 100 кг/год сублимированных ТФЦ и ТФГ. Внешний вид ТФГ до и после очистки приведен на фотографиях рис.4. Как видно, пересублимация приводит к исчезновению в ТФГ темных включений. Химический состав материалов представлен в табл.2. Из данных табл.2 следует, что в процессе вакуумной сублимации ТФЦ происходит его очистка и накопление в остатке железа, кислорода, кремния и никеля. Содержание кальция, марганца, меди и титана в исходном и очищенном ТФГ находится на уровне предела чувствительности эмиссионного спектрального анализа (<0,001% каждого). При сублимационной очистке ТФГ можно говорить о снижении содержания в сублимате и накоплении в остатке алюминия, железа, кальция, кислорода и кремния. Содержание кобальта, марганца, меди, никеля, титана и хрома в исходном и очищенном ТФГ находится на уровне предела чувствительности методов определения (0,001...0,002мас.%). Выборочный анализ образцов ТФЦ и ТФГ, выполненный в ИРЕА, подтвердил содержание железа в них и позволил уточнить содержание примесей, находящихся на пределе чувствительности спектрального метода, мас. %:

	Ванадий	Железо	Кобальт	Марганец
ТФЦ	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
ТФГ	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$

	Медь	Никель	Хром
ТФЦ	$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
ТФГ	$<1 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

В силу объективных причин в последние годы произошло некоторое снижение качества сублимированных ТФЦ и ТФГ, выпускаемых ГНПП

“Цирконий”. Это относится, в первую очередь, к повышению требований и недостаточной стабильности по содержанию в материалах кислорода и железа.

ГНПП “Цирконий” и ВНИИХТ была выполнена НИР, которая включала исследование газоотделения от ТФЦ и ТФГ (выполнено совместно с ННЦ ХФТИ, результаты опубликованы [1]), измерение насыпной плотности и удельной площади поверхности материалов, определение удельных скоростей испарения ТФЦ и ТФГ элементами конструкционных материалов оснастки сублиматоров. На основании результатов НИР рекомендовано:

1. Проводить предварительную вакуум-техническую обработку (ВТО) ТФЦ и ТФГ в интервале температур 150...600°C, затем стабилизацию их в атмосфере сухого аргона при температурах 600...650°C и 650...700°C, соответственно. В результате такой обработки происходит удаление летучих примесей и адсорбированных газов ( $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и др.), что сократит вероятность загрязнения сублимированных ТФЦ и ТФГ кислородом за счет пиролиза по реакции:



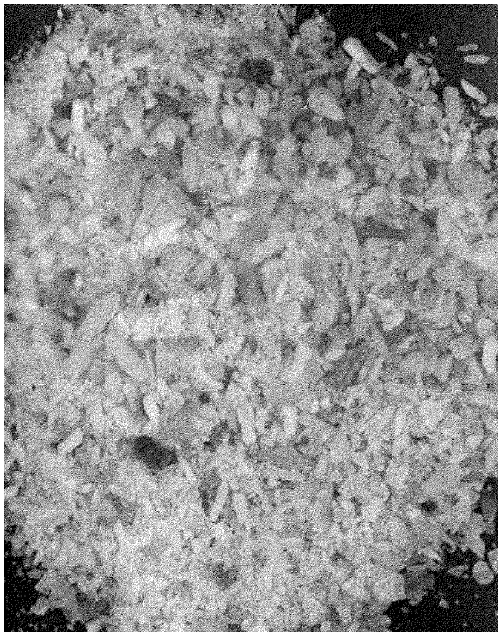
и продуктами взаимодействия конструкционных материалов сублиматора (Fe, Ni, Cr) с фтористым водородом.

В процессе стабилизации ТФЦ и ТФГ происходит уменьшение удельной площади поверхности в 4,5...6 раз и рост насыпной плотности материалов примерно на 0,5 г/см<sup>3</sup> за счет прохождения процесса собирательной рекристаллизации. При этом происходит дополнительное удаление летучих и адсорбированных газов из ТФЦ и ТФГ.

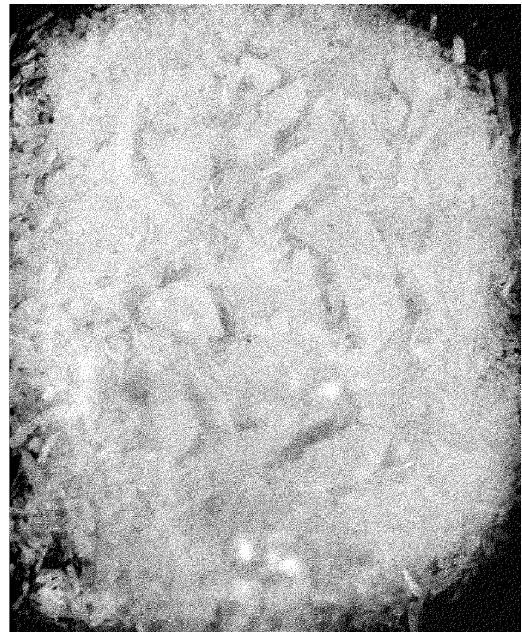
2. Снизить температуру вакуумной сублимации ТФЦ и ТФГ до 730...750°C и 750...770°C, соответственно. Это приведет к снижению удельной скорости процесса до примерно 1 г/см<sup>2</sup>ч или скорости процесса в сублиматорах С-1 и С-500 до 15...20 кг/ч и соответствующему снижению содержания металлических примесей в сублимированных ТФЦ и ТФГ.

3. Рассмотреть вопрос о замене материалов внутренней оснастки из углеродистой и нержавеющей стали на никель или нанести на них защитное никелевое покрытие.

4. В имеющихся в ГНПП “Цирконий” сублиматорах предусмотреть установку никелевых фильтров между испарителем и конденсатором, например, в виде 3...5 см слоя колец Рашига, нарезанных на трубки диаметром 10...15 мм. Фильтр позволит предотвратить загрязнение сублимированных ТФЦ и ТФГ мелкими частицами оксидов циркония и гафния, а также продуктов коррозии внутренней оснастки, переносимыми парами из зоны испарения в зону конденсации.



**а**



**б**

*Рис.4. Фотографии исходного (а) и очищенного (б) ТФГ*

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. М.Л. Коцарь, В.М. Ажажа, М.И. Борисов и др. Получение чистых циркония и гафния // *Высокочистые вещества*. 1992, №4, с.85-92.
2. В.Д. Федоров, В.В. Сахаров, П.Б. Басков. Разработка технологии получения фторидных стекол и световодов на их основе для использования в микрохирургии, приборостроении, волоконно-оптической связи // *Сборник трудов Московского научно-исследовательского общества радиотехники, электроники и связи им. А.С.Попова*. М. 1998.
3. В.Д. Федоров, Л.Н. Дмитрук, В.А. Козлов и др. Создание сцинтиллирующих радиационно-стойких фторидных стекол для применения в качестве детекторов на ускорителях нового поколения и в ядерной физике // *Сборник трудов Московского научно-технического общества радиотехники, электроники и связи им. А.С.Попова*. М. 1998.
4. Э.Г. Заборонок, Т.И. Зеленцов, А.С. Ронжин, Б.Г. Соколов. *Электронная плавка металлов*. М.: Металлургия, 1972.
5. Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин, Н.А. Велешко, А.А. Цветков. *Основные свойства неорганических фторидов*. М.: Атомиздат, 1976.