

РАФИНИРОВАНИЕ ТАНТАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

Н.Н.Пилипенко

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,
61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

Представлено результати дослідження процесу рафінування танталу електронно-променевою плавкою із застосуванням високовакуумної техніки. Основна увага приділяється поведінці металевих домішок і домішок втілення. Визначено домішки, зниження вмісту яких в вихідному металі дозволить отримати необхідну ступінь чистоти танталу.

Изложены результаты исследования процесса рафинирования тантала электронно-лучевой плавкой с применением высоковакуумной техники. Основное внимание уделяется поведению металлических примесей и примесей внедрения. Определены примеси, снижение содержания которых в исходном металле позволит получить необходимую степень чистоты тантала.

The results of research of refining of tantalum by electron-beam melting using high vacuum equipment are given. Main consideration is given for behavior of metal impurities and interstitial impurities. The impurities which lowering of contents in initial metal will allow obtaining necessary purity of tantalum are determined.

В последнее время в связи с исследованиями и разработками новых перспективных материалов для электроники, радиотехники, атомных реакторов и других применений заметно возрос интерес к чистым металлам и, в частности, к танталу. Технический металл не всегда удовлетворяет требованиям областей его применения. Поэтому возникает необходимость очистки тантала в металлическом состоянии от металлических примесей и неметаллов. Для этих целей используют, как правило, физические методы рафинирования – вакуумную плавку, дистилляцию, зонную перекристаллизацию, электроперенос и различные их сочетания. В настоящей работе рассмотрены особенности поведения примесей, при рафинировании тантала методом электронно-лучевой плавки, с помощью которого можно существенно повысить степень чистоты тантала.

В технической литературе об электронно-лучевой очистке тантала и его сплавов имеются весьма ограниченные сведения. Первые данные об электронно-лучевой плавке (ЭЛП) тантала были опубликованы в работах [1,2]. В них показано, что электронно-лучевая плавка тантала является эффективным методом очистки металла от газовых и некоторых металлических примесей. Однако примеси тугоплавких металлов – ниобия, молибдена и вольфрама, присутствующие в тантале, практически не удаляются. В более поздней работе [3] установлено, что очистка тантала от примесей внедрения приводит к существенному снижению его твердости, величина которой до определенной степени может служить критерием чистоты металла.

Степень очистки основного металла от примесей, испарением в вакуум при электронно-лучевой плавке, характеризуется коэффициентом очистки α [4]:

$$\alpha = \frac{\gamma p_2^0}{p_1^0} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}, \quad (1)$$

где γ – коэффициент активности; p_1^0 и p_2^0 – давление насыщенных паров основного компонента и примеси; M_1 и M_2 – молекулярные массы основного компонента и примеси.

Уравнение, непосредственно связывающее степень очистки металла от примеси с потерей массы основного компонента, имеет вид:

$$\lg \frac{N_2}{N_2^0} = (\alpha - 1) \lg \frac{W_1}{W_1^0}, \quad (2)$$

где N_2^0 и N_2 – концентрация примеси до и после испарения; W_1 и W_1^0 – масса основного компонента до и после испарения.

В настоящей работе проведен расчет изменения концентрации примесей в тантале при ЭЛП и проведен анализ эффективности очистки тантала от примесных элементов в зависимости от величины α . Анализ возможности очистки тантала ЭЛП показал, что для получения высокочистого материала необходимо на стадии получения тантала в металлическом состоянии уделять примеси с $\alpha < 1$, а также уменьшать исходное содержание примесей с $\alpha \sim 1 \dots 30$, удаление которых может происходить лишь при

значительных потерях материала основы. Снижение их содержания в исходном металле позволит получить необходимую степень чистоты с меньшими потерями материала основы, а снижение парциального давления остаточных паров в результате улучшения вакуумных условий или создания контролируемых вакуумных сред позволит повысить эффективность очистки от газообразных примесей (O_2 , N_2 , H_2) и соединений углерода.

Обобщенные результаты расчетов эффективно-сти очистки тантала методом электронно-лучевой плавкой приведены в табл.1.

Таблица 1

Эффективность очистки тантала от примесей при ЭЛП

Значение α	Эффективность очистки при ЭЛП	Примесные элементы
<1	нет очистки	W, Re
1...30	незначительная очистка	Os, Nb
30...100	существенная очистка при потере массы основы 10...15%	Mo, Ir
>100	существенная очистка при потере массы основы <5%	Ru, Rh, V, Zr, Rt, Cr, Ti, Pd, Si, Fe, Ni, Cu, Al, Co

Электронно-лучевая плавка проводилась на сверхвысоковакуумной установке, откачка которой осуществлялась двумя геттероионными насосами ГИН-5, со скоростью откачки 5000 л/с каждый, а также титановым сублимационным насосом. Применение такой системы вакуумной откачки позволило получить предельный вакуум $1,7 \cdot 10^{-6}$ Па [5]. В спектре остаточных газов установки отсутствуют тяжелые углеводороды. Рафинирование проводилось в вакууме $(1...5) \cdot 10^{-5}$ Па. Рафинировочные переplавы осуществлялись ступенчато по режиму: прогрев \Rightarrow плавка \Rightarrow выдержка металла в расплавленном состоянии \Rightarrow кристаллизация \Rightarrow вытягивание слитка.

В качестве исходных материалов для исследования процесса ЭЛП тантала были использованы порошки и прутки промышленного производства. Результаты анализа исходных и полученных после ЭЛП образцов тантала приведены в табл.2 и 3.

Приведенные в табл.2 данные по содержанию примесей внедрения в тантале до и после электронно-лучевой плавки показывают, что применение этого метода эффективно для очистки тантала от примесей внедрения.

Из табл.3 следует, что содержание металлических примесей в тантале после ЭЛП снижается, исключение составляет лишь примесь вольфрама. Сравнение полученных данных с рассчитанными концентрациями примесей, проведенными по соотношению (2), предполагая потерю массы основного

материала $\sim 5\%$, показывает, что концентрация вольфрама, рения, осмия, молибдена в тантале хорошо совпадает с расчетными значениями. Однако содержание других металлических примесей намного превышает расчетные значения, в особенности для циркония, железа, никеля и меди.

Таблица 2

Содержание примесей внедрения в тантале до и после электронно-лучевой плавки

Материал	Содержание примесей, мас.%			
	кислород	азот	углерод	водород
Исходный	0,01... 0,015	0,01	0,1... 0,01	0,01
После ЭЛП	0,003	0,005	0,004	0,0004

Проведенный анализ расчетных и экспериментальных данных показывает, что общими причинами несоответствия расчета и эксперимента при ЭЛП могут быть [7]:

- отсутствие полного перемешивания в расплаве;
- отличие коэффициента активности от единицы;
- нарушение молекулярного режима испарения на границе жидкость - пар;
- образование мало летучих химических соединений.

Все эти факторы могут приводить к снижению испаряемости примесей.

С целью выяснения характера изменения парциальных давлений компонентов остаточного газа в вакуумной камере было проведено изучение газовой выделения из тантала в процессе ЭЛП. Выявлено, что основными газами, выделяющимися из тантала при плавке в вакууме, являются: водород, азот и оксид углерода, и в меньшей степени выделяется диоксид углерода. Были установлены корреляции между парциальными давлениями газов, выделяющихся из металла в процессе ЭЛП и их содержанием в полученном металле. Использование полученных корреляций позволило выбрать оптимальные параметры плавки тантала (скорость плавки, температуру расплава, вакуумные условия и др.) [8].

Таким образом, электронно-лучевая плавка является эффективным методом для удаления испарением легколетучих примесей со значениями коэффициента очистки α , превышающими 100, малоэффективна для примесей с α от 1 до 30 и не эффективна для примесей с α меньше 1. Применение ЭЛП не обеспечивает глубокой очистки от вольфрама, но эффективно для очистки тантала от примесей внедрения. При проведении сравнения экспериментальных и расчетных данных содержания примесных элементов в тантале после ЭЛП хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными данными наблюдается лишь для мало летучих примесных элементов. Значения содержания легколетучих примесей, полученных расчетным путем, намного меньше экспериментальных.

Изменение содержания примесей в тантале при ЭЛП
Данные масс-спектрального и активационного [6] методов анализа, расчетные данные по соотношению (2)

Примесь	Содержание примесных элементов, мас.%			
	исходный 10 ⁻³ мас.%	после ЭЛП		расчет, 5% потери основы
		масс-спектральный метод	активационный метод	
W	12	1,2·10 ⁻²	–	1,3·10 ⁻²
Re	0,1	3,0·10 ⁻⁴	–	1,0·10 ⁻⁴
Os	<0,1	7,0·10 ⁻⁵	–	8,9·10 ⁻⁵
Nb	100	2,4·10 ⁻⁴	(2,0±0,5)·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻²
Mo	3	4,5·10 ⁻⁴	(9,7±2,7)·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴
Zr	0,5	3,6·10 ⁻⁵	<9,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁸
V	0,1	7,0·10 ⁻⁶	<1,0·10 ⁻³	<1,0·10 ⁻⁹
Ti	0,13	1,0·10 ⁻⁵	<2,0·10 ⁻⁴	<1,0·10 ⁻⁹
Cr	6	1,0·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	<1,0·10 ⁻⁹
Ni	0,5	4,0·10 ⁻⁵	<2,0·10 ⁻⁴	<1,0·10 ⁻⁹
Fe	5	1,2·10 ⁻⁵	–	<1,0·10 ⁻⁹
Cu	0,6	1,0·10 ⁻⁵	<2,0·10 ⁻⁴	<1,0·10 ⁻⁹

Анализ экспериментальных данных по очистке тантала методом ЭЛП показал, что для получения высокочистого материала необходимо на стадии получения тантала в металлическом состоянии удалять примеси с $\alpha < 1$, а также уменьшать исходное содержание примесей со значениями коэффициентов очистки порядка 1...30, удаление которых происходит лишь при значительных потерях материала основы. Снижение их содержания в исходном металле позволяет получать необходимую степень чистоты с малыми потерями материала основы, а снижение парциального давления остаточных паров в результате улучшения вакуумных условий или создания контролируемых вакуумных сред позволяет повысить эффективность очистки от газообразных примесей (кислорода, азота, водорода) и соединений углерода.

Литература

1. К. Михаэл. *Тугоплавкие металлы и сплавы* / Пер. с англ. Л.И.Гамозова. М.: «Металлургия», 1964, с.176-185.
2. Н. Gruber et al. // *Vakuum Technik*. 1963, № 3, р. 65-77.
3. М.В. Мальцев, Л.И. Клячко, Е.Д. Доронькин, А.В. Абалихин. *Вакуумная металлургия тугоплавких металлов и твердых сплавов*. М.: «Металлургия». 1981, 273 с.
4. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 161 с.
5. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, В.С. Гуменюк, С.Д. Лавриненко. Улучшение вакуумных условий для электронно-лучевой плавки металлов. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Общая и ядерная физика»*. 1982, вып.3(21), с. 9-12.
6. П.Н.Вьюгов, К.С.Гончаров, В.А.Кузьменко и др. *Многоэлементный активационный анализ с помощью (p,n)-реакций*. Харьков: ХФТИ АН УССР, 1987, 10 с.
7. Н.Н.Пилипенко. *Рафинирование тантала и исследование некоторых его свойств* // Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук, Харьков, 1998.
8. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко. Использование масс-спектрометра для контроля состава слитков в процессе электронно-лучевой плавки металлов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2002, т.68, № 2, с.6-8.