НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ НАЦИОНАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР «ХАРЬКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Кожевников Олег Евгеньевич

УДК 669.297

РАФИНИРОВАНИЕ ГАФНИЯ МЕТОДОМ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: Пилипенко Николай Николаевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник

Харьков - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.					
введ	ЕНИЕ	. 4					
РАЗДЕЛ 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ							
1.1.	Производство гафния и области применения	13					
1.2.	Физические и химические свойства гафния	. 18					
1.3.	Основные закономерности очистки веществ в вакууме	20					
1.4.	Физические методы рафинирования металлов	25					
1.5.	Исследования свойств гафниевых материалов	29					
1.6.	Выводы	32					
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ,							
эксп	ЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ	. 34					
2.1.	Метод бестигельной зонной плавки	. 34					
2.2.	Описание экспериментальной установки	42					
2.3.	Материалы для проведения исследований	44					
2.4.	Контроль чистоты	44					
2.5.	Металлография	46					
2.6.	Методики исследования свойств	46					
2.7.	Выводы	48					
РАЗДЕЛ 3. ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА							
РАФІ	ІНИРОВАНИЯ ГАФНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ	49					
3.1.	Расчет равновесного и эффективного коэффициентов						
	распределения примеси	49					

3.2.	Оценка эффективности рафинирования гафния методом зонной	
	перекристаллизации с учетом испарения примесей	61
3.3.	Выводы	71
РАЗДІ	ЕЛ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
ПРОЦ	ЕССА ОЧИСТКИ ГАФНИЯ	73
4.1.	Рафинирование методом бестигельной зонной плавки	73
4.2.	Исследование содержания газообразующих примесей	83
4.3.	Получение монокристаллических образцов	87
4.4.	Зонная перекристаллизация в электрическом поле	92
4.5.	Выводы	103
РАЗДІ	ЕЛ 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТОГО	
ГАФН	ИЯ	105
5.1.	Механические свойства	105
5.2.	Электросопротивление и теплопроводность гафния при низких	
	температурах	110
5.3.	Акустические свойства в интервале температур 77300 К	118
5.4.	Выводы	127
выво	Эды	130
СПИС	ОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Гафний (Hf) – это серебристо-белый металл (элемент IV группы Периодической системы), который характеризуется физико-механических свойств: уникальным сочетанием высокими значениями температуры плавления, прочности И пластичности, радиационной и коррозионной стойкостью в воде при повышенных давлениях и температуре. Благодаря таким характеристикам, гафний и применение сплавы на его основе находят широкое В атомном реакторостроении, радиотехнической промышленности, электро-И судостроении, ракетной технике, турбостроении, нефтяной и химической промышленности и др.

Получаемый при промышленном производстве гафний технической степени чистоты не всегда удовлетворяет требованиям, предъявляемым новейшими технологиями к используемым материалам. Например, при производстве электронной керамики, рентгеновских и телевизионных трубок, резисторов, нитей накаливания электроламп, суперсплавов требуется высокая чистота используемых материалов. Выполнение задачи получения гафния с низким уровнем концентрации примесей требует проведения дополнительных процедур очистки.

В технологии чистых металлов физические методы (плавка, дистилляция, зонная перекристаллизация, электроперенос, отжиг и др.) используются на заключительных стадиях рафинирования. Изучение получаемых образцов дает возможность более правильно оценить физикомеханические свойства, связанные с собственной природой металлов. Особое внимание уделяется исследованию монокристаллических образцов.

Особенности рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации (в т.ч. и в электрическом поле) изучены недостаточно, неполно исследованы физические и механические свойства чистого гафния.

Обоснование физических закономерностей процессов взаимодействия

примесей с гафнием при зонной плавке, получение высокочистого по содержанию примесных и кристаллических дефектов материала, исследование физико-механических свойств образцов, разработка комплексных методов очистки и связанная с этим возможность накопления новых данных, перспективность более широкого использования металла – все эти направления определяют актуальность работы.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Научные результаты, представленные в диссертации, способствуют решению задач, сформулированных в государственных документах и отраслевых программах, например, в «Енергетичній стратегії України на період до 2030 року», утвержденной Распоряжением Кабинета Министров Украины от 15.03.2006 г. № 145.

Исследования выполнялись непосредственно автором в 2008–2015 гг. и связаны с тематикой Национального Научного Центра «Харьковский Физико-Технический Институт» (ННЦ ХФТИ) в рамках следующих научнотехнических программ:

- Программа работ по атомной науке и технике ННЦ ХФТИ на период 2001 - 2010 гг. и 2011 - 2015 гг., утвержденная Министерством образования и науки и НАН Украины, № госрегистрации 0111U008993;

- Целевая программа научных исследований НАН Украины «Науковотехнічний супровід розвитку ядерної енергетики та застосування радіаційних технологій у галузях економіки» по Распоряжению Президиума НАН Украины от 31.05.2011г. № 365, № госрегистрации 0111U007505;

- Целевая программа научных исследований НАН Украины «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («Ресурс»), которая выполнялась по Постановлению Кабинета Министров Украины от 08.10.2004 г. № 1331 и по распоряжению Президиума НАН Украины № 131 от 25.02.2011 г., № ГР 0104U006582, № ГР 0107U009725.

Диссертант в указанных работах выступал в качестве исполнителя отдельных этапов.

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось определение физических закономерностей поведения примесей при рафинировании гафния методом вертикальной бестигельной зонной плавки, получение и исследование высокочистого поли- и монокристаллического гафния с комплексом более совершенных физических и механических свойств.

Для достижения цели необходимо выполнить следующие задачи:

- провести расчеты и установить эффективность рафинирования гафния при использовании метода бестигельной зонной плавки в вакууме (определить равновесные и эффективные коэффициенты распределения примесей с малыми концентрациями (менее 0,2 мас. %), а также изменение их содержания с учетом испарения);

- экспериментально изучить поведение металлических и газовых примесей в гафнии на стадиях высокотемпературного прогрева и рафинирования методом зонной перекристаллизации, провести исследования с вариативностью технологических параметров (температура, удельная мощность, остаточное давление в рабочей камере, скорость прохождения плавки, диаметр заготовки и т.д.);

- расчетным методом и экспериментально изучить влияние электрического поля на распределение газовых и металлических примесей по длине слитка гафния; получить образцы, рафинированные методом зонной плавки в электрическом поле;

- разработать и применить комплексную методику получения высокочистых монокристаллических образцов, используя высокотемпературный прогрев, зонную плавку с различной скоростью, термоциклирование в области температуры полиморфного превращения;

исследовать физические и механические характеристики
 рафинированного поли- и монокристаллического гафния, сравнить
 полученные результаты с литературными данными.

Объект исследования: процессы взаимодействия примесей с гафнием в условиях воздействия внешних факторов: температуры, вакуума, электрического поля.

Предмет исследования: структура, физические и механические свойства гафния в зависимости от примесного состава и влияния внешних факторов.

Методы исследования. Расчеты в диссертационной работе проводились в рамках известных моделей и базировались на фундаментальных основах физики твердого тела. При проведении исследований свойств использовался комплекс взаимодополняющих экспериментальных методов физики твердого тела:

бестигельная вакуумная зонная перекристаллизация;

- лазерная масс-спектрометрия;

- измерение механических характеристик (микротвердость, испытания на растяжение);

- измерение электросопротивления по четырехзондовой методике;

- метод одноосного стационарного теплового потока для исследования теплопроводности;

резонансная ультразвуковая спектроскопия;

рентгенографические исследования;

- металлография.

Научная новизна полученных результатов. Научная новизна диссертационной работы определяется следующими результатами, которые получены впервые:

1. На основе расчетов и экспериментальных исследований установлены закономерности поведения примесей малой концентрации (менее 0,2 мас. %) при рафинировании гафния методом вертикальной бестигельной зонной плавки в вакууме, а именно: примеси со значением приведенного коэффициента испарения g > 0,5 (Al, Fe, Ca, Mg, Cr, Cu) удаляются, в основном, за счет испарения (концентрация уменьшена в

100...400 раз после двух плавок в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Па со скоростью 4...16 мм/мин); уменьшение содержания примесей с g < 0,5 (Zr, Mo, Nb) происходит при зонном перераспределении со смещением их в конечную часть образца (концентрация уменьшена в 1,5...3,5 раза после трех плавок со скоростью 1...2 мм/мин). Получены высокочистые образцы с содержанием гафния 99,88 мас. %.

2. Установлена корреляция между изменением значений равновесного коэффициента распределения k_0 для примесей малой концентрации в гафнии и разницей атомных радиусов примеси и гафния ($|r_i - r_{Hf}|$) в зависимости от расположения элементов в Периодической таблице.

3. Расчетным методом и экспериментально исследовано влияние электрического поля на процесс рафинирования гафния при зонной плавке. Установлено, что при противоположном направлении движения зоны и приложенного постоянного электрического поля достигается наилучшая эффективность очистки от примесей внедрения (концентрация азота снижена в 60, углерода – 20, кислорода – 2,5 раз по сравнению с исходным йодидным гафнием).

4. Предложена и реализована комплексная методика получения высокочистых монокристаллов гафния, сочетающая высокотемпературный прогрев, зонную плавку с различными скоростями, термоциклирование в области температуры полиморфного превращения. На ориентированных монокристаллах определены параметры решетки a = 3,1950 Å; c = 5,0542 Å; c/a = 1,5819; плотность дислокаций $\rho_d = 1,1\cdot10^6$ см⁻² (для йодидного гафния $\rho_d = 4,6\cdot10^6$ см⁻²).

5. Установлены особенности механических свойств высокочистого гафния в температурном интервале 20...800 °С, а именно, выявлено значительное разупрочнение и пластификация полученного материала по сравнению с йодидным и кальциетермическим гафнием – снижение при 20 °С значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ в 2 раза и увеличение относительного удлинения δ на 70 %, большой рост δ при температурах

выше 500 °C (так при 600 °C для Hf после зонной плавки $\delta = 82$ % против $\delta = 38$ % для йодидного Hf, т.е. увеличение δ на 115 %).

6. Показано, что повышение чистоты материала отражается на значительном снижении величины остаточного удельного $\rho_0 = 0.982 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{Om} \cdot \mathrm{M}$ (для электросопротивления йодидного гафния $\rho_0 = 1.675 \cdot 10^{-8} \text{ OM} \cdot \text{M}$), увеличении максимума теплопроводности $(\lambda_{max} \approx 53 \text{ Br} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 26 K) и смещении пика в сторону более низких Hf $-\lambda_{max} \approx 39 \text{ Bt} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ температур (для йодидного при 28 K). что происходило в области неупругого рассеяния электронов на фононах, уменьшении значения числа Лоренца $L = 3,05 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{Bt} \cdot \mathrm{Om} \cdot \mathrm{K}^{-2}$ (для йодидного гафния $L = 3,41 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

7. Определены различия в температурной зависимости скорости распространения продольного ультразвука в монокристаллах гафния, что обусловлено примесной чистотой и структурным совершенством. Изменение коэффициента поглощения ультразвука $\Delta \alpha_L$ при частотах 20, 50 и 150 МГц связано с диссипацией упругой энергии вследствие примесной чистоты (проявляется в наклоне кривых $\Delta \alpha_L$), дислокационной структуры и процессов дислокационного трения (заметно при 50 МГц в наличии максимумов на кривых $\Delta \alpha_L$), фононного рассеяния (активизация при T = 120 К, что наиболее заметно при 20 МГц).

Практическая значимость полученных результатов. Представленные в работе результаты рафинирования гафния методом бестигельной зонной перекристаллизации и изучения физико-механических свойств могут быть использованы в научных исследованиях в области физики твердого тела и материаловедения. Разработанный метод получения высокочистых монокристаллов гафния может быть применен при работе с другими химически активными металлами.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в получении представленных в диссертационной работе расчетных и экспериментальных результатов по рафинированию гафния методом бестигельной зонной плавки, формулировании физических закономерностей очистки металла, обработке данных при исследовании свойств, интерпретации результатов, сравнении с результатами других работ по тематике исследований, подготовке материалов к публикации и апробации результатов. В постановке задачи, обсуждении результатов, разработке методики рафинирования гафния принимали участие научный руководитель соискателя доктор технических наук Н.Н. Пилипенко и кандидат физико-математических наук П.Н. Вьюгов.

В научных работах, опубликованных в соавторстве, диссертанту принадлежит следующее: подготовка образцов для изучения особенностей теплопроводности и электросопротивления гафния в области низких температур, анализ результатов; подготовка и термомеханическая обработка образцов для проведения исследований механических свойств высокочистого гафния, сравнительный анализ с характеристиками йодидного И кальциетермического гафния; подготовка образцов для проведения исследований акустических характеристик, интерпретация результатов.

Апробация результатов диссертации. Основные научные результаты диссертационной работы были представлены, обсуждены и получили положительную оценку на XVIII, XIX и XX Международных конференциях по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, 2008, 2010, 2012 гг.), XIV Международной конференции «Высокочистые вещества и материалы» (Нижний Новгород, Россия, 2011 г.), I. II и III Международных конференциях «Высокочистые материалы: применения, свойства» (Харьков, 2011, 2013, 2015 гг.). получение, LV Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2014 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 19 научных работах, а именно в 7 статьях и 12 материалах и тезисах докладов на научных конференциях. Все указанные статьи опубликованы в специализированных профессиональных научных изданиях,

1 статья опубликована в специализированном научном издании иностранного государства (Россия). 6 статей опубликованы в научных изданиях, включенных в международные наукометрические базы данных Scopus и Web of Science, и удовлетворяют требованиям Департамента аттестации кадров МОН Украины к публикациям, на которых основывается диссертация.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов и списка использованных литературных источников. В диссертации пронумерованы 144 страницы, из них основной текст составляет 129 страниц. Диссертация содержит 56 рисунков и 15 таблиц (из них 1 таблица занимает 1 отдельную страницу). Библиография включает 119 наименований.

РАЗДЕЛ 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В Программе «Енергетична стратегія України» дана характеристика современного состояния атомной энергетики в стране и обозначены основные направления развития на период до 2030 года [1]. Ядерная энергетика является отраслью, которая в годы независимости смогла продолжить поступательное развитие, достроить и ввести в эксплуатацию три энергоблока на атомных электростанциях (АЭС), запустить Ташлыкскую гидроаккумулирующую электростанцию, построить хранилище отработанного ядерного топлива, обеспечить промышленность и население экологически чистой электроэнергией. Выполнение Программы является возможным благодаря наличию собственных сырьевых запасов урана и циркония, а также стабильной работе атомных электростанций и потенциальным возможностям увеличения энергетических мощностей.

В решении поставленных задач заметная роль отводится получению высокочистых металлов и различных сплавов с соответствующими техническим требованиям механическими и физическими свойствами, проведению всесторонних исследований поведения ядерно-физических характеристик материалов конструкционных элементов при различных условиях.

Гафний относится к элементам IV В подгруппы Периодической системы Менделеева, так же как титан (Ti) и цирконий (Zr). Эти металлы имеют схожие физические и химические свойства, но их применение является принципиально различным из-за особенностей нейтронно-физических характеристик.

Титан – это легкий прочный металл (плотность 4,5 г/см). Сплавы на основе титана нашли применение в аэрокосмической технике, кораблестроении, химической промышленности.

Цирконий обладает чрезвычайно малым значением поперечного сечения

поглощения тепловых нейтронов 0,185 барн $(1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2)$, высокой коррозионной и радиационной стойкостью. Вследствие таких свойств, цирконий нашел применение в качестве основного материала для производства оболочек тепловыделяющих сборок реакторов, охлаждаемых водой под давлением, тяжеловодных и кипящих реакторов.

Гафний большое имеет очень значение поперечного сечения поглощения тепловых нейтронов – 105 барн. Металлический гафний характеризуется высокими значениями прочности и пластичности, обладает радиационной и коррозионной стойкостью в воде при повышенном давлении высокой температуре. Такие уникальные нейтронно-физические, И механические и химические характеристики позволяют использовать гафний в качестве конструкционного материала для изготовления органов систем управления и защиты ядерных реакторов, при производстве боксов для хранения радиоактивных материалов [2-7].

1.1. Производство гафния и области применения

После открытия циркония и титана (1789 и 1795 гг.) прошло много лет, прежде чем был обнаружен гафний. Только в 1922 году Д. Костер и Д. Хевеши смогли выделить новый элемент, проведя анализы образцов руды из Скандинавии. Они дали ему название «гафний» в честь города, в котором проводились исследования (Hafnia – латинское название Копенгагена) [8].

В 1925 году Антоном ван Аркелем и Яном де Буром был разработан йодидный метод получения металлов высокой чистоты. Метод базируется на способности металлов образовывать летучие соединения с йодом, которые затем подвергают термическому разложению на нагретой поверхности.

Немецкий химик В. Кролл в 1940 году запатентовал метод производства высокочистого титана [9]. Процесс получения металла подразделялся на несколько этапов, которые включали хлорирование руды, сублимацию и сепарацию получаемых хлоридов, восстановление магнием, дистилляцию.

В дальнейшем этот процесс был применен при получении циркония и гафния.

В 1950 году удалось выяснить, что Hf имеет высокие резонансные пики сечения захвата нейтронов (А. Радковский, Дж. Салливен и др.). Это стало еще одним доводом в пользу использования гафния в качестве поглощающего конструкционного материала.

В циркониевых рудах обычная концентрация гафния составляет примерно 2% (по массе). Разделение Zr и Hf на этапах обработки руды является затруднительным, так как эти элементы имеют сходные химические свойства [10, 11]. Чтобы получить цирконий с малым сечением захвата тепловых нейтронов, необходимо понизить содержание гафния в цирконии до 0,01 мас. %.

С целью получения больших количеств гафния вскоре начали применять процесс жидкостной экстракции, позволявший в основном потоке получать цирконий с пониженным содержанием гафния, а в побочном выделять гафний с сопутствующими примесями. По разработанной технологии, цирконовая руда обрабатывалась методом хлорирования в присутствии углерода (С) по реакции:

 ZrO_2 (+ SiO₂+ HfO₂) + 2C + 2Cl₂ \rightarrow ZrCl₄ (+ SiCl₄+ HfCl₄) + 2CO.

Сепарация хлоридов циркония и гафния путем дистилляции является сложным в осуществлении процессом, поскольку температуры сублимации хлоридов очень близки (319 °C для HfCl₄ и 331 °C для ZrCl₄). Тетрахлорид гафния восстанавливается магнием (Mg) высокой чистоты в соответствии с сильно экзотермичной реакцией (процесс Кролла):

 $HfCl_4(ra3) + 2Mg(жидкий) \rightarrow Hf(твердый) + 2MgCl_2(жидкий).$

Из-за высокой химической активности продуктов реакции процесс восстановления должен проводиться в камере при отсутствии воздуха и паров воды с небольшим избыточным давлением аргона [3]. Получаемую смесь гафний-магний подвергают дистилляции в вакууме в течение нескольких часов при температуре 900...1000 °С. При прохождении процесса

из смеси удаляются магний и другие летучие примеси. В получаемом материале остаются поры, из-за чего он называется «губчатым». После разрезания на куски и дробления губку хранят в закрытых контейнерах в присутствии аргона, т.к. она является пирофорной.

В Украине на Государственном научно-производственном предприятии «Цирконий» была разработана и освоена фторидная кальциетермическая технология получения гафния [11]. Процесс гидрометаллургического передела гафния заключается в экстракционной дистилляции фторидов циркония и гафния с выделением в ходе прохождения реакции тетрафторида гафния (HfF₄). Восстановление HfF₄ кальцием можно описать уравнением:

 $HfF_4 + 2Ca \rightarrow Hf + 2CaF_2 + 533,9 кДж.$

Процесс сопровождается интенсивным выделением тепла, и для реализации кальциетермического восстановления необходимо провести дополнительные термические процедуры с шихтовыми материалами или понизить температуру плавления за счет введения лигатуры (железа, никеля, хрома, алюминия).

По сравнению с получаемыми по таким технологиям титаном и цирконием, чистота гафниевой губки является неудовлетворительной по содержанию некоторых примесей, прежде всего кислорода и азота. Поэтому требуется проводить дополнительные процессы очистки губки гафния, среди которых можно выделить такие:

1. Электролитическое рафинирование в ванне с расплавленными щелочными гидридами в атмосфере высокочистого аргона (процесс является эффективным при решении задачи удаления азота).

2. Процесс Ван Аркеля, являющийся разновидностью дистилляции в присутствии йода. При низких температурах (470...570 К) газообразный йод реагирует с загрязненным металлом, образуя летучий тетрайодид гафния HfI₄. На следующем этапе HfI₄ разлагается при высокой температуре (1570...1870 К) на нагреваемой электрическим током проволоке из гафния (либо из другого тугоплавкого металла). Процесс можно описать в виде:

$$Hf + 2I_2 \xrightarrow{500K} HfI_4$$
, $HfI_4 \xrightarrow{1670K} Hf + 2I_2$

Выделившийся после разложения газообразный йод попадает обратно в область низкой температуры, где взаимодействует с новой порцией металла. Циклы повторяются до наступления момента, когда в зоне низкой температуры остается лишь незначительное количество гафния и загрязнения. В ходе проведения такого процесса получают наиболее чистый продукт. Однако стоимость очистки достаточно высока из-за малой производительности процесса (скорость осаждения составляет ~ 75 г/час на линейный метр проволоки).

3. Электронно-лучевая плавка в вакууме с последующей обработкой получаемого слитка. При температуре плавления гафния (~ 2500 К) давление насыщенного пара металла все еще остается низким (менее 1 Па), тогда как большинство металлических примесей имеют высокое давление паров и могут быть удалены в процессе испарения.

Заключительной стадией производства является процесс вакуумнодугового переплава с расходуемым электродом, представляющим сборку из губчатого гафния, легирующих добавок, йодидного или электролитического гафния, слитков после электронно-лучевого переплава. Надо сказать, что в ходе проведения переплава не всегда удается обеспечить удовлетворительное постоянство химического состава и однородность слитка. Это объясняется сложностью поддержания устойчивой дуги во время плавки и может привести к появлению раковин и трещин в получаемой отливке.

Получаемый по перечисленным технологическим схемам металлический гафний является пригодным для дальнейшей механикотермической обработки с целью изготовления изделий.

Гафний выпускают в виде порошка, губки, прутков, проволоки, фольги и другой продукции. Значительную часть мирового производства (до 90%) используют в ядерной энергетике при производстве поглощающих элементов систем управления и защиты реакторов ВВЭР (Водо-Водяной Энергетический ядерный реактор), РБМК (Реактор Большой Мощности Канальный), реакторов на быстрых нейтронах [12-17].

Высокое сопротивление процессу коррозии позволяет использовать гафний без защитной оболочки при контакте с водой и паром в активной зоне ядерного реактора. Нf обладает высокими параметрами термической и радиационной стойкости при облучении, длительном намного превышающими характеристики традиционно используемого в этих целях карбида бора B₄C (за период 40 000 часов снижение эффективности гафния составляет 15%, а у В₄С превышает 50%) [18]. На сегодняшний день считается предпочтительным использовать комбинированные поглощающие элементы или изделия, изготовленные из чистого гафния. Так, в реакторе ВВЭР-1000 Ровенской АЭС поставлены в эксплуатацию комбинированные сборки с модернизированными поглощающими элементами, нижняя часть которых выполнена в виде трубы из металлического гафния, а средняя часть оболочку, представляет защитную заполненную виброуплотненным порошком карбида бора [19].

Гафний используется в стержнях регулирования реакторов PWR (Pressurized Water Reactor) и BWR (Boiling Water Reactor) в Японии и Франции. Имеются предпосылки говорить о создании регулирующих устройств с применением гафния в качестве конструкционного материала, работающих в активной зоне в течение всего регламентного срока службы атомного реактора (более 30 лет) [20-23].

Высокочистый гафний используется в электро- и радиотехнической промышленности (электронная керамика, изготовление нитей накаливания электроламп, электродов выпрямителей, катодов, газоразрядных трубок высокого давления, рентгеновских и телевизионных трубок, резисторов и т.д.). Как легирующий элемент металл добавляют в сплавы на основе циркония (сплав циркония с 8...20 мас. % гафния по внешнему виду и изнашиваемости не уступает серебру), титана, ниобия, тантала, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена, рения [4, 6, 7].

1.2. Физические и химические свойства гафния

Применение гафния в реакторостроении, электронике, радиотехнике связано с изучением физических, химических и механичеких свойств металла, а также с определением влияния примесного состава на его характеристики.

Гафний – это тяжелый серебристо-белый блестящий металл с высокой температурой плавления 2500 К, атомный номер 72, атомная масса 178,49. Электронная конфигурация свободных атомов $5d^26s^2$. В зависимости от числа внешних электронов в *d*- и *s*- оболочках гафний характеризуется переменной валентностью (может изменяться от 2 до 4).

В нормальных условиях (при комнатной температуре) кристаллическая структура гафния имеет вид гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки (низкотемпературная α-фаза, удельная плотность 13,31 г/см³). В процессе нагревания при температуре 2033 К гафний испытывает полиморфное превращение, в результате которого происходит перестройка низкотемпературной α-структуры в высокотемпературную β-модификацию – объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку (удельная плотность 12,55 г/см³). Такого рода полиморфизм является характерным и для родственных металлов IV В подгруппы – титана и циркония.

Гафний имеет низкую работу выхода электрона (3,53 эВ). Это свойство используется для улучшения характеристик сплавов на основе ниобия, тантала, вольфрама и рения с добавками гафния.

Основные физико-механические свойства металлов IV В подгруппы представлены в таблице 1.1 [3, 24].

По химическим свойствам гафний также имеет большое сходство с цирконием и титаном. Характерная степень окисления для гафния + 4.

Компактный Hf практически не взаимодействует с водой при давлении до 25 МПа и температуре до 400 °C, с парами воды начинает реагировать при температуре около 300 °C. Коррозионная стойкость гафния в воде практически не изменяется под действием нейтронного облучения.

Vonorman	Значение для различных элементов			
характеристика	Титан	Цирконий	Гафний	
Атомный номер	22	40	72	
Распространенность, г/т	4400	220	4,5	
Атомная масса, а.е.м.	47,88	91,22	178,49	
Плотность при 300 К, г/см ³	4,54	6,506	13,31	
Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, барн	6,1	0,185	105	
Число природных изотопов	5	5	6	
Структура при 300 К (α-фаза)	ГПУ	ГПУ	ГПУ	
Параметры решетки в α-фазе, Á	a = 2,951 c = 4,697 c/a = 1,591	a = 3,231 c = 5,148 c/a = 1,593	a = 3,196 c = 5,051 c/a = 1,580	
Температура полиморфного превращения, К	~ 1155	~ 1138	~ 2033	
Структура при температуре выше полиморфного превращения (β-фаза)	ОЦК	ОЦК	ОЦК	
Плотность в β-фазе, г/см ³	4,32	6,445	12,548	
Температура плавления, К	~ 1933	~ 2120	~ 2500	
Теплопроводность при 300 К, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	21,9	22,7	23,0	
Электросопротивление при 300 К, ×10 ⁻⁸ , Ом·м	48	44	35	
Модуль Юнга при 300 К, ГПа	108	98	140	
Модуль сдвига при 300 К, ГПа	40,6	36,5	54,2	
Коэффициент Пуассона при 300 К	0,33	0,35	0,29	
Предел прочности σ _в при 300 К, МПа	3001400	250550	400700	
Предел текучести $\sigma_{0,2}$ при 300 К, МПа	2001300	100400	220650	
Относительное удлинение б при 300 К (%)	530	1535	825	

Основные физико-механические свойства металлов IV В подгруппы

Гафний не вступает в реакции со щелочами, до $100 \,^{\circ}$ С не взаимодействует с соляной HCl и серной H₂SO₄ кислотами. Нf реагирует с фтороводородной HF и азотной HNO₃ кислотами и их смесями [25, 26].

Гафний устойчив на воздухе, нормальных В условиях не взаимодействует с кислородом. При 500...600 °С начинает окисляться и покрываться слоем оксида (в зависимости от толщины оксидной пленки цвет может меняться от серого до черного оттенка), с ростом температуры скорость окисления увеличивается, особенно резко при температурах выше 900...1000 °C. При окислении последовательно возникает несколько нестехиометрических оксидов, высшим из которых является HfO₂.

При комнатной температуре гафний не взаимодействует с азотом и водородом. С азотом при температурах 700...800 °C образует нитрид HfN, с углеродом при 1800...2000 °C – карбид HfC.

При 350...400 °С гафний поглощает водород с образованием гидрида HfH₂, выше 400 °С водород десорбируется [27].

1.3. Основные закономерности очистки веществ в вакууме

Чистые вещества можно рассматривать как разбавленные твердые растворы с небольшим содержанием металлических и газовых примесей. При проведении процессов рафинирования примеси удаляются в соответствии с различиями физико-химических свойств очищаемого металла и примесных атомов. Основными факторами, влияющими на рафинирование металла в вакууме, являются температура, давление, состав остаточной атмосферы в рабочей камере.

Согласно термодинамической концепции, состояние вещества можно описать такими величинами, как температура T, давление p, объем V, энтропия S, а также термодинамическими функциями этих параметров – внутренней энергией U, энтальпией H, энергией Гельмгольца F, свободной энергией Гиббса G [28]. Зависимости между термодинамическими функциями для открытых систем с k компонентами (в этом случае массы составляющих веществ $m_1, m_2, ..., m_k$, а, следовательно, и количества молей $n_1, n_2, ..., n_k$ могут изменяться) можно выразить в виде системы уравнений:

$$\begin{cases}
dU = TdS - pdV + \sum_{i}^{k} \mu_{i}dn_{i} \\
dH = TdS + Vdp + \sum_{i}^{k} \mu_{i}dn_{i} \\
dF = -SdT - pdV + \sum_{i}^{k} \mu_{i}dn_{i} \\
dG = -SdT + Vdp + \sum_{i}^{k} \mu_{i}dn_{i} ,
\end{cases}$$
(1.1)

где μ_i – химический потенциал *i*-го компонента, а n_i – число молей.

Химический потенциал μ_i можно выразить в виде:

$$\mu_{i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{i}}\right)_{S,V,n_{j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{i}}\right)_{T,V,n_{j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{i}}\right)_{S,p,n_{j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}}\right)_{T,p,n_{j}}, \quad (1.2)$$

где n_j означает постоянство всех n, за исключением n_i .

При рассматривании бесконечно разбавленных растворов растворенное вещество ведет себя подобно тому, как если бы оно находилось в газообразном состоянии (теория Я. Вант-Гоффа), и в этом случае становятся применимы законы для идеальных газов. При постоянстве температуры из уравнения для энергии Гиббса G(1.1) следует:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j}$$
(1.3)

После интегрирования (1.3) и выполнения замены *V* на выражение:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

(согласно уравнению состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева), получается уравнение:

$$G = G_0 + nRT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad , \tag{1.4}$$

которое выражает изменение энергии Гиббса при переходе системы к давлению *р атм* от давления p_0 ($p_0 = 1$ *атм* = 1,013·10⁵ Па).

Дифференцирование (1.4) по количеству вещества *n_i* приводит к уравнению для химического потенциала одного моля *i*-го компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,n_j} = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad .$$
(1.5)

Здесь под знаком логарифма, на самом деле, находится безразмерная величина p_i/p_0 ($p_0 = 1 \text{ amm}$), а μ_i^0 – это стандартный химический потенциал *i*-го компонента, не зависящий от парциального давления газа, но зависящий от температуры.

Если рассматривать случай, когда реакция происходит при постоянных значениях давления и температуры, то для любой системы в условиях применимости законов идеальных газов будет справедливым отношение:

$$G = \sum \mu_i n_i \tag{1.6}$$

Подстановка (1.5) в (1.6) приводит к выражению:

$$G = \sum \mu_i^0 n_i + RT \sum n_i \ln p_i \quad . \tag{1.7}$$

Для разбавленных растворов (согласно Вант-Гоффу) можно записать:

$$p_i = c_i RT, \tag{1.8}$$

где $c_i = n_i / V$ - концентрация *i*-го компонента, *моль/м³*, *R* - универсальная газовая постоянная.

После подстановки (1.8) в (1.5) получается выражение для химического потенциала газа μ_i , в котором вместо давления p_i в качестве основной независимой переменной используется мольнообъемная концентрация c_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$
 (1.9)

Процессы кристаллизации и кипения растворов также можно рассматривать с использованием термодинамических уравнений. Затвердевание *i*-го компонента раствора наступает, когда химические потенциалы в жидкой и твердой фазах становятся одинаковыми:

$$\mu_i(me.) = \mu_i(\varkappa u \partial.) = \mu_i^* + RT \ln c_i$$
, (1.10)

где $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT ln p_i^*$ – химический потенциал чистого *i*-го компонента в жидком виде, p_i^* – давление насыщенного пара над *i*-м компонентом в чистом виде, c_i – молярная доля *i*-го компонента.

Для идеальных растворов в случае двухкомпонентных систем (растворитель и примесь) связь между понижением температуры кристаллизации и химическим составом можно выразить уравнением Шредера - Ле Шателье (1.11) (выражение получается при преобразовании формулы (1.10) [29]). Оно связывает молярную долю c_i примеси при температуре T (в К) с теплотой плавления ΔH_m и температурой плавления T_m :

$$\ln c_i = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) . \tag{1.11}$$

Причем ΔH_m полагается постоянное значение в интервале между *T* и T_m .

В случае равновесия между жидкой и газообразной фазой важным положением для понимания процессов рафинирования является закон Рауля. Согласно закону, парциальное давление p_i насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле n_i в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара p_i^0 над чистым компонентом, т.е. $p_i = p_i^0 n_i$.

При постоянной температуре концентрация растворенного вещества пропорциональна его парциальному давлению над раствором (закон Генри): $c_i = k_i p_i$, где k_i – коэффициент Генри.

Важным следствием закона Генри при рафинировании металлов от газовых примесей в вакууме является закон Сивертса:

$$c_i = const \sqrt{p_i} \quad , \tag{1.12}$$

т.е. растворимость двухатомного газа в металлах *C_i* прямо пропорциональна квадратному корню из парциального давления газа *p_i* над жидкостью.

В разбавленных растворах растворитель и растворенное вещество подчиняются соответственно законам Рауля и Генри, а в идеальных растворах все компоненты при любых концентрациях можно рассматривать с применением закона Рауля. Для описания поведения реальных растворов вводится параметр, называемый активностью и представляющий отношение давления насыщенного пара компонента над расплавом с примесью и над чистым веществом: $a_i = p_i / p_i^0$. Для идеальных растворов активность равна молярной доле компонента n_i . Если сплав не подчиняется закону Рауля, то связь активности с концентрацией может быть выражена как $a_i = \gamma_i n_i$, где γ_i – коэффициент активности.

В вакуумных установках давление остаточного газа можно понизить на несколько порядков, что ведет к значительному уменьшению свободной энергии. Поэтому большинство физических процессов, очень медленно проходящих при атмосферном давлении, в вакууме происходят значительно быстрее (так, при рафинировании металлов методами электронно-лучевого переплава, зонной перекристаллизации, дистилляции значительно ускоряются процессы испарения и дегазации).

Следует отметить, что растворимость примесей внедрения в химически активных металлах очень высока и их концентрация значительно превышает содержание большинства металлических примесей. Удаление газообразующих примесей из металлов представляет особые трудности, поэтому достигнутый уровень чистоты во многих случаях определяется концентрацией примесей внедрения.

Рафинирование металлов в вакууме от примесей за счет испарения возможно по следующим схемам:

 $(B)_{T_{B}, \mathcal{K}} \rightarrow [B]_{\Gamma_{a3}};$

2) испарение примеси (B) в соединении с основным металлом (A) – $mA + nB \rightarrow [A_m B_n]_{\Gamma_{a3}};$

3) испарение примеси (B) в соединении с другими примесями (C) или со специальными добавками (C) – $mC + nB \rightarrow [C_m B_n]_{\Gamma_{a3}}$.

В соответствии с первой схемой рафинирование происходит при испарении металлических примесей, а также при обратимых реакциях взаимодействия металлов с газами, по второй – путем испарения летучих окислов и других возможных соединений, по третьей – путем раскисления, обезуглероживания и других процессов.

¹⁾ испарение примеси (В) в атомарном или молекулярном состояниях –

1.4. Физические методы рафинирования металлов

Атомная энергетика, радиоэлектроника, полупроводниковая и космическая техника – развитие этих отраслей непосредственно связано с использованием чистых и сверхчистых металлов, как в элементарном виде, так и в качестве основы при производстве сплавов с необходимыми свойствами. Одним из основных направлений развития современной металлургии является разработка и внедрение в производство технологий, позволяющих повысить чистоту металлов. Вопросам теории и практики глубокой очистки веществ посвящен ряд монографий [30-34].

Существующие в настоящее время методы глубокой очистки веществ можно разделить на две группы – химические и физико-химические методы. Химические методы разделения смесей веществ основаны на различиях в константах равновесия или в константах скоростей реакций с участием основного вещества и примесей. Физико-химические методы базируются на различиях физико-химических свойств основы и примесей. К ним относятся перекристаллизация). кристаллизационные (плавка, отжиг, зонная дистилляционные и электрохимические методы, термодиффузия, ионный обмен. В технологии получения чистых металлов физические методы используются на заключительных стадиях очистки, в особенности при выполнении задачи получения сверхчистых металлов с совершенной кристаллической структурой [35-37].

Большое распространение, как метод рафинирования металлов, получил электронно-лучевой переплав (ЭЛП), имеющий ряд преимуществ [38, 39]. При ЭЛП параметрами процесса можно управлять и изменять в широких пределах, что позволяет выдерживать металл в жидком состоянии в течение длительного времени и до определенной степени перегревать расплав (с учетом упругости паров металла и скорости его испарения). Это позволяет более эффективно проводить очистку от примесей. Следует отметить отсутствие особых требований к шихте (нет необходимости формировать заготовки), хорошую гомогенность слитка, плавную регулировку режима При ЭЛП имеется возможность рафинирования плавки. металла от легколетучих металлических примесей, конечная концентрация которых определяется кинетическими условиями процесса. Пары летучих примесей и химических соединений, образующихся над расплавленным металлом, откачиваются вакуумной системой или конденсируются на экранах и охлаждаемых стенках рабочей камеры. Давление паров примесных элементов повышается с увеличением температуры, а значит, будет возрастать скорость их испарения.

Метод зонной перекристаллизации (ЗП), называемый иначе как метод зонной плавки, является одним из наиболее эффективных способов рафинирования металлов и получения их в монокристаллическом виде. Интерес к получению высокочистых металлов определяется необходимостью **установления** истинных физико-механических свойств материалов И проведения исследований влияния собственных, примесных и других дефектов на структурно-чувствительные свойства. По мере повышения чистоты веществ не только изменяются уже известные свойства, но и начинают проявляться новые. Так, достижения техники очистки привели к возрождению интереса в использовании таких металлов, как вольфрам, молибден, ванадий, цирконий, бериллий и другие. Одно из проявившихся свойств некоторых чистых металлов с ОЦК и ГПУ решетками – это высокая пластичность, позволяющая производить необходимые изделия.

Метод зонной перекристаллизации основан практическом на использовании явления различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазе основного компонента. Перед началом кристаллизации расплавляется не весь материал, а только отдельная начальная часть. По мере продвижения жидкой зоны вдоль слитка, впереди зоны происходит расплавление, позади нее – кристаллизация. Способность а зоны перераспределять примеси характеризуется, в основном, процессами, происходящими на затвердевающей поверхности. Если примесь понижает

концентрация температуру плавления растворителя, то ee В кристаллизующейся части будет меньше, чем в жидкой. Примесь будет оттесняться затвердевающим веществом и собираться в жидкой зоне. Если повышает температуру плавления растворителя, же примесь то ee концентрация в затвердевшей части будет больше, и в этом случае жидкость будет обедняться примесью. Таким образом, при перемещении жидкой зоны одни примеси оттесняются фронтом кристаллизации, а другие поглощаются.

Методы зонной перекристаллизации очень разнообразны. Они подразделяются на однопроходные и многопроходные, на контейнерные и бесконтейнерные, на однозонные и многозонные (когда одновременно по загрузке продвигается несколько зон). Форма контейнера (тигля) и способ загрузки, аппаратная часть нагревательной системы и перемещения расплавленных зон, вид атмосферы, скорость продвижения зоны вдоль слитка – эти и другие факторы отличают многообразие вариантов зонной перекристаллизации.

Основной задачей метода зонной плавки является рафинирование от примесей, что на начальном этапе было использовано для получения чистых металлов и полупроводниковых соединений. Впоследствии были развиты такие приложения метода, как выращивание монокристаллов, зонное выравнивание для равномерного распределения легирующих элементов, создание *p-n*–переходов [40, 41].

Первые применения процесса зонной плавки были выполнены в 1920-е годы с целью получения однородных монокристаллов висмута [42] и для очистки железа [43]. В 1952 году В. Пфанн применил зонное рафинирование для получения образцов германия высокой чистоты с целью использования в полупроводниковых триодах [44]. Дальнейшие исследования подтвердили перспективность новой методики, и в настоящее время зонная плавка широко используется для рафинирования почти всех металлов, полупроводниковых материалов, большого числа неорганических и органических соединений.

Теоретические основы метода зонной перекристаллизации были

разработаны Пфанном [45], и в последующие годы достаточно подробно были изложены в ряде монографий [40, 41, 46-48].

Существуют три важнейших метода направленной кристаллизации, которые отличаются от обычного фракционирования при кристаллизации и обладают большей эффективностью: 1) нормальная значительно направленная кристаллизация, 2) вытягивание кристаллов из расплава и 3) зонная перекристаллизация. Преимущества методов обеспечили их широкое применение для очистки металлов и полупроводников, а также предоставили возможность получать совершенные по структуре монокристаллы этих материалов для нужд современной электроники и проведения различных исследований.

Но даже самый совершенный монокристалл металла представляет собой сложную физико-химическую систему, содержащую различные примесные элементы, кристаллические дефекты, изотопы. Производство высокочистых металлов включает в себя и задачу получения образцов с минимальными нарушениями кристаллической структуры [36]. В отличие от однофазных металлов (например, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам), большие монокристаллические образцы которых можно вырастить с использованием затравки, кристаллизационными методами получить монокристаллы металлов, имеющих фазовый переход ниже температуры плавления, является затруднительным. В гафнии полиморфное превращение совершается при температуре 2033 К. При этом структура кристалла изменяется, происходит образование новых зерен и их разориентация.

Для получения крупных (до нескольких сантиметров длиной) монокристаллических образцов полиморфных металлов в мировой практике использовались несколько методик.

Способ выращивания больших монокристаллических зерен циркония путем многократного α-β термоциклирования рассматривался в работе [49]. После проведения этапов нагревания и охлаждения между 840 и 1200 °C были получены большие кристаллы длиной до 37 мм. Было замечено, что

кристаллов α-фазе термоциклирования рост В после связан с кристаллографических преимущественным ростом В отдельных направлениях. В ходе окончательной термообработки при 840 °C размер зерен α-фазы не увеличивался, но улучшалось совершенство кристаллов при увеличении времени отжига.

Монокристаллы титана и гадолиния выращивали при пропускании постоянного электрического тока большой плотности через образцы при температурах выше или ниже фазового превращения. Влияние электропереноса заключалось в сдвиге примесей, расположенных в теле зерна и по границам. Это способствовало рафинированию материалов и росту размера зерен [50, 51].

1.5. Исследования свойств гафниевых материалов

Глубокая очистка металлов требует применения комплексного подхода, включая химическое рафинирование на начальной стадии и физические методы очистки в дальнейшем. В отличие от опубликованных работ по получению чистого циркония, вопросам рафинирования гафния и исследованию его свойств было посвящено значительно меньшее число работ [3, 24, 52-62].

Получение чистых образцов гафния при проведении многократного йодидного рафинирования осуществляли В стеклянных колбах, вакуумированных до остаточного давления 1.10⁻³ Па [52]. Исходным материалом являлся электролитический гафний с общей суммой примесей 0,38 мас. %. Отмечалось, что очистка от Ті, Zr, W и Мо не происходила. Значение относительного электросопротивления (определялось как отношение электросопротивления образца при комнатной температуре (300 К) к электросопротивлению при температуре кипения гелия (4,2 К)) для лучших образцов с суммарным содержанием циркония и гафния 99,94 мас. % составляло $R_{oct} = R(300 \text{ K}) / R(4,2 \text{ K}) = 33.$

Исследования по рафинированию циркония и гафния методом зонной плавки были проведены в работе [54]. В качестве исходного материала использовался йодидный гафний (с составом в мас. %: Fe – 0,06; Si – 0,04; Mo – 0,008; Zr – 0,1; O – 0,02; C – 0,16). Чистота материала возрастала после увеличения числа проходов зонной плавки, примеси внедрения и цирконий практически не удалялись из слитка.

Очистка гафния в α- и β-фазах от примесей внедрения методом образец электропереноса (при пропускании через постоянного электрического тока) изучалась в работе [55]. Проволочные образцы диаметром 2,5 мм и длиной 12...16 мм рафинировали в атмосфере гелия при давлении 1 Па. В процессе проведения эксперимента (при плотности тока $i = 2400 \text{ A/cm}^2$, времени 120 часов, температуре 2000 °C) были определены скорости электропереноса ионов для углерода, азота и кислорода в α-Hf и β-Hf в диапазоне температур от 1650 до 2130 °C. Как и в случае экспериментов с цирконием, электроперенос позволил повысить чистоту гафниевого образца по кислороду и азоту, но оказался малоэффективным для очистки от углерода. Расхождение в расчетных и экспериментальных данных по концентрации кислорода в образце авторы объясняли поглощением гафнием остаточных газов из атмосферы гелия. Лучшие рафинированные образцы имели R_{ост} = 15.

Механические свойства, структура и текстура образцов гафния в значительной степени зависят от содержания примесей, вида и условий термомеханической обработки [3]. Гафний с низким содержанием примесей внедрения может быть подвергнут горячей обработке с применением тех технологических процессов, которые используются при операциях с цирконием и титаном. Полиморфное превращение для гафния имеет место при более высокой температуре, чем у других металлов IV В подгруппы. Поэтому, все операции горячей обработки гафния происходят в однофазной низкотемпературной области. В отожженном состоянии гафний высокой чистоты является достаточно мягким материалом (твердость HB = 1300 МПа

при содержании кислорода 0,04 ат. %), легко поддается холодной и горячей обработке (применяются механические обрабатывающие операции, ковка, штамповка, прокатка, сварка и др.). Увеличение содержания кислорода заметно повышает твердость и предел прочности.

Механические свойства кальциетермического гафния марки КТГ (в литом и деформированном состоянии) исследовались в работе [56]. Было установлено, что кальциетермический гафний характеризуется высокими значениями твердости и содержания кислорода (концентрация кислорода на уровне 0,04...0,05 мас. %, твердость HB = 1900...2200 МПа).

В работе [57] сообщалось о технологии изготовления прутков из гафния, которая позволяет в дальнейшем выпускать регулирующие стержни. В качестве исходной заготовки использовали слиток кальциетермического гафния. Результаты испытаний механических свойств образцов, вырезанных из слитка и горячепрессованных прутков, свидетельствуют о достаточном уровне технологической пластичности металла (наибольшие значения наблюдались в интервале температур 950...1150 °C).

Температурные зависимости механических свойств йодидного гафния и его сплава с молибденом (Hf-0,3 мас. % Mo) исследовались в области температур 20...1000 °C [58]. Сплав получали методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Исследования показали, что прочностные характеристики гафния и сплава Hf-0,3 мас. % Мо снижались с повышением температуры от 20 до 600 °C: предел прочности $\sigma_{\rm B}$ для гафния монотонно понижался с 275 до 115 МПа (для сплава – с 410 до 170 МПа), условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ снижался с 95 до 48 МПа (для сплава – со 120 до 90 МПа) (рис. 1.1).

Диссипативные и механические свойства кальциетермического гафния марки ГФЭ-1 исследовались в деформированном состоянии и после отжигов при различных температурах [59]. При проведении анализа образцов, деформированных прокаткой при 1273 К на 80 % и отожженных при 1123 К, было замечено, что с увеличением температуры испытаний при монотонном снижении характеристик прочности происходило немонотонное изменение

пластичности (рис. 1.2). Такое поведение свойств объяснялось сменой механизмов, контролирующих пластическую деформацию.



Рис. 1.1. Температурные зависимости предела прочности $\sigma_{\rm B}(a)$, условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ (б) и относительного удлинения δ (в) йодидного гафния (1) и сплава Hf-0,3 мас. % Мо (2) [58]



Рис. 1.2. Температурные зависимости предела прочности σ_в (1), условного предела текучести σ_{0,2} (2), относительного общего (3) и равномерного (4) удлинения кальциетермического гафния марки ГФЭ-1 [59]

1.6. Выводы

Приведен обзор литературных данных по физическим методам рафинирования тугоплавких металлов и исследованиям физикомеханических свойств получаемых образцов.

Из анализа литературных данных следует, что:

1. Свойства гафния значительно зависят от содержания металлических и газообразующих примесей.

2. Физические процессы и методы рафинирования, позволяющие получать высокочистые образцы гафния, изучены недостаточно.

3. Практически не изучались физические и механические свойства рафинированного гафния, накоплено мало сведений о зависимости характеристик металла от концентрации примесей.

4. Перспективным методом для получения в лабораторных условиях высокочистых образцов тугоплавких переходных металлов IV В подгруппы (титан, цирконий, гафний) является бестигельная зонная плавка с электронно-лучевым нагревом, проводимая в высоком вакууме.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. Метод бестигельной зонной плавки

При работе с большим числом металлов использовать преимущества метода зонной перекристаллизации возможно лишь при условии отсутствия контакта расплава с какими-либо материалами. Тугоплавкие металлы, такие как тантал, вольфрам, рений, цирконий, гафний и некоторые другие, не представляется возможным переплавить тигельными методами в виду отсутствия подходящих контейнерных материалов. В настоящее время методом бестигельной зонной плавки осуществляют очистку большинства материалов, температура плавления которых выше 1500 К [63].

При использовании метода вертикальной бестигельной зонной плавки стержень рафинируемого металла закрепляется сверху И снизу В специальных держателях. На заготовке вблизи одного из концов (верхнего либо нижнего) при использовании какого-либо нагревателя создается расплавленная зона. которая удерживается OT выливания силами В поверхностного натяжения. результате перемещения стержня (или нагревателя) зона передвигается по образцу, который постепенно расплавляется И вновь кристаллизуется. С целью предотвращения загрязнения расплава процесс проводится в глубоком вакууме ИЛИ В атмосфере инертного газа, a иногда и в специальной газовой среде. Расплав в нагреваемой зоне под действием сил тяжести и поверхностного натяжения приобретает определенную форму, зависящую от высоты зоны, диаметра стержня, плотности расплава, капиллярной постоянной материала, направления движения зоны.

При передвижении узкой расплавленной зоны вдоль цилиндрического

образца происходит перераспределение примеси по длине и объему стержня. Важной задачей является оценка степени достигаемой очистки и определение факторов, влияющих на распределение примесей по образцу.

распределения Неоднородность примесей по длине перекристаллизовавшегося слитка заложена в самом принципе разделения твердой фазой веществ между расплавом И при направленной кристаллизации [45]. Важной характеристикой при описании процесса является коэффициент распределения примеси k, представляющий отношение концентрации в твердой фазе C_S к концентрации в расплаве C_L :

$$k = C_S / C_L \,. \tag{2.1}$$

Численное значение параметра k зависит от ряда факторов: характера фазовой диаграммы, образуемой основным компонентом и примесью, условий затвердевания, скорости перемещения расплавленной зоны, интенсивности перемешивания и т.д. Если k < 1, то затвердевающий материал становится чище, а расплав насыщается примесью. Если k > 1, то затвердевающий материал загрязняется, а расплав очищается от примеси.

Разделение примеси при зонной перекристаллизации после одного прохода подчиняется закону:

$$C_{s} / C_{\theta} = 1 - (1 - k)e^{-\frac{kx}{l}}, \qquad (2.2)$$

где C_S – концентрация примеси в твердой фазе (в атомных единицах), C_0 – средняя начальная концентрация примеси, x – расстояние от начального положения фронта перекристаллизации образца, l – длина зоны.

На рис. 2.1 схематически показано, как изменяется концентрация примеси (с k < 1) по длине образца после одного прохода расплавленной зоны. Распределение примеси по длине становится неравномерным: некоторое уменьшение концентрации наблюдается в начальном отрезке, в средней части образца образуется зона установившейся концентрации

(содержание примеси на уровне средней начальной концентрации), некоторое увеличение содержания в конечной части (по длине участок сравним с длиной зоны *l*).



Рис. 2.1. Изменение концентрации примеси (с k < 1) после прохода зоны длиной l [45]

Эффективность рафинирования зависит от количества проходов, ширины и скорости перемещения зоны. При втором проходе начального участка жидкая зона начинает накапливать примесь, a В закристаллизовавшейся части несколько удлиняется область с пониженной концентрацией примеси. В концевой части образца появляется участок с повышенной концентрацией, имеющий длину на целую зону больше, чем за первый проход. Причем эффективность подобного накопления примеси последовательно убывает с каждым новым проходом зоны. Следовательно, дополнительные проходы делают начальный участок кривой распределения все глубже. конечный участок повышают И сокращают длину горизонтальной части кривой.

Различают понятия равновесного k_0 и эффективного k_e коэффициентов распределения. Равновесный коэффициент k_0 при решении большинства задач определяется из диаграмм состояния «основа-примесь». Угол диаграммы, в которой примесь понижает температуру плавления растворителя, схематично показан на рис. 2.2 (а).

Если раствор, содержащий примесь с концентрацией C_L , медленно охлаждать до температуры T, лежащей ниже линии ликвидуса, то он начнет
затвердевать. Образующийся кристалл растворителя будет содержать примесь в твердом растворе с концентрацией C_S , которая находится по точке пересечения температурной горизонтали с нижней кривой, называемой 2.2 (a), Для случая, линией солидуса. приведенного на рис. k_0 имеет величину меньше единицы, так как кривые ликвидуса и солидуса Диаграмма направлены ВНИЗ. состояния для примеси, повышающей температуру растворителя следовательно, имеющей плавления И, коэффициент распределения k_0 больше единицы, показана на рис. 2.2 (б).



Рис. 2.2. Углы диаграмм состояния систем для случаев, когда: а) примесь понижает температуру кристаллизации растворителя;

б) примесь повышает температуру кристаллизации [45]

При проведении зонной плавки необходимо, чтобы скорость кристаллизации была больше скорости диффузии примеси в твердой фазе основного материала, но и не превышала некоторого оптимального значения. 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. Эту область называют диффузионным слоем. Вне этой области перенос осуществляется в результате движения жидкости, а концентрация примеси в расплаве приближается к значению концентрации C_L .

На рис. 2.3 показано изменение концентрации примеси с $k_0 < 1$ на участке вблизи фронта кристаллизации: (а) в равновесном состоянии (при очень

малой скорости кристаллизации с хорошим перемешиванием расплава) и (б) при установившемся росте (с конечной скоростью). При некоторой установившейся скорости роста кристалла (рис. 2.3, б) концентрация примеси в твердой фазе C_S определяется концентрацией ее на границе фаз $C_L(0)$, а не концентрацией в объеме расплава C_L .



Рис. 2.3. Изменение концентрации примеси (с *k*₀<1) непосредственно перед фронтом кристаллизации [45]

Основной характеристикой описания процесса зонного разделения примесей (вследствие изложенного) является эффективный коэффициент распределения k_e , который связан с равновесным коэффициентом распределения k_0 и параметрами кристаллизационного процесса формулой Бартона-Прима-Слихтера [64]:

$$k_{e} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_{0}} - 1\right) \cdot e^{-\frac{v\delta}{d}}}, \qquad (2.3)$$

где v – скорость перемещения зоны, δ – толщина диффузионного слоя, $d - \kappa$ оэффициент диффузии примеси в расплаве.

Отношение $v\delta/d$ является безразмерной величиной и называется приведенной скоростью кристаллизации. Известной величиной в формуле (2.3) обычно является только скорость перемещения расплавленной зоны *v*. Значение коэффициента диффузии *d* для большинства примесей колеблется в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5} cm^2/c$. Толщина диффузионного

слоя δ перед фронтом кристаллизации может изменяться в зависимости от условий перемешивания расплава (конвективного или диффузионного). При умеренном перемешивании толщина диффузионного слоя равняется ~0,01 см, и в этом случае ориентировочно можно принять $\delta/d = 200 c/cm$. Также δ зависит от вязкости расплава: чем больше вязкость, тем толще диффузионный слой для примесей с $k_0 < 1$, на более широком участке осуществляется захват примесей, и, как следствие, выше становится концентрация примесей в кристаллизующейся части [45, 47].

Изменение толщины диффузионного слоя δ вследствие конвекции (естественной или вынужденной) и изменение скорости кристаллизации vвлияют на величину эффективного коэффициента распределения k_e . При увеличении v и δ значение k_e стремится к 1, и тогда перераспределение примеси между закристаллизовавшейся и жидкой фазами не происходит. Чем меньше значения v и δ , тем меньше k_e отличается от k_0 , тем более эффективной является очистка от примеси по длине образца. Изменяя величину параметра $v\delta/d$, можно изменять k_e в пределах от k_0 до 1. В некоторых практических приложениях толщина диффузионного слоя δ определяется экспериментально либо теоретически.

При зонной плавке тугоплавких металлов в глубоком вакууме, кроме рафинирования в результате разделения примесей при перекристаллизации, происходит также испарение примесей, имеющих высокое давление пара при температуре плавления основного материала. Упругость насыщенного пара большого количества металлов при температурах выше 2000 К достигает 10...10⁴ Па, что приводит к их интенсивному испарению (рис. 2.4) [63, 65].

Следует заметить, что сравнительно высокой является упругость пара и у некоторых тугоплавких металлов при их плавлении (достигает 1 Па и более при плавлении в высоком вакууме). Поэтому длительный процесс зонной плавки приводит к заметному испарению основного металла и, соответственно, к повышению концентрации примесных элементов с более низкой упругостью пара (например, в случае молибдена). Также требуется учитывать, что высокая химическая активность многих тугоплавких металлов приводит к взаимодействию металла основы с остаточными газами вакуумной среды (характерно для металлов подгруппы IV В).



Рис. 2.4. Зависимость давления пара различных веществ от температуры [65]

Согласно литературным данным [66, 67], если примесь испаряется интенсивно, то для достижения высокой степени очистки от легколетучих примесей выгоднее проводить зонную плавку с большой скоростью перемещения зоны. Если примесь является малоиспаряющейся, то нужно проводить плавки с некоторой невысокой скоростью перемещения зоны (т.н. оптимальной), при которой общее время очистки слитка может существенно уменьшиться, но будет соблюдаться условие непрерывности и стабильности процесса.

К нагревателям, используемым при бестигельной зонной плавке, предъявляются определенные требования. Должны быть соблюдены следующие условия:

1. Минимальная высота расплавляемой части стержня, которая зависит от удельной мощности, выделяемой в зоне нагрева. Таким образом, можно повысить стабильность процесса и создать предпосылки для увеличения производительности при плавлении стержней большого диаметра. 2. Нагрев до высокой температуры. Бестигельную зонную плавку обычно применяют при рафинировании материалов с температурой плавления выше 1500 К. Для материалов с невысокой температурой плавления более подходящими являются контейнерные методы перекристаллизации (методы Бриджмена, Чохральского, плавка в тиглях).

3. Минимальное загрязнение рафинируемого материала. Это требование определяется самой целью зонной плавки, а именно получение высокочистых веществ и монокристаллов.

4. Простота конструкции нагревателя, надежность аппаратурных элементов и схемы питания.

Используется несколько методов нагрева зоны, каждый со своими преимуществами и недостатками: а) индукционный (для выращивания монокристаллов проводников и полупроводников); б) электронно-лучевой (применяемый при рафинировании тугоплавких металлов); в) разогрев от резистивного нагревателя; г) оптические высокотемпературные печи (выращивание особо чистых кристаллов диэлектриков); д) газоразрядный; е) дуговой; ж) газопламенный; з) лазерный [68-71].

Зонная плавка с электронно-лучевым нагревом имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами: возможность создания узкой области фокусирования нагрева путем пучка электронов, высокая удельная концентрация мощности, удобство конструкции источников питания и оборудования установки. Стабильность электронного потока в значительной степени зависит от давления и сорта газа, заполняющего рабочий объем. Если средняя длина пробега электронов меньше расстояния, которое они должны пролететь до образца, то электроны на своем пути сталкиваются с молекулами остаточного газа. Это приводит к потере электронами части энергии, рассеянию пучка, ионизации газа и даже может вызвать пробои внутри камеры установки. Поэтому при проведении зонной плавки с электронным нагревом остаточное давление в камере установки должно быть более 0,01 Па. Таким образом, основным требованием не является

обязательное наличие вакуума при плавке. Этим методом невозможно проводить зонную очистку веществ, которые обладают высокой упругостью пара в расплавленном состоянии.

2.2. Описание экспериментальной установки

Для получения рафинированных образцов гафния был выбран метод вертикальной бестигельной зонной плавки круглых стержней в глубоком вакууме с электронно-лучевым нагревом. Процесс рафинирования проводился на установке для зонной плавки (рис. 2.5, 2.6) при температуре плавления гафния 2500 К [72].



Рис. 2.5. Общий вид установки для бестигельной зонной плавки гафния

Откачка рабочей камеры производилась форвакуумным И диффузионным насосами с ловушками масляных паров, охлаждаемыми жидким азотом, что позволяло достичь исходного вакуума ~ 1.10⁻⁴ Па, практически свободного от углеводородных загрязнений. Давление в рабочей камере во время рабочего процесса поддерживалось на уровне не выше 4.10⁻⁴ Па. Образец жестко закреплялся верхним концом к штоку, а нижним – через компенсатор к токовводу. При проведении процесса зонной перекристаллизации образец был неподвижен и имел нулевой потенциал. Пружинный компенсатор нивелировал механические напряжения, возникавшие при изменении длины образца в процессе нагревания.

Электронно-лучевая пушка с кольцевым танталовым катодом имела возможность перемещения вдоль образца с контролируемой скоростью в диапазоне от 1 до 16 *мм* в минуту (рис. 2.7).



Рис. 2.6. Схема установки: 1 – камера; 2 – зажимы; 3 – образец; 4 – электронно-лучевая пушка с кольцевым катодом; 5, 6 - двигатель и механизм перемещения пушки; 7, 9 – ловушки паров масла; 8, 11 – вакуумные клапаны; 10 – диффузионный насос; 12 – форвакуумный насос



Рис. 2.7. Общий вид и схема электронно-лучевой пушки с кольцевым катодом для зонной бестигельной плавки металлов: 1 – образец; 2 – кольцевой катод; 3 – элемент конструкции пушки; 4 – пучок электронов; 5 – жидкая зона; 6 – фокусирующий экран в виде «корзинки»

Разность потенциалов между катодом и образцом равнялась 10 кВ. Небольшая ширина нагрева (≈ 8 мм) достигалась при использовании отклоняющего экрана в форме «корзинки». Такая конструкция экрана позволяла искривлять траекторию электронного пучка, что способствовало обеспечению стабильности и непрерывности процесса зонной плавки.

2.3. Материалы для проведения исследований

Для получения рафинированных образцов использовался исходный йодидный гафний промышленного производства марки ГФИ с суммарным содержанием гафния и циркония на уровне 99,7 мас. %. Результаты анализа содержания примесных элементов в исходных заготовках йодидного гафния, выполненные химическими и масс-спектрометрическими методами, а также требования, предъявляемые к чистоте промышленного йодидного гафния марки ГФИ [19], представлены в таблице 2.1. Основными примесями, влияющими на поведение физико-механических свойств гафния, являются газообразующие элементы (кислород, азот, углерод, водород) и тугоплавкие металлы (цирконий, молибден, ниобий и другие).

2.4. Контроль чистоты

Результаты содержания металлических примесей в гафнии были получены методом лазерной масс-спектрометрии. Анализ проводился с использованием энергомассанализатора ЭМАЛ-2, состоящего из лазерного масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой по Маттауху-Герцогу МС 3101 и регистрирующего микрофотометра ИФО-451. Погрешность результатов анализа характеризовалась величиной относительного 0,15...0,30. Предельная стандартного отклонения чувствительность металлическим примесям метода анализа ПО составила ~ $10^{-5} \dots 10^{-6}$ ат. %.

45

Результаты элементного анализа исходного йодидного гафния

	Содержан	Содержание, мас. %				
Элемент	Исходный йодидный гафний марки ГФИ	Йодидный гафний (требования)				
Гафний	99,399,5	не менее 98,8				
Цирконий	0,230,3	не более 1,0				
Азот	0,004	0,005				
Алюминий	0,004	0,005				
Вольфрам	0,0002	0,01				
Железо	0,007	0,04				
Кальций	0,01	0,01				
Кислород	0,03	0,05				
Кремний	0,004	0,005				
Магний	0,004	0,004				
Марганец	0,0003	0,0005				
Медь	0,002	0,005				
Молибден	0,07	0,1				
Никель	0,01	0,05				
Ниобий	0,006	0,01				
Титан	0,003	0,005				
Углерод	0,04	0,01				
Хром	0,003	0,003				

и требования, предъявляемые к чистоте материала

Использование газоанализатора LECO TC-600 позволило определить содержание азота и кислорода в образцах с точностью до 5·10⁻⁸ ат. %. Прибор калибровался сертифицированными образцами фирмы LECO.

Для оценки чистоты образцов использовалось нахождение значения

Roct электросопротивления относительного как отношение электросопротивления образца при комнатной температуре (300 К) к (4,2 K) электросопротивлению при температуре кипения гелия $(R_{oct} = R(300)/R(4,2))$ [73]. Электросопротивление образцов В интервале по стандартной температур 4,2...300 К измерялось четырехзондовой методике. Ошибка значения R_{ост} не превышала 4 %.

2.5. Металлография

Заготовки для бестигельной зонной плавки вырезались из прутка йодидного гафния (диаметром 20 мм) методом электроэрозионной резки (глубина поврежденного слоя составляла 100...150 мкм). Поверхность после резки обрабатывалась шлифовкой.

Структура образцов гафниевых материалов на всех этапах работы исследовалась на металлографическом оборудовании. Поверхность для анализа подготавливалась механической полировкой. Окончательная доводка шлифов проводилась с применением алмазной пасты. Для выявления микроструктуры образцов применялись травители, представляющие смеси хлорной HCl, азотной HNO₃, плавиковой HF, серной H₂SO₄ кислот и дистиллированной воды H₂O (состав для выявления зерен – 10 HCl + 10 HNO₃ + 5 HF + 10 H₂O, для выявления структуры – 8 HNO₃ + $8 H_2SO_4 + 16 HF + 8 H_2O$).

Визуальный просмотр шлифов и фотографирование зеренной структуры проводился с помощью микроскопа ММР-4.

На дифрактометре ДРОН-1,0 методом рассеяния рентгеновского излучения исследовалась атомная структура гафния.

2.6. Методики исследования свойств

Микротвердость измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузках 0,05 и 0,1 кГс. Индентором служила алмазная пирамидка с

углом при вершине 136°. Значение длин диагоналей и чисел микротвердости усреднялось по десяти измерениям, погрешность при измерении микротвердости не превышала 5 %.

Газовыделение исследовалось с использованием масс-спектрометра МХ 7304А, предназначенного для качественного анализа газовой среды в высоковакуумных системах. Диапазон массовых чисел составлял 1...200.

Изучение механических свойств образцов гафния проводилось методом испытания на растяжение на установке «Instron-5581» при температуре 20 °C и на установке 1246Р-2/2300 в интервале температур 20...800 °C в высоком вакууме. Характеристики механических свойств определялись по диаграммам растяжения и рассчитывались по стандартной методике.

Исследования теплопроводности образцов в интервале температур 4,2...300 К выполнялись методом одноосного стационарного теплового потока. Датчиками температуры служили два железо-родиевых термометра сопротивления. Для уменьшения тепловых потерь измерения выполнялись в высоком вакууме (~10⁻⁴ Па). При температурах выше 80 К использовался активный антирадиационный экран.

Применение импульсного резонансной ультразвуковой метода спектроскопии в интервале температур 77...300 К позволило изучить температурную зависимость коэффициента поглощения упругого продольнополяризованного ультразвука при частотах 20, 50 и 150 МГц в образцах йодидного гафния. рафинированного И Акустические исследования выполнялись по схеме на прохождение. Возбуждение и детектирование ультразвуковых волн осуществлялось пьезопреобразователями из ниобата лития (LiNbO₃) с собственной резонансной частотой 50 МГц. Акустический контакт достигался при использовании силиконового масла и меда. Измерения выполнялись в амплитудно-независимой области при нагреве со скоростью ~40 К/ч с шагом 0,2 К, скорость ультразвука и изменение коэффициента поглощения регистрировались одновременно.

2.7. Выводы

1. Метод вертикальной бестигельной зонной плавки с электроннолучевым нагревом применяется для получения рафинированных образцов тугоплавких металлов с температурой плавления выше 1500 К. Ранее для очистки гафния этот метод использовался редко.

2. При бестигельной зонной плавке металла в вакууме, кроме разделения примесей со смещением их в конечную часть образца, очистка будет происходить также в результате испарения примесей, имеющих высокое давление насыщенного пара при температуре плавления гафния 2500 К.

3. Применение метода зонной плавки позволит решить поставленные цели работы – определение физических закономерностей поведения металлических и газообразующих примесей при рафинировании гафния, получение очищенных поли- и монокристаллических образцов.

4. Экспериментальные методики, перечисленные в подразделах 2.4-2.6, применялись в представляемой работе для исследования физических и механических свойств получаемых образцов гафния (исследование элементного состава, структуры, микротвердости, низкотемпературной тепло- и электропроводности, рентгеновский анализ, ультразвуковая спектроскопия и др.).

Материалы этого раздела опубликованы в работах – 72, 80, 100, 102, 109.

РАЗДЕЛ 3

ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ ГАФНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

3.1. Расчет равновесного и эффективного коэффициентов распределения примеси

Основной характеристикой зонного разделения примеси является эффективный коэффициент распределения k_e, который связан с равновесным коэффициентом k_0 и параметрами процесса формулой Бартона-Прима-Слихтера (2.3). Равновесный коэффициент k_0 обычно определяют из двойных диаграмм состояния «основа-примесь» ПО отношению отрезков горизонтальных линий от оси температур до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. Предполагается, что равновесный коэффициент распределения не зависит от концентрации примеси в основном материале и температуры. Надо сказать, что расчет k_0 на основе фазовых диаграмм при некоторых условиях не является оптимально точным, поскольку зонная плавка, в основном, применяется для очистки от малых концентраций примесей, а имеющиеся фазовые диаграммы недостаточно точны для получения удовлетворительных результатов в этой области концентраций. Поэтому, расчет коэффициентов распределения из диаграмм состояния следует рассматривать как ориентировочную оценку их значения.

Данные для k_0 , определенные из диаграмм состояния по методу растворимости, могут быть более достоверными, поскольку значения предельной растворимости примеси определены экспериментально с достаточно хорошей точностью. Но и при таком методе расчета следует иметь в виду, что в большинстве случаев значения коэффициента распределения будут определяться только для значительных концентраций примеси в основе. В свете изложенного большое значение приобретает применение методики расчета равновесного коэффициента k_0 , исходя из термодинамических констант уравнения идеальных растворов [28]. Полагая, что примесь с малой концентрацией образует твердый раствор с основой, равновесный коэффициент распределения можно определить, рассматривая частный случай уравнения Шредера - Ле Шателье (1.11) для тугоплавких металлов [74]:

$$\ln\frac{C_L}{C_S} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_G} \right) = \theta , \qquad (3.1)$$

тогда
$$\frac{C_L}{C_S} = e^{\theta}$$
, (3.2)

и
$$k_0 = 1/e^{\theta}$$
 (согласно формуле (2.1)). (3.3)

Здесь C_L и C_S – концентрации примеси в жидкой и твердой фазах; *∆Н* – мольная теплота плавления примеси (Дж/моль); *R* – универсальная постоянная ($R = 8,314 \, \text{Дж/моль-K}$); T_b – температура плавления газовая основы (T_{Hf} = 2 500 K); T_G – гипотетическое (предположительное) значение температуры, которое выбирается из вида диаграммы состояния. Для диаграмм состояния, образующих непрерывный ряд твердых растворов, диаграмм перитектического типа во всем интервале концентраций, а также для примесей, диаграммы которых с основным металлом неизвестны, для T_G в формуле (3.1) полагается значение температуры плавления примесного элемента. В случае диаграмм состояния, имеющих ряд эвтектических и перитектических превращений, значение Т_G выбирается соответствующим температуре превращения минимальной эвтектического ИЛИ перитектического типа.

Для различных применений гафний обычно используется в виде поликристаллического материала с содержанием основного компонента на уровне 98,8...99,1 мас. %. При выполнении многих практических задач требуется обращать внимание на содержание примесей внедрения (кислород, азот, углерод, водород), тугоплавких металлов (молибден, вольфрам, ниобий), родственных металлов IVB подгруппы (цирконий, титан). Эти примеси влияют на физико-механические свойства материала, также следует обращать внимание на распределение этих примесей по объему основного металла. К настоящему времени достаточно хорошо изучено большое число бинарных систем с гафнием и построены фазовые диаграммы состояния. Однако остается еще много неясностей при рассматривании вариантов с малыми концентрациями примесей.

Диаграмма состояния системы Hf-Zr приведена на рис. 3.1. Гафний и цирконий имеют полную взаимную растворимость в жидком состоянии и образуют непрерывный ряд твердых растворов в высокотемпературной (β-ОЦК) и низкотемпературной (α-ГПУ) модификациях. Некоторая концентрация циркония в гафнии понижает температуры плавления и полиморфного фазового превращения сплава Hf-Zr.



Рис. 3.1. Диаграмма состояния Hf-Zr [75]

Диаграмма состояния системы Hf-O, построенная в интервале концентраций от 0 до 67 ат. % кислорода, характеризуется наличием перитектического превращения при температуре 2245 °C и эвтектического

превращения при концентрации 29 ат. % кислорода и температуре 2200 °C (рис. 3.2). Твердый раствор α-Нf плавится конгруэнтно при температуре около 2500 °C. Нужно заметить, что даже самое малое содержание кислорода (до 2 мас. %) значительно влияет на физические и механические свойства гафния, и это подтверждается результатами ранее проведенных исследований [3, 24, 77].



Рис. 3.2. Диаграмма состояния Hf-O [75]

Характер хода кривых диаграммы состояния системы Hf-C (рис. 3.3) значительно зависит от содержания в сплавах примесей Zr, N и O (по результатам работ [75, 77]). Углерод понижает температуру плавления $2180 \pm 25 \,^{\circ}$ C. 2231 °C до температуры равной гафния С эвтектики, Растворимость углерода при температуре эвтектики составляет менее 1 ат. % в β -Нf и ~ 3 ат. % в α -Нf. Углерод стабилизирует низкотемпературную фазу α≓β–превращения гафния, повышая температуру ДО температуры перитектического равновесия, которая равняется ~ 2240 °C (результаты получены на образцах с наименьшим содержанием азота и кислорода). Максимальная растворимость углерода в α-Hf достигает 14 ат. % при температуре перитектики.



Рис. 3.3. Диаграмма состояния Hf-C [75]

Из диаграммы состояния системы Hf-N (рис. 3.4) видно, что азот стабилизирует фазу α-Hf. Максимальная растворимость N в α-Hf при температуре 1700 °C составляет 29 ат. %, при температуре перитектики – 27 ат. %. Со стороны гафния, т.е. при малой концентрации азота, протекает эвтектическая реакция при температуре 2190 °C.



Рис. 3.4. Диаграмма состояния Hf-N [75]

Рассматривая диаграмму системы Hf-H (рис. 3.5), можно отметить влияние водорода (при концентрации ~ 5 ат. %) на полиморфное превращение гафния: при температуре ~ 700 °С присутствует эвтектоидный распад β-Hf на α-Hf + δ (промежуточная гидридная фаза). Растворимость водорода в α-Hf подчиняется закону Сивертса (см. Раздел 1.3), предельную растворимость Η 600...900 °C α-Hf температур В В интервале можно описать lg x = 2,3 - 1460/T, где x – концентрация водорода, ат. %; уравнением Т – температура, К [77].



Рис. 3.5. Диаграмма состояния Hf-H [75]

Система Hf-Mo является сложной (рис. 3.6), с присутствием большого числа различных фаз, эвтектоидных и перитектоидных превращений. Растворимость молибдена в β-Hf достаточно большая (до 40 ат. % Мо при 1800 °C), а в α-Hf – очень низкая (при температуре 1400 °C растворимость в α-Hf составляет ~ $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %, максимальная растворимость – до 2 ат. % молибдена при температуре 1200 °C) [78, 79].

Система Hf-Nb характеризуется образованием непрерывных твердых растворов с ОЦК-решеткой в диапазоне температур 1500...2000 °C (рис. 3.7). Максимальная растворимость ниобия в α-Hf составляет ~ 3 ат. % при температуре 1400 °C.



Рис. 3.6. Диаграмма состояния Hf-Mo [75]



Рис. 3.7. Диаграмма состояния Hf-Nb [75]

Проведенный анализ диаграмм состояния двойных металлических систем с гафнием (рис. 3.1-3.7) показывает, что при проведении зонной плавки, вследствие различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазе основного материала, будет происходить рафинирование от всех металлических примесей (для них равновесный коэффициент распределения $k_0 < 1$) и большинства элементов внедрения (кроме кислорода).

С применением формул (3.1-3.3) произведены расчеты значений равновесного коэффициента k_0 для металлических примесей малой концентрации в случае рафинирования гафния. При проведении вычислений использовались такие термодинамические константы: мольная теплота плавления примеси в гафнии ΔH (Дж/моль), температура плавления гафния T_{Hf} , гипотетическая (предположительная) температура плавления примеси T_G . Термодинамические параметры и результаты расчета k_0 представлены в таблице 3.1 [80].

В таблице также приведены значения равновесных коэффициентов распределения примесей k_0 , взятые из литературных источников [47, 81].

Сравнение рассчитанных значений равновесного коэффициента k_0 с литературными данными показывает определенное сходство значений параметра для элементов Mo, Ti, C, Cr, некоторое несоответствие значений по примесям Zr, Al, Nb, W, Fe, Si, Mn, Ni, отсутствие в литературе данных для Ca, Mg, Cu. При более точных расчетах равновесного коэффициента распределения k_0 в бинарных системах «основа-примесь» надо учитывать многие факторы, например: температуру, концентрацию примеси, предельную растворимость примеси в основном элементе, стандартный электронный потенциал, валентность и др.

проведении анализа эффективности зонного рафинирования При металлов является важным обращать внимание на разность атомных радиусов основы и примеси, а также на положение элементов в Периодической системе. Значения равновесного коэффициента k_0 представленные в виде зависимости от расположения примесного элемента в Периодической таблице, позволяют охарактеризовать поведение отдельных примесей при процессе зонной плавки, а также обнаружить общие закономерности изменения равновесного коэффициента по различным группам и периодам [40, 47].

57

	Характеристика								
Элемент	<i>Т_{пл}</i> , К	<i>Т_G</i> , К	⊿Н, кДж/моль	<i>k</i> ₀ (расчетное)	k_0 [47, 81]				
Цирконий	2125	2125	19,2	0,85	0,73				
Алюминий	933,5	933,5	10,75	0,42	0,71				
Вольфрам	3653	2223	35	0,81	0,49				
Железо	1812	1573	13,8	0,68	0,12				
Кальций	1112	1112	9,2	0,58	_				
Кремний	1688	1603	50,6	0,26	0,42				
Магний	923	923	9,2	0,47	_				
Марганец	1517	1483	13,4	0,64	0,29				
Медь	1356	1243	13,01	0,53	_				
Молибден	2890	2139	28	0,80	0,71				
Никель	1726	1423	17,61	0,53	0,05				
Ниобий	2741	2338	26,8	0,91	0,70				
Титан	1943	1913	18,8	0,76	0,66				
Углерод	3820	2453	83,74	0,93	0,95				
Хром	2130	1773	21	0,66	0,74				

Расчетные значения равновесного коэффициента примеси k_0 в гафнии

На рис. 3.8 представлена зависимость значений равновесного коэффициента распределения примесей k_0 в гафнии (для случая малых концентраций примесей) от порядкового номера элементов в Периодической таблице. На рис. 3.8 также можно заметить корелляцию значений k_0 с представленным графиком значений величины размерного фактора Δr , который зависит от модуля разности атомных радиусов примеси и гафния и выражается в виде:

$$\Delta r = \frac{\left|r_{i} - r_{Hf}\right|}{r_{Hf}} \cdot 100 \% , \qquad (3.4)$$

где Δr – размерный фактор, в %; r_{Hf} и r_i – атомные радиусы гафния и примеси соответственно [82].

Можно отметить выраженную периодичность ярко изменения равновесного коэффициента распределения k_0 в зависимости от порядкового номера примесного элемента. Для всех периодов k_0 проходит через максимум: для второго периода максимальные значения приходятся на газообразующие примеси C, N, O, имеющие значительную растворимость в основе (согласно диаграммам состояния, в α-фазе гафния растворимость кислорода может достигать 22 ат. %, углерода – 14 ат. %, азота – 29 ат. %). В третьем периоде максимальные значения k_0 характерны для магния и алюминия, в четвертом – для скандия и титана, в пятом – циркония, ниобия и молибдена, в шестом – тантала, вольфрама, рения (перечисленные металлы пятого и шестого периода являются тугоплавкими). Причем наблюдается повышение максимального значения от третьего к шестому периоду. Надо заметить, что является затруднительным произвести расчет равновесного коэффициента k_0 и размерного фактора Δr для редкоземельных элементов в виду незначительного количества опубликованных литературных данных.

Рассматривая зависимость k_0 от положения примесного элемента в группе Периодической таблицы, видно, что наибольшие значения приходятся на примесные элементы IV В и V В подгрупп, которым соответствует минимальное значение модуля разности атомных радиусов основы и примеси (и, соответственно, размерного фактора Δr), а значит, и в наименьшей степени в этом случае искажается кристаллическая решетка. Действительно, гафний образует с титаном и цирконием непрерывные твердые растворы на всем промежутке концентраций и температур, а с ниобием и танталом непрерывные твердые растворы в высокотемпературной α -фазе.



Рис. 3.8. Изменение значений равновесного коэффициента распределения *k*₀ и размерного фактора *∆r* для примесных элементов малой концентрации в гафнии в зависимости от их расположения в Периодической таблице

Щелочные и щелочноземельные элементы (подгруппы I A и II A Периодической таблицы) имеют значения атомного радиуса большие, чем у гафния. Это приводит к большому значению размерного фактора Δr , также для этих элементов характерно низкое значение k_0 . Для элементов V B, VI B, VII B и VIII B подгрупп, а также I B и II B подгрупп имеет место общая тенденция уменьшения k_0 с ростом атомного номера элемента.

Значения k_0 позволяют рассчитать по формуле Бартона-Прима-Слихтера (2.3) эффективный коэффициент разделения k_e для основных металлических примесей в гафнии при различной скорости зонной перекристаллизация [80]. Расчетные значения эффективного коэффициента k_e для случаев применения скорости 1, 2 и 4 мм/мин представлены в таблице 3.2.

60

D		- 1. 1		1. 1		1_
Расчетные	значения	эттектив	ного коэ	томиниента	разлепения	ĸ
		φφφennin		TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT	pasaenemm	···e

Элемент	k_0	<i>k_e</i> при <i>v</i> = 1 мм/мин	<i>k_e</i> при <i>v</i> = 2 мм/мин	<i>k_e</i> при <i>v</i> = 4 мм/мин
Цирконий	0,85	0,89	0,92	0,96
Алюминий	0,42	0,50	0,58	0,73
Вольфрам	0,81	0,86	0,89	0,94
Железо	0,68	0,74	0,80	0,89
Кальций	0,57	0,65	0,73	0,84
Кремний	0,26	0,32	0,40	0,57
Магний	0,47	0,55	0,63	0,77
Марганец	0,64	0,72	0,78	0,87
Медь	0,53	0,61	0,69	0,81
Молибден	0,80	0,85	0,88	0,94
Никель	0,53	0,61	0,68	0,81
Ниобий	0,91	0,94	0,95	0,98
Титан	0,76	0,81	0,86	0,92
Хром	0,66	0,73	0,80	0,88

для основных металлических примесей в гафнии

Проведенные расчеты эффективного коэффициента распределения примесей позволяют сделать вывод, что достаточно хорошая степень очистки гафния от металлических примесей с k_e , значительно отличающемся от единицы (например, для алюминия, магния, марганца, меди, железа, никеля и др.), будет достигаться уже после двух-трех проходов плавки со скоростью передвижения зоны от 2 до 4 мм/мин. Для очистки от тугоплавких примесей (циркония, вольфрама, молибдена, ниобия), для которых значение k_e незначительно отличается от единицы, потребуется проведение от трех до пяти проходов зонной перекристаллизации. При этом будет осуществляться процесс постепенного смещения примесей в концевую часть образца. Зонная перекристаллизация будет более эффективной при малых скоростях передвижения зоны 1 или 2 мм/мин. В этом случае значения k_e для тугоплавких металлов приближаются к значениям равновесного коэффициента распределения k_o (так для молибдена $k_0 = 0.8$; $k_e = 0.88$ при v = 2 мм/мин и $k_e = 0.85$ при v = 1 мм/мин).

3.2. Оценка эффективности рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей

Расчет эффективности рафинирования гафния методом зонной плавки с учетом процесса испарения металлических примесей удобно провести с рассмотрением рекомендаций, предложенных в работе [83]. Скорость испарения вещества в чистом виде в вакууме выражается формулой Кнудсена-Ленгмюра [84]:

$$\frac{dm}{dt} = -0,0583 \quad \alpha_L p_0 S \sqrt{\frac{\eta A}{T}} \quad , \tag{3.5}$$

где m – масса испаряемого вещества, t – время, p_0 – давление насыщенного пара вещества в чистом виде при температуре T(K) (в мм рт. ст.); S – поверхность испарения, cm^2 ; η – число атомов в молекуле пара; A – атомный вес испаряемого вещества в конденсированной фазе; α_L – коэффициент Ленгмюра.

Выражение (3.5) можно представить в ином виде:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{AS\alpha_L}{\tau} , \quad \text{где} \quad \tau = \frac{17,16}{p_0} \sqrt{\frac{AT}{\eta}} . \tag{3.6}$$

Введенный параметр τ имеет следующий физический смысл: это время полного испарения одного моля чистого вещества из сосуда цилиндрической формы с торцевой поверхностью в 1 *см*² и имеет размерность *моль*⁻¹·*см*²·*сек* (т.н. мольное время испарения).

Если перейти к раствору, то в случае испарения некоторой примеси, по аналогии с выражением (3.6), можно написать:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{aAS\alpha_L}{\tau} \quad . \tag{3.7}$$

В этой формуле: $a = p / p_0$ – активность, p – давление насыщенного пара примеси над раствором, p_0 – давление насыщенного пара примеси в свободном состоянии при температуре раствора T (К).

При зонной плавке гафния выполняются некоторые условия, которые следует учитывать при проведении расчетов: 1) расплав является предельно разбавленным раствором, подчиняющимся закону Генри, согласно которому, при постоянной температуре концентрация растворенного вещества пропорциональна его парциальному давлению над раствором; т.е. можно полагать, что раствор близок к идеальному и в течение всего процесса коэффициент активности остается неизменным, т.е. $\gamma = const$; 2) условия проведения процесса таковы, что испарением основного компонента (гафния) можно пренебречь, и в этом случае поверхность испарения S = const, масса основы $m_b = const$; 3) расплав имеет цилиндрическую форму радиуса r_0 и длиной l, а испарение происходит с его боковой поверхности.

Из 1) и 2) условий следует, что в случае многокомпонентной системы активность пара примеси будет выражаться формулой:

$$a = \gamma \frac{m}{A} \left[\sum_{j=1}^{n} \left(\frac{m}{A} \right)_{j} \right]^{-1} \approx \frac{\gamma A_{b} m}{A m_{b}} , \qquad (3.8)$$

где γ – коэффициент активности примеси, n – число компонентов в системе, A и A_b – молярные массы примеси и основы, соответственно.

Согласно третьему условию $Sr_0\rho_b = 2m_b$, где ρ_b – плотность основного компонента.

Тогда формула (3.7) приобретает вид:

$$\frac{dm}{dt} = -g_o m, \text{ где } g_o = \frac{2\gamma V_b \alpha_L}{\tau r_0}.$$
(3.9)

Здесь $V_b = A_b / \rho_b$ – атомный (мольный) объем основы, g_o – коэффициент испарения примесного компонента.

Если ввести скорость кристаллизации v = l (dx/dt), в которой dx -это перемещение зоны за время dt, выраженное в единицах длины зоны l, то формула (3.9) преобразуется в вид:

$$\frac{dm}{dx} = -gm, \quad rge \quad g = \frac{l}{v}g_o = \frac{2\alpha_L\gamma V_b l}{v\tau r_0} \quad . \tag{3.10}$$

С учетом выражения (3.6), для случая зонной плавки гафния получается формула:

$$g = \frac{2 \alpha \gamma p V l}{17 ,16 vr_0 \sqrt{\frac{AT}{\eta}}}, \qquad (3.11)$$

где T_b – это температура плавления основы и равняется 2 500 К.

В такой интерпретации *g* – это приведенный коэффициент испарения какой-либо примеси (является безразмерной величиной).

В общем виде распределение концентрации примеси по длине слитка с учетом испарения после *n* проходов зоны имеет вид сложной формулы [85]:

$$\frac{C_n(x)}{C_0} = \left(\frac{k_e}{k_e + g}\right)^n \cdot \left[1 - (1 - k_e - g)e^{-(k_e + g)x}Z_n\right], \quad (3.12)$$

где

$$Z_{n} = n - \sum_{s=1}^{n-1} (n-s)(k_{e} + g)^{s-1} e^{-s(k_{e} + g)} \frac{(s+x)^{s-2}}{s!} \times \{(s-1)x + (s+x)[1 - (k_{e} + g)x]\}.$$

В этой формуле: C_0 – начальная концентрация примеси, $C_n(x)$ – концентрация после *n* проходов на расстоянии *x* от начала образца, k_e – эффективный коэффициент распределения примеси, *g* – приведенный коэффициент испарения, определяемый по формуле (3.11). Формула (3.12) позволяет рассчитать распределение примеси по всей рабочей длине слитка, включая начальный участок (область нестационарной концентрации), среднюю часть с практически равномерным распределением (область квазистационарной концентрации) и отрезок в конечной части образца (область нестационарной концентрации, в которой проходит процесс нормальной направленной кристаллизации) (рис. 2.1).

При проведении зонной перекристаллизации в условиях режима интенсивного испарения примесей (при глубоком вакууме) отношение концентраций металлической примеси C_n/C_o в квазистационарной области можно выразить более простым соотношением, которое является допустимым только при рассматривании варианта с малыми начальными концентрациями примесей:

$$C_n / C_o = \left(\frac{k_e}{k_e + g}\right)^n \quad . \tag{3.13}$$

Соотношение (3.13) будет тем точнее, чем больше приведенный коэффициент испарения g. Этому условию удовлетворяет бестигельная зонная плавка с электронно-лучевым нагревом в вакууме, при проведении которой легколетучие примеси интенсивно испаряются вследствие высокой температуры. Процесс испарения становится заметным уже при значении g > 0,5 [83].

По соотношениям (3.11), (3.13) вычислены приведенный коэффициент испарения g и изменение соотношения концентраций примеси C_n/C_o в квазистационарной области образца гафния после n проходов со скоростью 1, 2 и 4 мм/мин. Расчет значений g и C_n/C_o представлен в таблицах 3.3 – 3.6 [79].

При проведении расчетов были учтены параметры, являющиеся характерными для случая бестигельной зонной плавки тугоплавких металлов с малым содержанием примесей. Коэффициент активности для примесей полагался равным единице ($\gamma = 1$), т.к. при температуре плавления гафния не ожидается взаимодействия между атомами примесного элемента и гафния с образованием каких-либо устойчивых связей. Испарение примесей происходит в молекулярном режиме в виде одноатомных молекул из умеренно перемешиваемого расплава ($\alpha_L = 1$, $\eta = 1$). Для гафния мольный объем равняется $V_b = 13,6 \ cm^3/молb$, ширина зоны сравнима с радиусом стержня $l \approx r_o \approx 4 \ mm$.

Таблица 3.3

		p_0 ,		Ę	2	
Элемент	<i>А</i> , г/моль	мм рт. ст., при T=2500 К	при v = 1 мм/мин	при v = 2 мм/мин	при v = 4 мм/мин	при v = 16 мм/мин
Цирконий	91,22	0,01	0,0199	0,0099	0,0049	0,0012
Алюминий	26,98	220	805,63	402,81	201,4	50,35
Вольфрам	183,84	4·10 ⁻⁵	5,6.10-5	2,8.10-5	1,4.10-5	3,5.10-6
Железо	55,85	9	22,91	11,45	5,73	1,43
Кальций	40,08	1000	3004,48	1502,23	751,12	187,78
Кремний	28,09	50	179,44	89,72	44,86	11,21
Магний	24,31	$2 \cdot 10^4$	$7,7.10^4$	3,85·10 ⁴	$1,92 \cdot 10^4$	$4,8.10^{3}$
Марганец	54,94	$3 \cdot 10^{3}$	$7,7.10^{3}$	$3,84 \cdot 10^3$	$1,9.10^{3}$	$4,7.10^{2}$
Медь	63,55	80	190,88	95,44	47,72	11,93
Молибден	95,94	0,008	0,015	$7,7\cdot10^{-3}$	3,9·10 ⁻³	9,7.10-4
Никель	58,69	9	22,35	11,17	5,59	1,39
Ниобий	92,91	9·10 ⁻⁴	1,8.10-3	8,9.10-4	4,4.10-4	1,1.10-4
Титан	47,88	1	2,75	1,37	0,69	0,17
Хром	52,0	60	158,26	79,13	39,57	9,89

Расчетные значения фактора испаряемости *g* для основных металлических примесей в гафнии при различной скорости зонной перекристаллизации

Данные, приведенные в таблице 3.3, позволяют сделать вывод, что такие металлы, как Al, Fe, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Ti, Cr, будут активно испаряться

65

при скорости зонной плавки от 1 до 4 мм/мин (в этих случаях для них g > 0,5), причем снижение скорости ведет к увеличению значения g.

Таблица 3.4

Расчетные значения изменения относительной концентрации C_n / C_o для металлических примесей в гафнии

после проходов	зоны со скоростью	1 мм/.	мин
1 / 1	1		

Элемент	k_e g C_n / C_o при различном числе проходов и при v=1 C_n / C_o при различном числе проходов и						одов <i>п</i>
	мм/мин	им/мин	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 10
Цирконий	0,89	0,0199	0,98	0,96	0,94	0,89	0,80
Алюминий	0,50	805,63	6,2·10 ⁻⁴	3,9.10-7	2,4.10-10	9,5·10 ⁻¹⁷	9·10 ⁻³³
Вольфрам	0,86	5,6.10-5	0,9999	0,9999	0,9998	0,9997	0,9993
Железо	0,74	22,91	3,2.10-2	9,9·10 ⁻⁴	3,1.10-5	3,1.10-8	9,7·10 ⁻¹⁶
Кальций	0,65	3004,5	2,2.10-4	4,7.10-8	1,0.10-11	4,9·10 ⁻¹⁹	2,4.10-37
Кремний	0,32	179,44	1,8·10 ⁻³	3,3.10-6	5,9·10 ⁻⁹	1,9.10 ⁻¹⁴	3,7.10-28
Магний	0,55	7,7·10 ⁴	7,2·10 ⁻⁶	5,1.10-11	3,7.10-16	1,9·10 ⁻²⁶	3,6.10-52
Марганец	0,72	$7,7.10^3$	9,3·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁹	8,0.10-13	6,9·10 ⁻²¹	4,9·10 ⁻⁴¹
Медь	0,61	190,88	3,2.10-3	1.10-5	3,3.10-8	3,3.10-13	1,1.10-25
Молибден	0,85	0,015	0,98	0,96	0,94	0,91	0,83
Никель	0,61	22,35	2,6.10-2	7.10-4	1,9.10-5	1,3.10-8	1,7.10 ⁻¹⁶
Ниобий	0,94	1,8.10-3	0,998	0,996	0,994	0,991	0,981
Титан	0,81	2,75	0,23	5,2·10 ⁻²	1,2.10-2	6,2·10 ⁻⁴	3,9.10-7
Хром	0,73	158,26	4,6.10-3	2,1.10-5	9,7·10 ⁻⁸	2,1.10 ⁻¹²	4,3.10-24

Следует отметить, что при проведении очистки тугоплавких металлов методом вертикальной бестигельной зонной плавки имеется некоторая оптимальная скорость передвижения зоны по слитку, при которой итоговое

время рафинирования может быть значительно сокращено. При плавке с оптимальной скоростью удается достигать хорошей эффективности рафинирования при меньшем количестве проходов зоны, и при этом поддерживать необходимую стабильность и непрерывность процесса. Проведение экспериментов позволило установить, что при рафинировании гафния оптимальной скоростью перемещения зоны является 2 мм/мин [72].

Таблица 3.5

Расчетные значения изменения относительной концентрации C_n / C_o для металлических примесей в гафнии

Элемент	k_e	g	C_n / C_o при различном числе проходов n				
Jiemein	при <i>v</i> -2 мм/мин	мм/мин	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 10
Цирконий	0,92	0,0099	0,989	0,979	0,968	0,947	0,897
Алюминий	0,58	402,81	1,4.10-3	2,1.10-6	3·10 ⁻⁹	6·10 ⁻¹⁵	3,7.10 ⁻²⁹
Вольфрам	0,89	2,8.10-5	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9997
Железо	0,80	11,45	6,5·10 ⁻²	4,3·10 ⁻³	2,8.10-4	1.10-6	1,3.10-12
Кальций	0,73	1502,23	$4 \cdot 10^{-4}$	2,3.10-7	1.10^{-10}	2,5.10-17	6·10 ⁻³⁴
Кремний	0,40	89,72	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	8,6·10 ⁻⁸	$2 \cdot 10^{-12}$	2,8.10-24
Магний	0,63	3,85·10 ⁴	1,6.10-5	3.10-10	$4 \cdot 10^{-15}$	1.10^{-24}	1.10^{-48}
Марганец	0,78	$3,84 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	8·10 ⁻¹²	3.10-19	1.10^{-37}
Медь	0,69	95,44	7,1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁷	$2 \cdot 10^{-11}$	3.10-22
Молибден	0,88	$7,7.10^{-3}$	0,99	0,98	0,97	0,957	0,915
Никель	0,68	11,17	5,7·10 ⁻²	3,3·10 ⁻³	1,9.10-4	6·10 ⁻⁷	3,7.10-13
Ниобий	0,95	8,9·10 ⁻⁴	0,999	0,998	0,997	0,995	0,991
Титан	0,86	1,37	0,38	1,4·10 ⁻¹	5,6·10 ⁻²	8·10 ⁻³	6,7·10 ⁻⁵
Хром	0,80	79,13	9,8·10 ⁻³	9,6.10-5	9,4·10 ⁻⁷	9·10 ⁻¹¹	8·10 ⁻²¹

после проходов жидкой зоны со скоростью 2 мм/мин

68

Расчетные значения изменения относительной концентрации C_n / C_o

для основных металлических примесей в гафнии

после проходов жидкой зоны со скоростью 4 мм/мин

Элемент	<i>k_e</i> при <i>v</i> =4	<i>g</i> при <i>v</i> =4	g C_n / C_o при различном числе проходов				кодов <i>п</i>
	мм/мин	мм/мин	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 10
Цирконий	0,96	0,0049	0,995	0,990	0,985	0,974	0,949
Алюминий	0,73	201,4	3,6.10-3	1,3.10-5	4,8·10 ⁻⁸	6,4·10 ⁻¹³	$4 \cdot 10^{-25}$
Вольфрам	0,94	1,4.10-5	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
Железо	0,89	5,73	0,13	0,02	2,4.10-3	4,5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁹
Кальций	0,84	751,12	1,1.10-3	1,2.10-6	1,4.10-9	1,7.10 ⁻¹⁵	3.10-30
Кремний	0,57	44,86	1,2.10-2	1,6.10-4	1,9.10-6	3.10-10	9,5·10 ⁻²⁰
Магний	0,77	1,92·10 ⁴	$4 \cdot 10^{-5}$	1,6·10 ⁻⁹	6,4·10 ⁻¹⁴	1.10^{-22}	1.10^{-44}
Марганец	0,87	1,9·10 ³	4,5.10-4	$2 \cdot 10^{-7}$	9,4·10 ⁻¹¹	1,9.10 ⁻¹⁷	3,8.10-34
Медь	0,81	47,72	1,7.10-2	2,8.10-4	4,7·10 ⁻⁶	1,3.10-9	1,8.10-18
Молибден	0,94	3,9.10-3	0,996	0,992	0,988	0,979	0,959
Никель	0,81	5,59	0,12	1,6.10-2	$2 \cdot 10^{-3}$	3,3.10-5	1.10-9
Ниобий	0,98	4,4.10-4	0,999	0,999	0,998	0,997	0,995
Титан	0,92	0,69	0,57	0,33	0,19	0,06	3,9.10-3
Хром	0,88	39,57	2,2.10-2	4,8.10-4	1.10-5	5·10 ⁻⁹	2,5.10-17

Анализ данных, представленных в таблицах (3.1 – 3.6), показывает, что очистка гафния от титана и циркония (подгруппа IV В), а также ниобия (подгруппа V B), которые образуют с высокотемпературной фазой β-Hf непрерывные твердые растворы на всем промежутке концентраций, методом зонной перекристаллизации является затруднительной (значения k_e для этих металлов находятся в интервале от 0,81 до 0,97). Уменьшение содержания титана будет возможным в результате испарения (для него g > 0,5) и некоторого смещения в конечную часть образца (после пяти проходов зонной плавки скоростью v = 2 мм/мин концентрация co примеси В квазистационарной части образца уменьшится на два порядка по отношению к начальной). Снижение концентрации циркония и ниобия (для этих) металлов g < 0.5) будет происходить только после многократной зонной перекристаллизации (от 3 до 10 плавок с малой скоростью 1...2 мм/мин).

Тугоплавкие металлы VI В подгруппы (молибден и вольфрам) образуют с гафнием ограниченные твердые растворы. Значения k_e для этих металлов находятся на уровне 0,84...0,94, а значение g < 0,5. Очистка гафния от этих примесей будет заметна только при многократном проведении зонной перекристаллизации (после десяти проходов со скоростью v = 2 мм/мин для молибдена значение $C_n/C_o = 0,91$).

Хром (VI В подгруппа) характеризуется высоким давлением насыщенного пара при T = 2500 К (при плавке со скоростью v = 2 мм/мин приведенный коэффициент испаряемости g = 79), поэтому уменьшение содержания этого элемента будет происходить в процессе испарения.

Расчет изменения относительных концентраций C_n/C_o после *n*-го числа проходов для примесных металлов I В, II А, III А, VII В, VIII В подгрупп периодической системы (магний, кальций, марганец, железо, никель, медь, алюминий) показал, что процесс рафинирования от этих примесей должен проходить достаточно эффективно. Эти металлы имеют высокое давление насыщенного пара при температуре плавления гафния (для них g > 0,5) и будут испаряться с различной степенью интенсивности при зонной плавке.

Для снижения концентрации примесей Fe и Ni с $1 \cdot 10^{-2}$ до уровня $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %, Cu, Ca, Mn, Mg, Al с 0,01...0,04 до уровня $1,6 \cdot 10^{-9}$...4,7 $\cdot 10^{-6}$ мас. % необходимо провести от двух до пяти проходов с высокой скоростью (4...16 мм/мин). Также возможно уменьшение концентрации этих примесей в ходе прохождения зонной перекристаллизации со смещением примесей (для Al, Si, Ca, Mg, Mn, Cu, Ni значение эффективного коэффициента k_e при скорости v = 2 мм/мин находится в интервале 0,4...0,77).

При зонной плавке некоторых металлов на значение относительной концентрации C_n/C_o может оказывать влияние процесс испарения основного металла (например, в случае плавки хрома, титана, молибдена и др.). При проведении расчетов испарение металла основы (гафния) не учитывалось, т.к. коэффициент испарения при v = 2 мм/мин составляет $g_{Hf} = 0,001$, что на несколько порядков меньше, чем для большинства металлов.

При проведении различных аналитических исследований следует учитывать, что приблизительность значений C_n/C_o может быть связана с недостаточной точностью значений упругостей паров примесей при электронно-лучевом нагреве в высоком вакууме, возможностью испарения некоторых металлических примесей в виде летучих оксидов, особенностями рафинирования методом вертикальной зонной плавки (значение коэффициента поверхностного натяжения, направление движения и др.).

Воспользовавшись данными по содержанию примесей в исходной заготовке йодидного гафния (табл. 2.1), по формуле (3.13) был произведен расчет концентрации металлических примесей в квазистационарной области рафинированного образца гафния после различного числа проходов (от одного до десяти) со скоростью 2 мм/мин (данные представлены в таблице 3.7). Из таблицы видно, что содержание большинства примесей с увеличением количества плавок (применение от трех проходов и более) будет значительно снижаться (так, концентрации алюминия, кальция, железа, никеля, титана, хрома и других легколетучих металлов можно понизить на несколько порядков).

Таблица 3.7

Расчетные значения концентрации примесей

в квазистационарной области образца гафния после зонной

перекристаллизации с различным числом проходов (со скоростью 2 мм/мин)

Элемент	С₀,	C_n , мас. %, при различном числе проходов зоны n						
	мас. %	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 10		
Цирконий	0,23	0,227	0,225	0,223	0,218	0,206		
Алюминий	0,003	4,3·10 ⁻⁶	6,3·10 ⁻⁹	9,1.10 ⁻¹²	1,9·10 ⁻¹⁷	1,1.10-31		
Вольфрам	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,00019		
Железо	0,007	4,6.10-4	3.10-5	2.10-6	8,4·10 ⁻⁹	9,2·10 ⁻¹⁵		
Кальций	0,01	4,8.10-6	2,3.10-9	1,1.10 ⁻¹²	2,6.10-19	6,2·10 ⁻³⁶		
Кремний	0,004	1,8.10-5	7,9·10 ⁻⁸	3,5.10-10	$7 \cdot 10^{-15}$	1,1.10 ⁻²⁶		
Магний	0,003	4,9.10-8	8·10 ⁻¹³	1,3.10-17	3,6.10-27	5,1.10-51		
Марганец	0,0003	6.10-8	1,2.10-11	2,5.10-15	1.10^{-22}	3.10-41		
Медь	0,002	1,4.10-5	1.10-7	7,3·10 ⁻¹⁰	3,8.10-14	6,4·10 ⁻²⁵		
Молибден	0,07	0,0694	0,0688	0,0682	0,067	0,0649		
Никель	0,01	5,7.10-4	3,3.10-5	1,9.10-6	6,4·10 ⁻⁹	3,7.10 ⁻¹⁵		
Ниобий	0,006	5,99·10 ⁻³	5,98·10 ⁻³	5,98·10 ⁻³	5,97·10 ⁻³	5,94·10 ⁻³		
Титан	0,003	1,1.10-3	4,4.10-4	1,7.10-4	2,5.10-5	$2 \cdot 10^{-7}$		
Хром	0,003	2,9.10-5	2,9.10-7	2,9·10 ⁻⁹	2,8·10 ⁻¹³	$2,5\cdot 10^{-23}$		

3.3. Выводы

1. Применение расчетов (с учетом термодинамических параметров и анализа диаграмм состояния) позволило определить значения равновесного коэффициента распределения k_0 для металлических примесей малой концентрации (менее 0,2 мас. %) в гафнии.

2. Установлена корреляция между изменением значений равновесного коэффициента распределения k_0 и разницей атомных радиусов примеси и гафния ($|r_i - r_{Hf}|$) в зависимости от расположения элементов в Периодической таблице. Отмечена ярко выраженная периодичность изменения k_0 в зависимости от порядкового номера элемента. Для II–VI периодов значение k_0 проходит через максимум, причем наибольшие значения приходятся на примесные элементы IV В и V В подгрупп, которым соответствует минимальное значение размерного фактора Δr , зависящее от модуля разности атомных радиусов основы и примеси.

3. Произведен коэффициента расчет значений эффективного распределения k_e и приведенного коэффициента испаряемости g ДЛЯ металлических примесных элементов в гафнии при проведении зонной плавки с различной скоростью перемещения зоны (от 1 до 16 мм/мин), а также относительное изменение концентраций примесей C_n / C_o с учетом их испарения. Показано, что для снижения концентрации примесей со значением приведенного коэффициента испаряемости g > 0.5 (алюминий, кальций, железо, никель, титан, хром и другие легколетучие металлы) необходимо провести не менее двух проходов вакуумной плавки со скоростью 4...16 мм/мин. Снижение концентрации тугоплавких металлов, для которых значение приведенного коэффициента испаряемости g < 0,5 (например, цирконий, вольфрам, молибден, ниобий) возможно при проведении от 3 до 10 проходов зонной перекристаллизации с малой скоростью 1 или 2 мм/мин.

Материалы этого раздела опубликованы в работах – 72, 80, 109.
РАЗДЕЛ 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАФНИЯ

4.1. Рафинирование методом бестигельной зонной плавки

При рафинировании гафния использовался метод вертикальной бестигельной зонной плавки в вакууме. Применение электронно-лучевого нагрева позволило совместить преимущества методов ЭЛП и зонной перекристаллизации очистки материала (смещение для тугоплавких примесей в конечную часть образца и активное испарение легколетучих примесей при проведении процесса в высоком вакууме) [72].

Описание экспериментального оборудования и методик проведения исследований приведено в Разделе 2. В качестве исходного материала использовались прутки йодидного гафния (элементный состав приведен в табл. 2.1).

Для получения высокочистых образцов гафния применялся многостадийный процесс, включающий прогрев и оплавление заготовки, многократное прохождение зоны в одном направлении при различных скоростях перемещения электронно-лучевой пушки. Исследования проводились с варьированием температуры нагрева образца, остаточного давления в рабочей камере, размеров заготовки и т.д.

На предварительной стадии проведения работы требовалось придать заготовке геометрическую форму, соответствующую технологическим параметрам установки для проведения бестигельной зонной плавки. Исходные прутки йодидного гафния диаметром 20 *мм* и длиной до 300 *мм* разрезали на электроискровом станке вдоль заготовки на четыре сегмента и удаляли молибденовую нить, проходящую по всей длине образца (рис. 4.1, 4.2). Эта операция выполнялась согласно литературным данным о неблагоприятном влиянии молибдена на формирование зеренной структуры гафния из-за малой растворимости Мо в низкотемпературной α-фазе основного материала (~0,8 ат. %) [78, 86].

Микроструктура образцов исходного йодидного гафния представляет собой крупные зерна полиэдрической формы (размером до 4 мм), с вкраплениями примесей по границам и в теле зерна (рис. 4.3).



б)

Рис. 4.1. Вид исходного (а) и разрезанного (б) прутка йодидного гафния



Рис. 4.2. Срез прутка йодидного гафния с видимым выходом молибденовой проволоки





Рис. 4.3. Микроструктура образцов исходного йодидного гафния

Для достижения максимальной эффективности очистки гафния методом зонной перекристаллизации требовалось проводить процесс в вакууме из-за высокой способности металлов IV В подгруппы (титана, циркония, гафния) адсорбировать газовые примеси.

Рафинирование присходило при прохождении нескольких этапов. В подготовительной части работы в течение некоторого времени (~2 часа) в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ Па проводился электронно-лучевой прогрев всего образца в температурном интервале 400...900 °C с целью дегазации. Формирование цилиндрической формы образца (с диаметром ≈ 8 мм) достигалось путем перемещения зоны нагрева с частичным или полным плавлением исходной заготовки йодидного гафния при высокой скорости 16 мм/мин. При последующих проходах (со скоростью 16, 8 и 4 мм/мин) электронный нагрева осуществлялся с полным расплавлением металла в зоне разогрева.

Использование регулировки тока эмиссии катода позволило поддерживать устойчивость процесса плавки с шириной жидкой зоны, равной ~ 8 мм. При проведении этапа работы с высокой скоростью передвижения зоны осуществлялось рафинирование образца от легколетучих примесей путем их испарения (объяснение происходящим физическим процессам приведено в Разделах 1 и 3). Из стержней гафния, прошедших (рис 4.4), методом зонное рафинирование электроэрозионной резки вырезались образцы, которыми дальнейшем С В проводились металлографические исследования, анализ элементного состава, измерялась микротвердость и т.д. (рис. 4.5).



Рис. 4.4. Пруток гафния после зонной плавки



Рис. 4.5. Образец для проведения исследований

После проведения зонного рафинирования с большой скоростью на микрофотографиях образцов гафния, вырезанных из различных частей стержня, наблюдается значительное уменьшение содержания примесей в начальной и средней части слитка, зеренная структура является неоднородной, границы зерен чистые (рис. 4.6, а, б).



a)

б)

Рис. 4.6. Фотографии микроструктуры гафния после трех проходов зонной плавки со скоростью 16, 8 и 4 мм/мин:

а) образец из начальной части слитка (1/4 рабочей длины стержня),

б) из средней части слитка

На микрофотографиях образцов (рис. 4.7), вырезанных из концевой части, видно, что значительная часть примесей при зонной перекристаллизации сместилась по образцу, зеренная структура более мелкая, примеси, в основном, сгруппировались по границам зерен.



Рис. 4.7. Фотографии микроструктуры образцов гафния, вырезанных из концевой части слитка:

а) при обычном освещении,

б) в поляризованном свете

Наиболее эффективная очистка гафния от трудноудаляемых малолетучих примесей методом зонной перекристаллизации происходит при малых скоростях передвижения зоны. Поэтому на заключительных этапах плавка проводилась со скоростью 2 или 1 мм/мин. На рис. 4.8 можно увидеть подготовленный для проведения исследований образец, вырезанный из средней части слитка (т.н. квазистационарная часть).



Рис. 4.8. Образец рафинированного гафния для проведения исследований

Данные по содержанию примесных элементов в образцах, вырезанных из различных частей прутка гафния после проведения этапов перекристаллизации с высокой скоростью и последующих двух проходов со скоростью 2 мм/мин, представлены в таблице 4.1 [72].

78

Элементный анализ исходного йодидного гафния и образцов,

B				
вырезанных из	прутка	после зонной	перекриста	ппизании
bbipesaimbin iis	mpjina		neperpnera	ллоации

	Концентрация, мас. %						
Элемент	Исходный йодидный Hf	1 образец (начало стержня)	2 образец (средняя часть)	3 образец (средняя часть)	4 образец (концевая часть)		
Гафний	99,58	99,88	99,86	99,85	99,57		
Цирконий	0,23	0,08	0,1	0,1	0,24		
Азот	0,003	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,001		
Алюминий	0,004	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5		
Вольфрам	$2 \cdot 10^{-4}$	1,3.10-4	1,3.10-4	1,4.10-4	2.10-4		
Железо	0,007	$4 \cdot 10^{-5}$	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	8.10-4		
Кальций	0,01	<7.10-6	<7.10-6	<7.10-6	<7.10-6		
Кислород	0,028	0,023	0,021	0,021	0,024		
Кремний	0,004	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5		
Магний	0,003	<5.10-6	<5.10-6	<5.10-6	<5.10-6		
Марганец	0,0003	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5		
Медь	0,002	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5		
Молибден	0,07	0,011	0,011	0,012	0,07		
Никель	0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1.10^{-4}	1.10^{-3}		
Ниобий	0,006	$4,4.10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	3,9.10-3	0,006		
Титан	0,003	$2 \cdot 10^{-4}$	2,3.10-4	2,3.10-4	2,3.10-4		
Углерод	0,04	0,022	0,025	0,028	0,04		
Хром	0,003	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5		

Распределение характерных для гафния примесей в наиболее чистой (квазистационарной) части слитка (табл. 4.1, данные по образцам 1, 2, 3) выявило следующие особенности: 1) металлические примеси – цирконий,

молибден, железо, никель, титан, вольфрам, ниобий – обнаружили равномерное распределение по длине образца, общее содержание уменьшилось; 2) содержание примесей внедрения (кислород, азот, углерод) незначительно изменялось по длине, общее содержание уменьшилось [87].

Распределение по длине образца рафинированного гафния циркония и молибдена, концентрация наибольшей которых является среди металлических примесей, представлено на рис. 4.9. Участок от начальной 90 мм, нулевой отметки ДО т.н. квазистационарная часть образца, характеризуется равномерным распределением примесей. Можно заметить смещение примесей в конечную часть образца, что характерно для процесса зонной перекристаллизации в случае примесей с $k_0 < 1$.



Рис. 4.9. Распределение циркония (1) и молибдена (2) по длине образца гафния после зонной плавки. Пунктиром обозначена концентрация примеси в исходном материале

Таким эффективности образом, можно что расчеты сказать, бестигельной рафинирования гафния методом вертикальной зонной перекристаллизации, приведенные в Разделе 3.3, оказались верными почти по всем исследованным металлическим примесям (Таблица 4.2). В процессе проведения эксперимента подтвердились расчеты незначительном 0 в образце рафинированного гафния примесей алюминия содержании

(концентрация снижена в 400 раз), кальция (в 1500 раз), кремния (в 100 раз), магния (в 800 раз), марганца (в 30 раз), меди (в 100 раз), хрома (в 150 раз). Эти примеси испарились в результате проведения зонной плавки с электронно-лучевым нагревом (для них значение приведенного коэффициента испарения g > 0,5).

Таблица 4.2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений содержания примесей в квазистационарной части образцов гафния после ЗП

	Содерж	Содержание примесей, мас. %				
Элемент	С ₀ , исходный йодидный Hf	C_n , расчетное значение при $n = 2$, v = 2 мм/мин	<i>C_m</i> , квазистацио- нарная часть (эксперимент)	ность очистки, C ₀ / C _m		
Гафний	99,58	_	99,8699,88	_		
Цирконий	0,23	0,225	0,0650,12	23		
Азот	0,003	_	4.10-4	8		
Алюминий	0,004	6,3·10 ⁻⁹	< 1.10 ⁻⁵	> 400		
Вольфрам	2.10-4	$2 \cdot 10^{-4}$	1,3.10-4	1,5		
Железо	0,007	3.10-5	4·10 ⁻⁵	175		
Кальций	0,01	2,3.10-9	< 7.10 ⁻⁶	> 1500		
Кислород	0,03	_	0,0210,023	1,4		
Кремний	0,004	7,9·10 ⁻⁸	$< 4 \cdot 10^{-5}$	> 100		
Магний	0,004	8·10 ⁻¹³	$< 5.10^{-6}$	> 800		
Марганец	0,0003	1,2.10-11	< 1.10 ⁻⁵	> 30		
Медь	0,002	1.10-7	$< 2 \cdot 10^{-5}$	> 100		
Молибден	0,07	0,0688	0,0110,02	3,5		
Никель	0,01	3,3.10-5	1.10-4	100		
Ниобий	0,006	5,98·10 ⁻³	$4 \cdot 10^{-3}$	1,5		
Титан	0,003	4,4.10-4	$2,3\cdot 10^{-4}$	13		
Углерод	0,04		0,0220,025	1,61,8		
Хром	0,003	2,9.10-7	$< 2 \cdot 10^{-5}$	> 150		

Очистка гафния от железа и никеля происходила в результате испарения, а также вследствие зонной перекристаллизации со смещением в концевую часть образца (концентрация Fe снижена в 150 раз, Ni - в 100 раз).

Титан, парциальное давление насыщенного пара у которого при температуре плавления гафния на три порядка выше, чем у гафния, удаляется в результате испарения (давление насыщенного пара при температуре 2500 К для гафния $p^0_{Hf} = 0,0015$, для титана $p^0_{Ti} = 1$ [64], концентрация Ті снижена в 13 раз). После многократной зонной плавки почти не наблюдалась очистка гафния от вольфрама и ниобия, что находится в согласии с проведенными расчетами.

Несколько меньшие значения по сравнению с расчетными данными содержания циркония (0,065...0,12 мас. %, концентрация Zr в лучших образцах снижена в 2...3 раза) и молибдена (0,011 мас. %, концентрация снижена в 3,5 раза) можно объяснить некоторым испарением этих примесей (при температуре 2500 К значение фактора испаряемости g циркония и молибдена выше, чем у гафния) и смещением в результате зонной перекристаллизации.

Высокочистые образцы зонноплавленного гафния характеризовались содержанием основного компонента на уровне 99,80...99,88 мас. %.

Ha 4.10 представлена диаграмма изменения рис. содержания легкоудаляемых металлических примесей (с g > 0,5) в квазистационарной гафния проведения части образца после процессов зонной перекристаллизации со скоростью (16, 8 и 4 мм/мин) и последующей 2-х кратной плавки со скоростью 2 мм/мин. Очистка от этих примесей происходила преимущественно испарением.

Из диаграммы видно, что для очистки гафния от легколетучих примесей (алюминий, железо, кальций, кремний, магний, медь, никель, хром) достаточно эффективным является проведение не менее двух проходов с большой скоростью передвижения зоны (от 8 до 16 мм/мин). Концентрация примесей может быть снижена более, чем в 100 раз.



Рис. 4.10. Концентрация легкоудаляемых металлических примесей в гафнии после проведения зонной плавки

На рис. 4.11 показана диаграмма изменения концентрации тугоплавких примесей (Zr, Mo и Nb) в гафнии (исходный, после этапов зонной плавки со скоростью 8 мм/мин и 2 мм/мин). Для очистки от трудноудаляемых тугоплавких примесей (циркония, молибдена, ниобия, вольфрама, тантала) необходимо проведение многократной зонной перекристаллизации (более трех проходов), при которой будет происходить постепенное смещение примесей в концевую часть образца (для них g < 0,5). Причем, более эффективно процесс рафинирования проходит при малой скорости передвижения зоны (1...2 мм/мин).



Рис. 4.11. Концентрация тугоплавких металлических примесей в гафнии после ЗП

4.2. Исследование содержания газообразующих примесей

Рафинирование гафния от газообразующих примесей при процессе зонной перекристаллизации с электронно-лучевым нагревом происходит вследствие прохождения нескольких процессов.

Водород уходит на этапах предварительного прогревания и зонной плавки с высокой скоростью (газообразные H₂, H₂O).

Углерод улетучивается в виде газовых молекул СО и СО₂. Также происходит процесс смещения карбидов различных элементов (гафния, циркония и др.) в концевую часть слитка (рис. 4.7).

Азот испаряется в виде молекул газа N₂ при высокотемпературном прогревании и зонной плавке.

Некоторое уменьшение содержания кислорода происходит на этапах прогревания и зонной плавки в результате образования газообразных молекул (CO, CO₂, H₂O). Также очистка от кислорода происходит вследствие возможного образования испаряемых оксидов алюминия и гафния – AlO, Al₂O, HfO (в составе газовой фазы над системой Hf–HfO₂ при температуре 2500 К значительно преобладает объемное содержание HfO – до 95%) и смещаемых при перекристаллизации к концевой части образца тугоплавких оксидов (например, HfO₂, ZrO₂ и др.) [61, 62, 80, 88, 89].

На рис. 4.12 представлена диаграмма изменения содержания примесей внедрения (кислорода, углерода, азота) в образце гафния после проведения зонных плавок с различной скоростью (2 и 8 мм/мин). Видно, что после плавок с высокой скоростью содержание газообразующих примесей уменьшилось примерно в 1,5 раза.

Распределение газообразующих примесей (кислорода и углерода) по длине образца зонноплавленного гафния представлено на рис. 4.13.

Можно заметить уменьшение общего содержания этих примесей (концентрация углерода понизилась от 0,04 до 0,02 мас. %; концентрация кислорода – от 0,028 до 0,021 мас. %) в результате испарения и смещения в

концевую часть оксидов и карбидов металлов при зонной перекристаллизации.



Рис. 4.12. Изменение содержания газообразующих примесей в гафнии после проведения ЗП с различной скоростью плавки



Рис. 4.13. Распределение углерода (1) и кислорода (2) по длине образца гафния после зонной плавки. Пунктиром обозначена концентрация примесей в исходном материале

При MX 7304A использовании масс-спектрометра проводилось исследование газовыделения из образцов йодидного и рафинированного гафния (вес проб равнялся 0,93 г), которое показало, что максимальный пик газовыделения приходился на температурный интервал 500...550 °C. В этом температурном диапазоне общее давление газов при нагревании рафинированного образца наблюдалось в 10 раз более низким, чем при термической обработке йодидного гафния (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Газовыделение из образцов исходного йодидного (1) и рафинированного (2) гафния

Изменение парциального давления газов, выделившихся из образца исходного йодидного гафния (в этом случае количество выделившегося газа по отношению к объему камеры составило 0,0063 %), приведено на диаграмме (рис. 4.15). При нагревании образца до температуры 300 °C происходит некоторое увеличение давления (дегазация исходного йодидного гафния; преобладает выделение газов с массовым числом 18 (пары воды)). При нагреве от 300 °C до 550 °C давление возрастает вследствие активизации процесса выделения газов с массовыми числами 18 (H₂O), 28 (оксид углерода CO и азот N₂), 44 (углекислый газ CO₂). При нагреве выше 700 °C общее давление газов стабилизируется на уровне 1,2·10⁻⁵ мм рт. ст.



Рис. 4.15. Парциальное давление газов, выделившихся при нагревании образца йодидного гафния, с массовыми числами: 1) 18 (H₂O); 2) 28 (N₂, CO); 3) 44 (CO₂)

Газовыделение из образца рафинированного гафния при нагревании является незначительным (общее давление $P \approx 3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., количество выделившегося газа по отношению к объему камеры 0,00081%). Распределение парциального давления газов приведено на рис. 4.16. Наблюдалась некоторая активизация процесса выделения газа с массовым числом 18 (H₂O) при нагревании до температуры 350...400 °C.



Рис. 4.16. Парциальное давление газов, выделившихся при нагревании образца зоннорафинированного гафния, с массовыми числами:

1) 18 (H₂O); 2) 28 (N₂, CO); 3) 44 (CO₂)

Проведение исследования газовыделения позволило оптимизировать температурный режим стадии предварительного прогрева образца гафния (нагрев до 400...600 °C).

Измерения микротвердости образцов по Виккерсу показали, что если для исходного йодидного гафния значение равнялось H_µ = 2700...2850 МПа, образца зонной плавки высокой то лля после c скоростью H_μ = 2050...2200 МПа, для образца после 2-кратной ЗП со скоростью 2 мм/мин значение микротвердости H_u = 1200...1400 МПа. На рис. 4.17 приведено изменение значения микротвердости после этапов рафинирования (по результатам десяти измерений по нескольким различным плоскостям шлифования), a также максимальное минимальное значение И микротвердости [87].



Рис. 4.17. Микротвердость гафния после этапов рафинирования (указаны минимальные и максимальные значения)

4.3. Получение монокристаллических образцов

Зонная перекристаллизация прутка гафния с исходным диаметром 8 мм, проведенная с малой скоростью 1...2 мм/мин, позволила получить слитки с крупными металлическими зернами. На фотографиях микростуктуры поперечного сечения стержня (рис. 4.18) можно увидеть чистые границы и тело зерна. Хорошо заметны линии выхода двойников, возникшие в процессе полиморфного β–а превращения при охлаждении стержня гафния [72].



Рис. 4.18. Микроструктура образцов гафния после этапов зонной перекристаллизации со скоростью 2 мм/мин

Дальнейшие эксперименты с целью получения более крупных зерен гафния проводились с применением метода термоциклирования. В высоком вакууме при использовании электронно-лучевой пушки образец прогревался до температуры, превышающей температуру фазового перехода ~ 2040 К. Перемещение пушки позволяло создавать области нагрева выше и ниже температуры фазового перехода. Эксперимент проводился в несколько циклических проходов нагревателя вдоль образца в течение 4...6 часов. Чтобы оценить эффективность этой методики, слитки гафния разрезались по длине. Металлографические исследования показали наличие крупных зерен гафния длиной до 25 мм, вытянутых вдоль стержня (рис. 4.19) [90].



Рис. 4.19. Фотографии продольного среза стержня гафния

Слиток гафния разрезался методом электроэрозионной резки на цилиндрические столбики длиной 5...10 мм. Торцы подвергались шлифовке и травлению для выявления микроструктуры. Металлографические и рентгенографические исследования позволили вырезать ориентированные монокристаллические образцы, представленные на рис. 4.20 [91].



Рис. 4.20. Монокристаллические образцы гафния

Расположение атомов в решетке низкотемпературной ГПУ-структуры гафния показано на рис. 4.21 [92]. Схематическое изображение основных плоскостей решетки α-структуры (базисной (0001), призматической (1010) и пирамидальной (1011) приведено на рис. 4.22.





В гафнии существует две группы атомов, входящие в первую координационную сферу (рис. 4.23): атомы первой группы отстоят от центрального атома на расстоянии $R_1 = 1/6 [20\overline{2}3]$, второй – на расстоянии $R_2 = 1/3 [11\overline{2}0] = a$.

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,0 выполнялась ориентация кристаллов методом вращения с точностью ± 0,5°. После выявления кристаллографических направлений образцы подвергались огранке.



Рис. 4.23. Атомы первой координационной сферы в гафнии [92]

Ограненный монокристаллический образец гафния после зонной плавки имел произвольную форму с выходящей на поверхность базисной плоскостью (0001), размер вдоль *с*-оси составлял 3,2 мм. Второй образец монокристалла гафния представлял собой параллелограмм с размерами $3,3 \times 5,0 \times 2,5$ мм, с базисной плоскостью (0001) размером $3,3 \times 2,5$ мм и ограненной призматической плоскостью ($\overline{2}110$) размером $5,0 \times 2,5$ мм.

По данным рентгеноструктурного анализа параметры кристаллической решетки рафинированного образца монокристаллического α -Hf (при 298 K) составили $a = 3,1950 \pm 0,0005$ Á, $c = 5,0542 \pm 0,0005$ Á, геометрический фактор c/a = 1,5819. Значение удельной плотности равнялось $\rho = 13,263 \ c/cm^3$.

Значение геометрического фактора c/a меньше величины 1,633, которое является характерным для идеальной гексагональной плотноупакованной решетки. По значению геометрического фактора ГПУ-металлы подразделяются на три класса: 1) c/a < 1,633 (Ti, Zr, Hf, Be и др.); 2) $c/a \approx 1,633$ (Mg, Co); 3) c/a > 1,633 (Zn, Cd). От величины c/a зависит соотношение плотности атомов в различных направлениях и плотность упаковки атомов в плоскостях, а это в значительной степени предопределяет плоскость первичного скольжения, систему двойникования, плоскость залегания дислокационных петель, образующихся при закалке и облучении.

Полученные значения параметров *а* и *с* позволили рассчитать основные геометрические характеристики решетки α -Hf – расстояние до ближайших атомов в первой координационной сфере решетки гафния, расстояния между основными плоскостями. Расчеты приведены в табл. 4.3. Плоскостями наиболее плотной упаковки в гафнии являются призматические плоскости {1010} (с плотностью 0,1238 Å⁻²), далее следуют базисные {0001} (плотность 0,1131 Å⁻²) и пирамидальные {1011} (плотность 0,1086 Å⁻²).

При полиморфном β-α-превращении в гафнии происходит перестройка структуры, проявляющаяся в изменении границ зерен, образовании двойников.

Таблица	4.3
---------	-----

Характеристика	Формула расчета	Значение				
Первая координационная сфера (расстояние до ближайших атомов, Á)						
6 атомов на расстоянии $1/3 [11\overline{2}0]$	а	3,1950				
6 атомов на расстоянии 1/6 [2023]	$\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$	3,1287				
Расстояние между плоскостями (в Á)						
Базисными {0001}	<i>c</i> /2	2,5271				
Призматическими {1010}	$a/\sqrt{3/2}$	2,6087				
Пирамидальными {1011}	$\frac{ac\sqrt{3}}{\sqrt{3a^2+4c^2}}$	2,4270				
Плотность атомов на плоскостях (в Á ⁻²)						
Базисных {0001}	$2/(a^2\sqrt{3})$	0,1131				
Призматических {1010}	2/(ac)	0,1238				
Пирамидальных {1011}	$\frac{4}{a\sqrt{3a^2+4c^2}}$	0,1086				

Основные геометрические характеристики ГПУ-решетки гафния после ЗП

На фотографии микроструктуры образца гафния после зонной плавки (рис. 4.24) можно увидеть длинные отрезки линий скольжения по призматическим плоскостям {1010} и короткие отрезки линий скольжения по базисным плоскостям {0001}.



Рис. 4.24. Фотография микроструктуры зонноплавленного гафния с линиями систем скольжения

Для проведения исследований и последующего сравнительного анализа свойств различных гафниевых материалов из прутка исходного йодидного гафния были вырезаны монокристаллические образцы в виде параллелепипеда. В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа была произведена шлифовка противоположных сторон нормально к направлению кристаллографической оси [0001] (базисная плоскость (0001) с размером 2,9×2,8 *мм*) и огранка призматических плоскостей (1100) (размер 4,3×2,9 *мм*) и ($\overline{2}110$) (размер 4,3×2,8 *мм*).

4.4. Зонная перекристаллизация в электрическом поле

Теоретические положения рафинирования веществ в твердой и жидкой фазах пол влиянием электрического поля изложены В ряде работ [29, 47, 93-96]. Пропускание через образец постоянного электрического тока приводит к смещению в определенном направлении (к аноду или катоду) как ионов матрицы, так и ионов примесей. Миграция ионов происходит под действием сил, обусловленных электрическим полем (силы кулоновского взаимодействия) и рассеянием электронов проводимости на ионе. Постоянный электрический ток, проходящий через границу раздела фаз, изменяет значение эффективного коэффициента распределения ke вследствие добавления к диффузионному потоку составляющей электропереноса. В общем виде, результирующую силу F, действующую на примесный ион в металле основы, можно выразить в виде:

$$F = (Z - |e|nL\sigma)E = Z^*E$$
(4.1)

где Z – заряд иона, |e| – заряд электрона, n – концентрация электронов проводимости, L – длина свободного пробега электронов, σ – сечение рассеяния электронов на примесном ионе, E – напряженность электрического поля; $Z^* = Z - |e|nL\sigma - эффективный заряд иона.$

Величину эффективного заряда иона примеси Z^{*} можно определить из выражения:

$$Z^* = \frac{UkT}{D^*e} \quad , \tag{4.2}$$

где U – подвижность иона, D^* – коэффициент диффузии иона примеси при проведении электропереноса в твердой фазе, T – температура, k – постоянная Больцмана [97].

В зависимости от знака Z^* результирующая сила F может быть направлена к катоду ($Z^* > 0$), к аноду ($Z^* < 0$) или равняться нулю ($Z^* = 0$).

Значение подвижности примесного иона U и коэффициента диффузии иона примеси D^* зависят от свойств системы и температуры. В общем случае, относительная подвижность ионов определяется выражением:

$$\Delta U = (v'_1 - v'_2)/E, \qquad (4.3)$$

где v'_1 и v'_2 – скорости перемещения ионов примеси и основного компонента соответственно, E – напряженность электрического поля. В случае разбавленных растворов скорость перемещения растворителя v'_2 фактически равна нулю, и выражение для подвижности примесного иона можно представить, как:

$$U = v' / E . \tag{4.4}$$

Уравнение (2.3) для эффективного коэффициента распределения в случае проведения зонной плавки в электрическом поле (ЗПЭП) приобретает вид:

$$k'_{e} = \frac{1 + \frac{v'_{v}}{v}}{1 + \left[\frac{1}{k_{0}}\left(1 + \frac{v'_{v}}{v}\right) - 1\right] \cdot e^{-\frac{v\delta}{D}\left(1 + \frac{v'_{v}}{v}\right)}},$$
(4.5)

где *D* – коэффициент диффузии примеси при проведении зонной перекристаллизации в электрическом поле.

Значение эффективного коэффициента k'_e в условиях наложения электрического поля зависит, главным образом, от прохождения двух процессов: 1) смещение примесей (с $k_0 < 1$) при зонной перекристаллизации (пропорционально скорости зонной плавки *v*, разности $(1 - k_0)$ и концентрации примеси); 2) поток, возникающий при электропереносе из-за разной подвижности ионов основы и примеси (пропорционален *v'* и концентрации). Эффективность очистки увеличивается, когда направления прохождения процессов совпадают [47].

Таким образом, под влиянием электрического поля величина k'_e может изменяться, что позволяет получать следующие результаты: 1) близкое к единице значение k_o можно значительно изменить, и, таким образом, увеличить эффективность рафинирования; 2) значения k_o для примесей противоположного характера (с $k_0 < 1$ и $k_0 > 1$) можно изменить так, что эффективные коэффициенты распределения этих примесей будут больше (или меньше) единицы, и это позволит концентрировать их в одном из концов слитка; 3) значение k'_e можно сделать близким к единице, чтобы устранить сегрегацию примеси по слитку.

Следует отметить, что в формуле (4.5) не учитывается ряд эффектов, которые могут возникать на границе раздела фаз «жидкость – твердое тело» и влиять на величину k'_e . В частности, не рассматривается эффект Пельтье (выделение или поглощение тепла на границе фаз). При проявлении такого эффекта в жидкой зоне возникает дополнительная составляющая потока примеси, обусловленная диффузией в поле термического градиента, что может повлиять на эффективность очистки.

Факторы, влияющие на эффективность рафинирования металлов методом ЗПЭП, исследованы недостаточно. Улучшение очистки этим методом по сравнению с зонной плавкой может быть результатом совместного действия нескольких факторов: 1) электроперенос в расплавленной зоне; 2) электроперенос в твердой фазе; 3) улучшение условий зонного рафинирования путем уменьшения толщины диффузионного

слоя; 4) влияние эффекта Пельтье, приводящее к изменению k'_e примесей.

Зонная перекристаллизация в электрическом поле ранее применялась для очистки вольфрама, бериллия, молибдена, рутения, рения, осмия, ниобия, иттрия, церия, лантана и других металлов [29]. Для многих металлов перераспределение примесей вследствие электропереноса преобладало над потоком смещения их в результате зонной перекристаллизации. Так, при проведении экспериментов с такими тугоплавкими металлами, как вольфрам, молибден, рений, рутений, осмий, было обнаружено, что большинство примесных элементов имеют величину эффективного заряда иона $Z^* < 0$ и мигрируют к аноду. Метод зонной плавки в электрическом поле для рафинирования гафния ранее практически не использовался.

В представляемой работе процесс рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации в электрическом поле проводился на установке бестигельной зонной плавки. Эксперименты с заготовками йодидного гафния включали на начальном этапе высокотемпературный прогрев и оплавление методом ЗП. На следующем этапе ЗПЭП проводилась с круглыми по сечению прутками металла со скоростью передвижения зоны 2...4 мм/мин, напряженность электрического поля составляла E = 0,15 В/см, плотность тока j = 800 А/см², число проходов – от одного до трех [98].

Для металлических примесей в гафнии расчет эффективного коэффициента распределения для случая зонной плавки в электрическом поле по формуле (4.5) провести не представляется возможным, так как исследование подвижности ионов этих примесей и коэффициентов диффузии при электропереносе (в зависимости от температуры) ранее не проводилось.

Для примесей внедрения в гафнии достоверных методов расчета равновесного коэффициента распределения при процессах ЗП и ЗПЭП в литературе найдено не было. Поэтому, были произведены оценки k_0 на основе диаграмм состояния «металл-примесь» и в результате расчета по термодинамическим параметрам.

Согласно литературным данным [55], для примесей внедрения

(кислород, углерод, азот) в гафнии эффективный заряд иона $Z^* < 0$, поскольку при проведении процесса электропереноса в α- и β-фазах основного материала отмечалось смещение этих примесей к аноду. Воспользовавшись рекомендованными в [55] значениями Z^{*} (для кислорода $Z^* = -1,0;$ для углерода $Z^* = -0,63;$ для азота $Z^* = -1,1)$ и значениями коэффициента диффузии иона примеси *D*, по формуле (4.2) была рассчитана подвижность примесного иона U. Формула (4.4) (v' = UE) позволила рассчитать скорость перемещения иона примеси v'. Расчет k_e для зонной плавки и k'_e в случае ЗПЭП для примесей внедрения проводился с использованием формул (2.3) и (4.5). При проведении вычислений рассматривались варианты, что при плавке в электрическом поле (с вариативностью его подключения) толщина диффузионного слоя δ может изменяться как вследствие более интенсивного перемешивания расплава, так И смены направления электрического поля. Также рассматривалось возможное изменение значения коэффициента диффузии иона примеси *D* в жидкой фазе материала. Результаты расчетов представлены в таблице 4.4.

Расчетное значение равновесного коэффициента для углерода $k_0 = 0,926$ хорошо согласуется с рекомендованным в литературе значением $k_0 = 0,94$ [47].

Таблица 4.4

	Характеристики							
Элемент	k_0	<i>k_e</i> при ЗП	<i>D</i> , 10 ⁻⁴ , см ² /с	<i>U</i> , 10 ⁻³ , см ² /В·с	v′, 10 ⁻⁴ , см/с	v'/ v	<i>k′</i> _е при 3ПЭП	
							Ē	Ē1↓v
Кислород	1,034	1,02	10	4,6	6,9	0,21	1,15	0,88
Азот	0,923	0,96	1	0,51	0,76	0,023	1,02	0,95
Углерод	0,926	0,96	3	0,88	1,3	0,04	1,03	0,95

в электрическом поле (параметры рассчитаны для *v* = 2 мм/мин)

Расчетные значения основных параметров при проведении зонной плавки

При проведении рафинирования гафния методом зонной плавки значения равновесного и эффективного коэффициентов распределения $(k_0 \ u \ k_e)$ для примесей внедрения близки к единице, поэтому очистка от них происходила, в основном, в результате прохождения процесса испарения и, в меньшей степени, при перекристаллизации, в основном, в ходе смещения оксидов и карбидов (описание процесса рафинирования приведено в Разделе 4.2).

Расчет эффективного коэффициента распределения примесей k'_e для зонной плавки в электрическом поле, проводимой со скоростью 2 мм/мин, показал: 1) для газообразующих примесей с отрицательным значением эффективного заряда Z^* очистка будет проходить более интенсивно при наложении электрического поля против направления зонной плавки; 2) значение эффективного коэффициента распределения для кислорода изменяется и становится меньшим единицы ($k'_e = 0,88$), а это подразумевает возможность рафинирования; 3) значения k'_e для углерода и азота можно сделать меньшими, чем значения k_e , характерные для метода ЗП.

Методом зонной плавки концентрации кислорода и углерода были понижены в 1,5 – 2 раза, распределение по длине средней части (наиболее чистой) было равномерным (Раздел 4.2). Применение метода ЗПЭП позволило получить слиток гафния с неравномерным распределением трудноудаляемых металлических и газообразующих примесей по длине образца вследствие совместного прохождения процессов зонной перекристаллизации и электропереноса. Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле проводилось с вариативностью подключения (по направлению и против передвижения плавки). Из наиболее чистой части рафинированного слитка длиной 100 мм вырезались образцы для проведения исследования.

Результаты химического анализа содержания примесей в образцах гафния до и после рафинирования приведены в таблице 4.5 (указано среднее значение после проведения 10 измерений).

Таблица 4.5

	Концентра	$C_0 / C_{3 \Pi \exists \Pi J}$,			
		эффектив-			
	C_0 ,	C _{3П} ,	C _{3I}	ІЭП,	ность
Элемент	исходный	образец	образец по	осле ЗПЭП	ЗПЭП
	материал	после ЗП	Ēħv	Ē1↓v	c Ē1↓v
Гафний	99,58	99,75	99,81	99,85	_
Цирконий	0,23	0,21	0,17	0,12	1,9
Азот	0,003	$4 \cdot 10^{-4}$	8·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	60
Алюминий	0,003	1.10-5	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	> 1500
Вольфрам	$4 \cdot 10^{-4}$	1,3.10-4	1,2.10-4	1,2.10-4	3,3
Железо	0,007	$4 \cdot 10^{-4}$	5.10-6	2.10-5	140
Кальций	0,01	7.10-6	< 3.10-6	< 3.10 ⁻⁶	> 3000
Кислород	0,03	0,02	0,013	0,011	2,52,7
Кремний	0,004	$4 \cdot 10^{-5}$	< 1.10 ⁻⁵	< 1.10 ⁻⁵	> 400
Магний	0,004	5.10-6	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	> 2000
Марганец	0,0003	1.10-5	< 7.10 ⁻⁶	$< 7 \cdot 10^{-6}$	> 50
Медь	0,002	1.10-5	$< 3.10^{-6}$	$< 3.10^{-6}$	> 600
Молибден	0,07	0,02	0,01	0,008	8
Никель	0,01	1.10^{-4}	1.10-5	1.10-5	1000
Ниобий	0,006	$4 \cdot 10^{-3}$	< 1.10 ⁻⁵	< 1.10 ⁻⁵	> 600
Титан	0,003	$2 \cdot 10^{-4}$	< 5.10-5	< 5.10 ⁻⁵	> 60
Углерод	0,04	0,022	0,0021	0,0018	1820
Хром	0,003	$< 2 \cdot 10^{-5}$	< 8.10-6	$< 8.10^{-6}$	375

Результаты химического анализа образцов гафния

Данные таблицы свидетельствуют о незначительном содержании в рафинированном гафнии примесей алюминия, кальция, меди, кремния, титана, железа, никеля, магния, марганца, хрома, которые были удалены в ходе совместного прохождения процессов зонной перекристаллизации и испарения.

Влияние электрического поля сказывается на возможности рафинирования гафния и от трудноудаляемых металлических примесей, в молибдена. Ha рис. 4.25 частности, ОТ циркония И представлено распределение циркония и молибдена по длине образца после трех этапов плавки при вариативном подключении электрического поля (направления электрического поля и зонной перекристаллизации совпадали или были противоположны). Можно заметить смещение этих металлических примесей к аноду (более активное для Мо и относительно плавное для Zr) при исходных начальных концентрациях 0,21 мас. % для циркония и 0,02 мас. % для молибдена. Такой характер смещения свидетельствует об отрицательном значении эффективного заряда иона ($Z^* < 0$) для Zr и Mo в случае рафинирования гафния. При подключении электрического поля против движения зонной плавки процесс рафинирования от этих примесей проходит более активно (это заметно по изменению наклона концентрационных кривых).



Рис. 4.25. Распределение примесей циркония и молибдена по длине слитка гафния после ЗПЭП: 1 – направления зонной плавки и электрического поля совпадают, 2 – направления противоположны

Изучение распределения примесей внедрения в гафнии после ЗПЭП показало, что при проведении процесса в электрическом поле, направление

совпадает с направлением движения зоны, ионы примесей которого Этот процесс, смещаются К аноду. активно проходящий В высокотемпературной β-структуре и жидкой фазе гафния, происходит на фоне зонного перераспределения примесей. На рис. 4.26 (а, б) можно увидеть участок с пониженной концентрацией примесей внедрения (20...60 мм по ближе средней части), концевым участкам концентрации длине К несколько выше.

Значительное снижение концентраций углерода (с 0,04 до 0,0008 мас. %) и азота (с 3·10⁻³ до 5·10⁻⁵ мас. %) при ЗПЭП происходило в результате одновременного прохождения процессов испарения, зонного перераспределения и рафинирования в результате направленного смещения примесей под действием электрического поля. Распределение кислорода по длине слитка свидетельствует о влиянии электрического поля.

Значение микротвердости зависит от концентрации примесей внедрения (минимум микротвердости приходится на минимальные концентрации), причем такая зависимость наиболее характерно проявляется по отношению к кислороду, содержание которого значительно большее, чем углерода и азота (микротвердость $H_{\mu} = 1460$ МПа при концентрации кислорода 0,008 мас. %). На рис. 4.26 (а) можно увидеть корреляцию значений микротвердости и содержания кислорода после проведения зонной плавки в электрическом поле, которое было подключено по направлению ЗП.

Результаты химического анализа (табл. 4.5) свидетельствуют о более эффективном прохождении рафинирования от примесей внедрения при проведении зонной перекристаллизации в электрическом поле, направление которого противоположно движению зоны. При таком варианте проведения ЗПЭП очистка от кислорода происходит в результате следующих процессов: 1) испарение легколетучих оксидов на стадиях прогревания и зонной плавки; 2) зонная перекристаллизация со смещением примесей; 3) интенсификация диффузионного процесса со смещением ионов кислорода к аноду.



Рис. 4.26. Корреляция значений микротвердости (1) и концентрации образца гафния примесей внедрения (2)по длине после ЗПЭП: а) для кислорода, б) для углерода. Направления зонной плавки И электрического поля совпадали

Ha рис. 4.27 представлено распределение примесей внедрения (кислорода и углерода) по длине образца после проведения двух проходов зонной плавки с подключением электрического поля против направления движения зоны. Можно заметить значительное снижение в средней части рафинированного образца содержания кислорода (в исходном гафнии $C_0 = 0.028$ mac. %, ЗП $C_{3\Pi} = 0.02$ mac. % ЗПЭП после И после $C_{3\Pi \exists \Pi} = 0,011 \text{ mac. \%},$ эффективность рафинирования $C_0/C_{3\Pi \Im \Pi} = 2,5$) И углерода ($C_0 = 0,04$ мас. %, $C_{3\Pi} = 0,022$ мас. %, $C_{3\Pi \exists \Pi} = 0,002$ мас. %, эффективность $C_0/C_{3\Pi \exists \Pi} = 20$). Концентрация азота после зонной плавки в электрическом поле равнялась $C_{3\Pi \exists \Pi} = 5 \cdot 10^{-5}$ мас. % ($C_0 = 0,003$ мас. %, $C_{3\Pi} = 0,0004$ мас. %, эффективность $C_0/C_{3\Pi \exists \Pi} = 60$).



Рис. 4.27. Распределение кислорода (1) и углерода (2) по длине слитка гафния после ЗПЭП. Направления движения зонной плавки и электрического поля противоположны

Можно сделать вывод, что зонная плавка в электрическом поле, направленном противоположно передвижению зоны, позволяет проводить эффективное рафинирование гафния от газообразующих примесей, причем с увеличением количества проходов эффективность возрастает.

Влияние подключения электрического поля сказывается на формировании зеренной структуры гафния. Структура более мелкая, чем при зонной плавке, присутствует большая разориентация зерен (рис. 4.28).

Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле позволило получить образцы с содержанием основного металла на уровне 99,85...99,88 мас. %. Концентрация тугоплавких металлических И газообразующих примесей отличается неравномерным распределением по длине слитка. Это позволяет выделять образцы с различным содержанием и проводить исследования свойств отдельных примесей гафния В зависимости от их концентрации.



Рис. 4.28. Фотография микроструктуры гафния после ЗПЭП

4.5. Выводы

1. Экспериментально изучено поведение металлических И газообразующих примесей на различных этапах рафинирования гафния (при высокотемпературном прогреве, проведении зонной перекристаллизации, с использованием вариативности технологических параметров – удельной мощности, остаточного давления в рабочей камере, скорости прохождения плавки, диаметра заготовки и др.). Проведено сравнение и показано хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по содержанию примесных элементов в гафнии. Установлено, что при зонной плавке происходит очистка практически от всех металлических примесей вследствие зонного перераспределения (концентрация как большинства тугоплавких примесей снижена в 1,5...3,5 раза), так и испарения легколетучих примесей со значением приведенного коэффициента испарения g > 0,5 (концентрация алюминия, железа, кальция, кремния, магния и других металлов снижена в 100...400 раз). Получены чистые образцы с содержанием гафния 99,80...99,88 мас. % (чистота исходного йодидного гафния составляла 99,58 мас. %). Содержание циркония (основной примеси) в лучших образцах равнялось 0,065 мас. % (снижение концентрации в 3 раза), суммарное содержание остальных примесей 0,05 мас. %.

2. Расчетным методом и экспериментально исследовано влияние электрического поля на процесс рафинирования гафния при зонной перекристаллизации. Установлено, что при противоположном направлении движения расплавленной зоны и приложенного постоянного электрического поля достигается наилучшая эффективность очистки от примесей внедрения (концентрация азота снижена в 60 раз, углерода – 20, кислорода – 2,5 раза по сравнению с исходным йодидным гафнием).

3. Предложена и реализована комплексная методика получения монокристаллических гафния, высокочистых образцов сочетающая высокотемпературный многократный процесс прогрев, зонной перекристаллизации с малой скоростью движения зоны (1...2 мм/мин), термоциклирование. На вырезанных ориентированных монокристаллических параметры решетки a = 3,1950 A; c = 5,0542 A; образцах определены c/a = 1,5819; плотность дислокаций составила $\rho_d = 1,1\cdot 10^6$ см⁻² (для йодидного гафния $\rho_d = 4,6 \cdot 10^6 \, \text{см}^{-2}$).

4. Проведены металлографические и механические (измерение микротвердости) исследования образцов гафния после различных этапов рафинирования (высокотемпературного прогрева, плавок с различной скоростью, термоциклирования). Показано, что с улучшением чистоты материала значение микротвердости понижается, причем наиболее заметно этот процесс проявляется при снижении концентрации кислорода.

Материалы этого раздела опубликованы в работах - 72, 80, 98.

РАЗДЕЛ 5

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТОГО ГАФНИЯ

5.1. Механические свойства

Для проведения исследований механических свойств гафния из рафинированных слитков вырезалась средняя часть, которая содержит наименьшее количество примесей. Перед началом высокотемпературной прокатки выделенный образец помещался в железную трубку с внутренним диаметром 10 мм, которая при дальнейшей термомеханической обработке использовалась в качестве чехла. Прокатка осуществлялась в продольном направлении в четыре этапа, с постепенным понижением температуры (первый проход осуществлялся при 850 °C, второй – при 700 °C, третий – при 600 °C, четвертый – при 570 °C).

После проведения термообрабатывающих операций ИЗ чехлов извлекались прокатанные полосы гафния толщиной ~ 1,2 мм, длиной 250...270 мм и шириной ~ 15 мм. Общая степень деформации составила s $\approx 68\%$ (рассчитывалась по формуле s = (F-f)/F·100%, где F и f – площадь поперечного сечения заготовки гафния до и после термомеханической обработки). Из полос были вырезаны плоские образцы для проведения механических испытаний. Размер рабочей части образцов составил $2,2 \times 0,9 \times 8,0$ мм с расчетной длиной $\ell_0 = 8,0$ мм.

С целью снятия внутренних напряжений, возникших при прокатке, образцы были завернуты в циркониевую фольгу и подвергнуты отжигу в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 850 °C в течение двух часов. Среднее значение микротвердости прокатанных образцов составило до проведения операции отжига $H_{\mu} = 2730$ МПа, после отжига - $H_{\mu} = 1850$ МПа. Фотографии микроструктуры образцов гафния после прокатки и после проведения отжига (размер зерен составлял от 20 до 100 мкм), приведены на рис. 5.1 (а, б).

Испытания на растяжение образцов гафния проводились на установке «Instron-5581». Ниже приведены фотографии образцов, подготовленных для иссследований механических свойств (рис. 5.2).



Рис. 5.1. Фотографии микроструктуры образцов прокатанного гафния: а) до отжига, б) после отжига





Рис. 5.2. Образцы гафния до и после проведения испытаний на разрыв

Полученные результаты испытаний представлены на диаграмме (рис. 5.3) [99]. Температурные зависимости механических характеристик гафния образцов рафинированного проявляют характерные для высокочистых металлов особенности. Прочностные характеристики (предел прочности $\sigma_B(T)$ и условный предел текучести $\sigma_{0,2}(T)$) описываются плавными кривыми, снижающимися с ростом температуры от значений $\sigma_{\rm B} = 230$ МПа и $\sigma_{0,2} = 178$ МПа при 20 °С до значений $\sigma_{\rm B} = 60$ МПа и σ_{0.2} = 50 МПа при 700 °С. Пластичность гафния с ростом температуры повышается: температурная зависимость относительного удлинения $\delta(T)$

выражена плавно возрастающей кривой со значениями $\delta = 52 \%$ при 20 °C, 72 % при 500 °C и 110 % при 800 °C. В области температур 300...500 °C наблюдается плато со слабым ростом δ (T), а область 500...800 °C характеризуется более интенсивным ростом значения относительного удлинения.



Рис. 5.3. Температурная зависимость механических характеристик рафинированного гафния:

- 1) предел прочности σ_B ;
- 2) условный предел текучести $\sigma_{0,2}$;
- 3) относительное удлинение δ

При анализе и сравнении полученных данных для зонноочищенного гафния с результатами ранее проведенных исследований необходимо учитывать факторы, которые могут оказать влияние на механические характеристики. Таковыми являются различия в количестве примесей И газовых), (металлических виде и условиях механико-термической обработки обжатия, (степень направление прокатки, температура обработки и т.д.). Также надо учитывать методику и особенности проведения испытаний, форму и размеры образцов [110].

В работах [56, 58] изучались температурные зависимости прочностных и пластических характеристик йодидного и кальциетермического гафния. В

результате проведения испытаний механических свойств были выявлены некоторые особенности. Например, были замечены аномальные явления в зависимостях $\sigma_B(T)$, $\sigma_{0,2}(T)$, $\delta(T)$, что выражалось в снижении пластичности температур 400...700 °С области И гафния В росте прочностных характеристик в интервале 600...750 °С. Аномалии механических свойств наблюдались ранее при исследованиях многих металлов и сплавов (железо, медь, никель, алюминий, цинк, углеродистые и нержавеющие стали) [101]. Объяснение существованию таких явлений основывалось на нескольких гипотезах. Согласно одной версии, внутри зерна могут происходить изменения. прохождением процессов связанные С упорядоченияразупорядочения, рекристаллизации, старения, распада твердого раствора и др. Другая гипотеза предполагала, что такое явление обусловлено характеристиками и особенностями тепловых колебаний атомов решетки. Наблюдавшееся аномальное поведение механических свойств гафния авторы работы [58] связывали с проявлением деформационного старения, которое выражалось в закреплении дислокаций примесями.

Анализируя перечисленные версии, надо отметить, что для рафинированного гафния многие из таких факторов могут значительно снизить свое влияние или вообще не проявиться (это является следствием высокой чистоты материала). В таком случае будут ослаблены (или даже исключены) аномальные эффекты, которые выражались в росте прочности и снижении пластичности в некоторых температурных интервалах, что наблюдалось при проведении испытаний на образцах йодидного и кальциетермического гафния.

Сравнивая результаты испытаний механических свойств ЗП гафния с ранее проведенными исследованиями для йодидного гафния марки ГФИ (рис. 1.1) [58] и кальциетермического гафния марки ГФЭ-1 (рис. 1.2) [59], можно отметить, что для рафинированного гафния значения предела прочности $\sigma_{\rm B}$ в интервале температур 20...700 °C значительно ниже, чем измеренные на образцах кальциетермического гафния (230 МПа против
660 МПа при 20 °С, 92 МПа против 260 МПа при 600 °С) (рис. 5.4).

Значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ для зонноплавленного гафния в интервале температур 20...700 °C также значительно ниже, чем для кальциетермического гафния (178 МПа против 350 МПа при 20 °C, снижение $\sigma_{0,2}$ в два раза; 75 МПа против 175 МПа при 600 °C) (рис. 5.5).



Рис. 5.4. Температурная зависимость предела прочности ов:

- 1 гафний после зонной плавки;
- 2 гафний ГФЭ-1



Рис. 5.5. Температурная зависимость условного предела текучести σ_{0,2}:

1 – гафний после зонной плавки;

2 – гафний ГФЭ-1

Более высокими являются значения относительного удлинения для рафинированного гафния. Значение δ при 20 °C для 3П гафния равно 52 % против 30 % для йодидного гафния марки ГФИ (увеличение δ на ~ 70 %), при 400 °C для 3П гафния δ = 70 % (δ = 45 % для йодидного), при 600 °C для 3П Hf δ = 82 % против 38 % для йодидного гафния (увеличение δ на 115 %) (рис. 5.6).



Рис. 5.6. Температурная зависимость относительного удлинения δ:

1- гафний после зонной плавки;

2 – йодидный гафний ГФИ

Наличие плато на диаграмме температурной зависимости δ (T) для образцов зонноплавленного гафния может быть связано с активизацией окислительных процессов в температурной области 300...500 °C. Более стремительный рост кривой δ (T) в высокотемпературной области 500...800 °C можно объяснить проявлением процесса зернограничного проскальзывания, который возможен при высокой чистоте материала и малом размере зерен (от 20 до 100 мкм, рис. 5.1).

5.2. Электросопротивление и теплопроводность гафния при низких температурах

Выполнение процесса бестигельной зонной перекристаллизации позволило получить слитки гафния с малым содержанием примесей.

В результате исследования электросопротивления стержней при температуре жидкого азота (77,4 К) была произведена выборка по наибольшему значению отношения удельных электросопротивлений ρ (300K) / ρ (77,4 K). Из средней части отобранных проб методом электроэрозионной резки были вырезаны 60×1.5×1.5 мм образцы c линейными размерами для исследования теплопроводности и электросопротивления гафния после зонной плавки при низких температурах. После проведения измерений при температуре кипения гелия (≈4,2 K) был выбран лучший образец со значением отношения относительного электросопротивления $R_{oct} = R (300 \text{ K}) / R (4,2 \text{ K}) = 35$ (образец № 1) [102].

Рафинирование гафния от весьма близкого по химическим свойствам циркония представляет наибольшую трудность [24, 54]. Бестигельная зонная плавка с электронно-лучевым нагревом позволила снизить концентрацию циркония в исследованном образце № 1 до 0,17 ат. % (содержание гафния – 99,81 ат. %).

Также исследовались образцы исходного йодидного гафния, содержащего 99,6 ат. % Нf и 0,3 ат. % Zr. Чистота отобранного образца йодидного гафния характеризовалась величиной относительного электросопротивления $R_{ocr} = 22$ (образец № 2).

Электросопротивление образцов № 1 и № 2 измерялось в интервале температур 4,2...300 К по стандартной четырехзондовой методике.

Температурная зависимость удельного электросопротивления для образцов йодидного и рафинированного гафния показана на рис. 5.7 вместе с литературными данными о гафниевом образце (97,5 ат. % Hf, 2 ат. % Zr) [103].

При высоких температурах зависимость $\rho(T)$ образцов № 1 и № 2 отклоняется вверх от линейного хода (значение производной $d\rho/dT$ увеличивается с ростом температуры), а не стремится сверху к постоянному пределу, что характерно для зависимости $\rho(T)$, описываемой формулой Блоха-Грюнайзена (формула позволяет охарактеризовать температурную зависимость части удельного электросопротивления металлов,

обусловленной рассеянием электронов проводимости на тепловых колебаниях атомов кристаллической решётки) [104].



Рис. 5.7. Температурная зависимость остаточного удельного электросопротивления образцов: 1) зонноплавленного Hf; 2) йодидного Hf; 3) литературные данные [103]

Значение остаточного удельного электросопротивления для образца высокочистого гафния $\rho_0(1) = 0,982 \cdot 10^{-8}$ Ом·м значительно ниже, чем для йодидного гафния – $\rho_0(2) = 1,675 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. При T ≈ 10 К зависимость $\rho(T)$ для образца № 2 проходит через мелкий минимум глубиной ≈ 1 % от $\rho_0(2)$. Такое явление наблюдалось и при исследованиях, проведенных с некоторыми другими металлами [105]. Для образца гафния высокой чистоты № 1 минимум не был обнаружен.

Теплопроводность образцов измерялась интервале В температур 4,2...300 К по методу одноосного стационарного теплового потока. Температурные зависимости теплопроводности $\lambda(T)$ образцов №1 и №2 приведены на рис. 5.8 вместе с зависимостью, рекомендованной для образца гафния с отношением R_{ост} ≈ 8,6 [106]. В интервале температур 25...30 К для наблюдается максимум теплопроводности (область образцов гафния неупругого рассеяния электронов на фононах). По мере увеличения чистоты максимум имеет тенденцию смещения в сторону более низких температур и увеличивается по высоте (такое поведение теплопроводности характерно и для некоторых других чистых металлов [105]). Высота и положение максимума теплопроводности: $\lambda_{max} \approx 53 \text{ Bt} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при $T_{max} \approx 26 \text{ K}$ для образца № 1 ($R_{oct} = 35$); для образца № 2 ($R_{oct} = 22$) $\lambda_{max} \approx 39 \text{ Bt} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при $T_{max} \approx 28 \text{ K}$.



Рис. 5.8. Температурная зависимость теплопроводности образцов гафния: 1) зонноплавленный Hf; 2) йодидный Hf; 3) литературные данные [106]

Справа от максимума (рис. 5.8) теплопроводность образцов монотонно уменьшается с ростом температуры (это область упругого рассеяния электронов на фононах), не проявляя тенденции к насыщению во всем исследованном диапазоне температур (до 300 К), причем для образца № 1 уменьшение выражено в большей степени. Надо отметить, что такой ход графика теплопроводности происходит в той же области температур, где электросопротивление отклоняется вверх от линейного хода, то есть можно предположить общность природы этих процессов.

Отклонение при высоких температурах электросопротивления чистого гафния от линейного хода, а теплопроводности от постоянного значения можно связать с влиянием формы кривой плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми при наличии *s-d* рассеяния [99, 107]. Согласно этой модели, во всем исследованном интервале температур экспериментальные

результаты по электрическому сопротивлению образцов № 1 и № 2 можно с высокой степенью точности ($\Delta \rho / \rho \approx 0.6$ %) аппроксимировать формулой:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}^{s-s}(T) + \rho_{ph}^{s-d}(T) \cdot \left[1 - g_\rho T^2\right]$$
(5.1)

Сопротивления, обусловленные *s*-*s* и *s*-*d* рассеянием электронов на фононах, описываются формулой Блоха-Грюнайзена:

$$\rho_{ph}^{s-s}(T) = C_{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^{5} \cdot \int_{0}^{\theta/T} \frac{x^{5} e^{x}}{\left(e^{x} - 1\right)^{2}} dx ; \qquad (5.2)$$

$$\rho_{ph}^{s-d}(T) = C_3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx , \qquad (5.3)$$

где θ - это температура Дебая.

Параметр $g_p(5.1)$ выражается формулой:

$$g_{\rho} = \frac{(\pi k_B)^2}{6} (3v_1^2 - v_2 + p), \qquad (5.4)$$

где *k*_{*B*} – постоянная Больцмана.

Множитель [1 - $g_{\rho}T^2$] в формуле (5.1) связан с формой кривой плотности электронных состояний $N(\varepsilon)$ и положением уровня Ферми v_n , которое можно представить в виде [105]:

$$v_n = \left[\frac{1}{N(\varepsilon)} \frac{d^n N(\varepsilon)}{d\varepsilon^n}\right]_{\varepsilon = \varepsilon p}.$$
(5.5)

Параметр p в (5.4) линейно зависит от v_1 [108].

Изменение температуры Дебая вследствие теплового расширения учитывалось, как $\theta(T) = \theta_0 \exp(-3\alpha_H \gamma_G T)$, где $\alpha_H \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – среднее значение коэффициента теплового линейного расширения гафния в интервале 77... 300 К и $\gamma_G \approx 2$ – это постоянная Грюнайзена. Аппроксимация температурной зависимости электросопротивления для образцов гафния, выполненная с помощью формул (5.1) – (5.4), изображена на рис. 5.7 сплошными линиями. Средняя погрешность аппроксимации данных для образцов № 1 ($\approx 0,5\%$) и для № 2 (> 1%) достигалась при значениях параметров, приведенных в таблице 5.1 [109].

Таблица 5.1

Параметры	Образцы гафния			
	№ 1	Nº 2	данные из [105]	данные из [106]
<i>C_{Zr}</i> , ат. %	0,17	0,3	2	_
$ ho_0, imes 10^{-8}, ext{Om} \cdot ext{M}$	0,982	1,675	6,3	4,23
<i>C</i> ₃ , ×10 ⁻⁸ , Ом·м	21,2	20,4	22,2	_
<i>C</i> ₅ , ×10 ⁻⁸ , Ом∙м	46,1	41,3	40,1	_
<i>θ</i> ₀ , K	230,4	209	195	_
$g_{ ho}, imes 10^{-6}, { m K}^{-2}$	- 0,7	- 3,8	- 0,7	_
$3\alpha_H\gamma_G, \times 10^{-4}$	4,9	_	_	_
a_T , м·К ² ·Вт ⁻¹	0,322	0,491	_	1,12
<i>b</i> , ×10 ⁻⁶ , м·Вт ⁻¹ ·К ⁻¹	9,3	9,2	_	3,8
L, ×10 ⁻⁸ , Вт•Ом•К ⁻²	3,05	3,41	_	3,79
$(L-L_0)/\rho_0, BT \cdot M^{-1} \cdot K^{-2}$	0,62	0,57	_	0,32

Параметры аппроксимации температурных зависимостей электросопротивления и теплопроводности

Данные таблицы 5.1 показывают, что различие в чистоте образцов (массовое содержание циркония являлось наибольшим из всех примесей; по концентрации циркония $C_{\rm Zr}$ образцы различаются значительно) проявляется не только на значительном уменьшении остаточного удельного электросопротивления ρ_0 ($\rho_0 = 0.982 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для образца № 1), но и на

увеличении значения температуры Дебая θ_0 ($\theta_0 = 230,4$ К для образца № 1, $\theta_0 = 209$ К для образца № 2), а также на прохождении процесса *s-s* рассеяния электронов на фононах (параметр C_5 в формуле 5.2). В частности:

$$\rho_0(C_{Zr}) = (0.66 \pm 0.18) + (2.83 \pm 0.16) \cdot C_{Zr} \quad (\text{MKOM} \cdot \text{CM}),$$

 $\theta_0 (C_{Zr}) = (223 \pm 11) - (15 \pm 9) \cdot C_{Zr}$ (K).

Высокотемпературная теплопроводность описывается формулой, являющейся уточнением закона Видемана-Франца (согласно закону, для металлов отношение коэффициента теплопроводности λ к удельной электрической проводимости σ пропорционально температуре, т.е. $\lambda/\sigma = LT$, где L – число Лоренца) [110]:

$$\lambda \approx \frac{LT}{\rho(T)} \left[1 + g_{\lambda} T^2 \right], \tag{5.6}$$

где
$$g_{\lambda} = \frac{(\pi k_B)^2}{6} \left(\frac{37}{5} v_1^2 - \frac{21}{5} v_2 + q \right).$$
 (5.7)

В (5.6) учитывается, что остаточное удельное электросопротивление является обратной величиной к удельной электрической проводимости, т.е. $\rho = l/\sigma$, слагаемое *q* в (5.7) является линейной функцией от v_l [111].

Параметр $g_{\lambda}(5.7)$, также как и g_p (5.4), зависит от формы кривой плотности электронных состояний и положения уровня Ферми [105]. Этот эффект сильнее выражен у более чистого образца № 1, о чем свидетельствует пересечение линий теплопроводности $\lambda(T)$ вблизи 185 К (рис. 5.8).

Величина $g_{\lambda} = -5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ позволила обеспечить среднюю погрешность аппроксимации для образцов № 1 и № 2 в интервале 90...300 К. Пренебрегая в (5.4) и (5.7) величинами *p* и *q*, а также исключая *v*₂, можно оценить величину *v*₁, воспользовавшись значениями g_{ρ} и g_{λ} . Полученная оценка по порядку величины соответствует расчетным данным о плотности электронных состояний в гафнии [110]. Аппроксимация температурной зависимости теплопроводности, выполненная при помощи формул (5.6) и (5.7), изображена на рис. 5.8 сплошными линиями. При температурах ниже 25 К, то есть слева от максимума (область упругого рассеяния электронов на примесях), температурная зависимость теплопроводности исследованных образцов с точностью около 3 % может быть описана хорошо известным для электронной теплопроводности соотношением [112]:

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{a_T}{T} + b \cdot T^2, \quad \text{где } a_T = \rho_0 / L.$$
(5.8)

Параметр a_T описывает упругое рассеяние электронов на примесях, b – неупругое рассеяние электронов на фононах. Обычно $a_T = \rho_0 / L_0$ (L_0 – полученное Зоммерфельдом в рамках квантовой статистики значение коэффициента числа Лоренца L, $L_0 = \pi^2/3 (k_B/e)^2 \approx 2,47 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻², где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона). В рассматриваемом случае образцов гафния:

- для образца № 1 а_T = 0,322 м·К²·Вт⁻¹ и ρ₀ = 0,982·10⁻⁸ Ом·м;
- для образца № 2 $a_T = 0,491$ м·К²·Вт⁻¹ и $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Расчеты позволили найти значение числа Лоренца L:

- для образца № 1: $L = 3,05 \cdot 10^{-8}$ (Вт•Ом•К⁻²), что на 23,5 % превосходит зоммерфельдовское значение L_0 ;
- для образца № 2: *L* = 3,41·10⁻⁸ (Вт·Ом·К⁻²), на 38 % выше значения *L*₀.

Таким образом, можно сказать, что значение числа Лоренца для образцов № 1 и № 2 при низких температурах превышает зоммерфельдовское значение L_0 , приближаясь к нему по мере уменьшения содержания примесей. В таблице 5.1 приведены значения a_T , *b* и *L* для образцов № 1 и № 2, а также литературные данные [103].

Для низкотемпературной области можно указать две возможные причины превышения значения числа Лоренца над зоммерфельдовским значением (т.е. $\lambda \rho / T > L_0$).

С одной стороны, причиной отклонений от закона Видемана – Франца

при низких температурах может быть вклад фононов в перенос тепла. В [112, 113] работах указывалось, что В области остаточного электросопротивления решеточная теплопроводность металла, ограниченная фононов электронах, может линейно рассеянием на изменяться С температурой, то есть так же, как и электронная при упругом рассеянии на примесях. Выделение фононной теплопроводности с использованием зоммерфельдовского значения числа Лоренца, выраженное формулой:

$$\lambda_{ph} = \frac{T(L - L_0)}{\rho_0} , \qquad (5.9)$$

приводит к величинам фононной теплопроводности, которые убывают с ростом концентрации примесей (нижняя строка таблицы 5.1). Причем известно, что решеточная теплопроводность металлов растет по мере увеличения концентрации примесей.

Другой причиной указанных расхождений с законом Видемана-Франца при низких температурах может быть неупругое рассеяние электронов на примесях и деформация фононного спектра под влиянием примесей. В работе [114] для сплавов с тяжелыми примесями было обнаружено значительное превышение числа Лоренца над зоммерфельдовским значением при низких температурах. В рассматриваемом случае образца высокочистого гафния ($R_{oct} = 35$) все примеси, в основном, легкие, но отклонения от закона Видемана-Франца качественно подобны, поэтому можно связать эти расхождения в первую очередь с неупругим рассеянием электронов на примесях.

5.3. Акустические свойства в интервале температур 77...300 К

На рафинированных образцах гафния, полученных методом зонной перекристаллизации, изучалось влияние чистоты и совершенства монокристаллов на структурно-чувствительную характеристику – коэффициент поглощения ультразвука [109, 115]. Исследовались два типа монокристаллов: тип (*a*) – образцы, полученные вырезкой из прутка

йодидного гафния; тип (*b*) – образцы гафния после зонной плавки (описание метода вырезки монокристаллов приведено в Разделе 4.3). Образцы были огранены вдоль и нормально к направлению кристаллографической оси [0001], что обеспечило ориентацию векторов распространения и поляризации акустической волны под углами 0° и 90° относительно *с*-оси.

По данным лазерного масс-спектрометрического анализа содержание основной примеси циркония в образцах монокристаллов равнялось 0,3 мас. % (тип (a)) и 0,1 мас. % (тип (b)), суммарное содержание прочих примесей не 0,05 мас. %. превышало Величины отношения относительного электросопротивления образцов были равны $R_{oct} = 22$ (*a*) и $R_{oct} = 35$ (*b*). Акустические исследования проводились с использованием импульсного метода резонансной ультразвуковой спектроскопии ПО схеме на прохождение.

Hf *(b)* Монокристаллы (a)И ориентировались с выделением кристаллографических осей [0001], $[1\overline{1}00]$ и $[2\overline{1}\overline{1}0]$ с точностью 0,5°, вдоль которых распространялись упругие продольные (L) и поперечные (S) плоскополяризованные акустические волны, создаваемые пьезопреобразователями из ниобата лития (LiNbO₃) с собственной частотой 50 МГц. В исследованиях применялась импульсная техника с использованием метода акустического моста [116, 117].

При частотах 20, 50 и 150 МГц прецизионно измерялась температурная зависимость изменения коэффициента поглощения ультразвука $\Delta \alpha_L$ (Т) вдоль гексагональной *с*-оси (рис. 5.9) и $\Delta \alpha_S$ (Т) нормально к *с*-оси (направление [1100]) (рис. 5.10). Исследования выполнялись в температурном интервале 77...300 К с шагом 0,2 К. Данные указаны с вычетом фона измерения.

Кривые $\Delta \alpha_L$ (Т) и $\Delta \alpha_S$ (Т) в первом приближении разбиваются на три характерных участка. В интервале 77...120 К (значение температуры 120 К выделено пунктирной линией) отмечается практически линейный ход кривых, обусловленный, в основном, фонон-фононным взаимодействием.

В промежуточной области 125...180 К наблюдается добавление вклада в поглощение от несовершенства кристаллов (примеси, дислокации и т.д.).

При T > 200 К изменение поглощения определяется исключительно дефектами решетки. Кривые $\Delta \alpha_L$ (T) при рассматривании монокристаллов типов (*a*) и (*b*) характеризуют проявление диссипации упругой энергии.

Различие в ходе кривых (рис. 5.9, *a*, *б*) при проведении измерений с частотой 50 МГц можно интерпретировать как более заметное проявление вклада в диссипацию упругой энергии процессов дислокационного трения (вследствие различного типа дислокаций). Если в образце йодидного гафния (тип (*a*)) преобладают в силу особенностей кристаллизации винтовые дислокации, то в образце гафния после зонной плавки более вероятно преимущественное изотропное распределение краевых дислокаций [91].

Наиболее отчетливо вклад винтовых дислокаций проявляется при температуре выше 170 К, когда имеет место характерный излом в температурном ходе. Некоторая размытость максимумов на графике указывает на присутствие резонансного дислокационного трения.



Рис. 5.9. Температурная зависимость изменения коэффициента поглощения продольного ультразвука Δα_L (распространение вдоль направления [0001]) для монокристаллов йодидного (*a*) и зонноплавленного гафния (*б*)

Существенное отличие вида зависимости $\Delta \alpha_L$ (Т) для монокристаллов (*a*) и (*b*) при 20 МГц указывает, что в зонноплавленном гафнии выше 120 К более выражено проявляются релаксационные процессы ангармоничного фононного рассеяния (это подтверждает волнообразный характер кривой на рис. 5.9, *б*) [109, 118].

На графиках температурной зависимости изменения коэффициента поглощения ультразвука $\Delta \alpha_{\rm S}$, распространяющегося нормально к *с*-оси (направление [1100]), перечисленные эффекты проявляются в меньшей степени (рис. 5.10, *a*, *б*).



Рис. 5.10. Температурная зависимость изменения коэффициента поглощения ультразвука Δα_S, распространяющегося нормально к гексагональной оси (направление [1100]), для монокристаллов йодидного (*a*) и ЗП гафния (*б*)

Результаты измерений температурной зависимости скорости распространения продольного ультразвука V_L частотой 50 МГц в монокристаллах гафния представлены на рис. 5.11.

Можно заметить, что для монокристалла высокочистого гафния характерны более высокие значения скорости распространения продольного

ультразвука по сравнению с монокристаллом йодидного гафния (при температуре 300 К разница в значениях составляет ~ 5 %). Это можно объяснить более высоким структурным совершенством (чистота материала, плотность дислокаций) зонноплавленного гафния.

Плотность дислокаций ρ_d определялась в ходе проведения металлографических исследований при подсчете ямок травления. Для образца йодидного гафния плотность дислокаций составила $\rho_d = 4,6\cdot 10^6$ см⁻², для образца после зонной плавки значение было значительно меньшим – $\rho_d = 1,1\cdot 10^6$ см⁻².



Рис. 5.11. Температурная зависимость скорости распространения продольного ультразвука V_L частотой 50 МГц в монокристаллах йодидного (1) и зонноплавленного (2) гафния

В температурном интервале 78...300 K исследовалось влияние температуры упругие диссипативные свойства на И чистого поликристаллического гафния методом воздействия высокочастотным малой амплитуды (амплитуда упругим полем ультразвуковой деформации $\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$) [118].

Образцы вырезались из прутка гафния после ЗП, затем шлифовались до получения плоскопараллельных плоскостей. Размер исследуемых образцов после подготовки равнялся 4×4×5 мм. Чистота зонноплавленного Hf

составляла 99,9 мас. %, при этом содержание основной примеси циркония равнялось 0,065 мас. %, кислорода – 0,021 мас. %. Отношение относительного электросопротивления составило $R_{oct} = 34$.

измерений Результаты температурной зависимости скорости продольного V_L и поперечного V_S ультразвука частотой 50 МГц в поликристаллическом гафнии представлены на рис. 5.12. Диаграмма имеет характерный ВИД, соответствующий поведению силовых параметров межатомного взаимодействия при тепловом расширении (отрицательный ход кривой). Немонотонность температурной зависимости скорости при T ~ 120 К (на рис. 5.12 обозначено пунктирной линией) вызвана интенсификацией релаксационных процессов ангармоничного фононного рассеяния.



Рис. 5.12. Температурная зависимость скорости продольного V_L и поперечного V_S ультразвука частотой 50 МГц в поликристаллическом зонноплавленном гафнии

На рис. 5.13 представлена температурная зависимость изменения коэффициента поглощения $\Delta \alpha_L(T)$ продольного ультразвука с частотами 50 и 150 МГц. Вид графиков свидетельствует о диссипации упругой энергии, обусловленной, главным образом, релаксационными процессами фононного типа. Наблюдаемые нерегулярности на графике коэффициента поглощения продольного ультразвука с частотой 50 МГц при температурах выше 170 К (рис. 5.13 (а)), проявляющиеся в виде размытых максимумов, указывают на наличие потерь, обусловленных резонансным дислокационным трением (в рамках струнной модели Гранато и Люке). Подтверждением этого является

гладкий ход графиков $V_L(T)$ и $V_S(T)$ (рис. 5.12), а также отсутствие аномалий на температурной зависимости $\Delta \alpha_L(T)$ при частоте ультразвука 150 МГц (рис. 5.13 (б)).



поглощения продольного ультразвука $\Delta \alpha_L(T)$ с частотой:

а) 50 МГц; б) 150 МГц

рекомендованным методикам [119], вычисление динамических По упругих модулей для монокристаллов металлов выполняется по упругим модуля упругости, которые можно определить по тензора постоянным экспериментальным значениям скорости распространения продольного и поперечного ультразвука определенных кристаллографических В Исследованный образец высокочистого гафния направлениях. имел поликристаллическую структуру (на фотографиях микроструктуры (рис. 4.11) видно наличие нескольких крупных зерен или одного зерна).

При измерении скорости поперечного ультразвука изменялось направление вектора поляризации ультразвука (направление сдвиговой деформации). Результаты показали, что скорость менялась практически в рамках погрешности измерения. При анализе вычислений упругих модулей, в любом случае, требуется делать поправку на поликристалличность образца.

Согласно классической теории упругости, распространение упругой волны в изотропном твердом теле можно представить в виде системы уравнений, описывающих динамические смещения волновых вдоль распространения волны (такая волна называется продольной co скоростью V_L) И В плоскости, перпендикулярной направлению распространения (поперечная волна со скоростью V_S) [119]. Скорость продольной и поперечной волны в однородной изотропной среде выражается формулами:

$$V_L = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \qquad (5.10)$$

$$V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad , \tag{5.11}$$

где *В* – модуль объемного всестороннего сжатия, *G* – модуль сдвига, *ρ* – удельная плотность материала.

В другом виде:

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad , \tag{5.12}$$

$$V_S = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} \qquad , \tag{5.13}$$

где *Е* – модуль упругости (модуль Юнга), *σ* – коэффициента Пуассона.

Выражение упругих модулей через параметры скорости V_L и V_S можно представить формулами:

$$G = \rho V_S^2 \quad , \tag{5.14}$$

$$B = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right), \tag{5.15}$$

$$\sigma = \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{2(V_L^2 - V_S^2)} , \qquad (5.16)$$

$$E = \rho V_S^2 \left(\frac{3V_L^2 - 4V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \right) \quad .$$
(5.17)

126

C использованием формул (5.14 – 5.17), проводилось вычисление динамических упругих характеристик (модулей Юнга *E*, сдвига *G*, всестороннего сжатия B и коэффициента Пуассона σ) по экспериментальным результатам измерения скорости распространения продольного (V_L) и частотой 50 МГш поперечного (V_S) ультразвука с В образце поликристаллического зонноплавленного гафния (удельная плотность $\rho_{Hf} = 13,31 \, c/cm^3$). Расчетные результаты представлены в виде графиков на рис. 5.14.

Можно заметить, что зависимость упругих модулей имеет отрицательный температурный ход. Это обусловлено уменьшением силовых параметров межатомного взаимодействия при тепловом расширении.

При T ~ 120 К (на рис. 5.14 обозначено пунктирной линией) наблюдается характерный излом температурной зависимости упругих характеристик. Причиной проявления более интенсивного характера смягчения материала выше 120 К является усиление релаксационных процессов ангармонического фононного рассеяния [109].

Сравнивая полученные методом измерения скоростей распространения ультразвука данные об упругих характеристиках рафинированного гафния с литературными данными [3, 24], представленными в табл. 1.2, можно отметить, что при 300 К для зонноплавленного Hf модуль Юнга равняется 127 ГПа (против 140 ГПа), модуль сдвига – 51,9 ГПа (против 54,2 ГПа), коэффициент Пуассона – 0,21 (против 0,29). Такие значения характеристик являются следствием улучшения чистоты гафния в ходе проведения зонной перекристаллизации. В исследованном температурном интервале 78...300 К коэффициент Пуассона очищенного гафния для изменялся В пределах 0,21...0,24.



Рис. 5.14. Температурные зависимости упругих характеристик зонноплавленного поликристаллического гафния: а) модуль Юнга Е, б) сдвига G, в) всестороннего сжатия B, г) коэффициент Пуассона

5.4. Выводы

1. Исследование механических свойств зонноплавленного гафния показало, что прочностные и пластические свойства (предел прочности $\sigma_{\rm B}$, условный предел текучести относительное удлинение δ) $\sigma_{0.2}$ И характеризуются плавным ходом кривых во всем температурном интервале 20...700 °С, что характерно для высокочистого материала. Прочностные характеристики $\sigma_B(T)$ и $\sigma_{0,2}(T)$ снижаются с ростом температуры от значений $\sigma_{\rm B} = 230$ МПа и $\sigma_{0.2} = 178$ МПа при 20 °С до значений $\sigma_{\rm B} = 92$ МПа и σ_{0.2} = 75 МПа при 600 °С (для кальциетермического гафния при 20 °С

 $\sigma_{\rm B} = 660 \text{ MПа}$ и $\sigma_{0,2} = 350 \text{ МПа}$, при 600 °C $\sigma_{\rm B} = 260 \text{ МПа}$ и $\sigma_{0,2} = 175 \text{ МПа}$; т.е. снижение значения $\sigma_{0,2}$ в два раза для высокочистого гафния). Более высокими являются значения пластичности: относительное удлинение δ при 20 °C для зонноплавленного гафния равно 52 % (против 30 % для йодидного гафния, увеличение δ на ~ 70 % для высокочистого гафния), при 400 °C для зонноплавленного гафния $\delta = 70 \%$ ($\delta = 45 \%$ для йодидного), при 600 °C для Нf после 3П $\delta = 82 \%$ против $\delta = 38 \%$ для йодидного Hf, т.е. увеличение δ на 115 %. Таким образом, выявлено значительное разупрочнение и пластификация зонноплавленного материала по сравнению с йодидным и кальциетермическим гафнием.

2. Изучение характеристик электросопротивления образцов гафния при низких температурах показало, что улучшение чистоты материала значительно снижает значение остаточного удельного электросопротивления (для образца высокочистого гафния $\rho_0 = 0,982 \cdot 10^{-8}$ Ом·м %, для йодидного гафния $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8}$ Ом·м).

3. Исследование теплопроводности образцов гафния в интервале температур 4,2...300 K показало увеличение значения максимума теплопроводности и смещение в сторону более низких температур при улучшении чистоты материала, приходившееся на область неупругого рассеяния электронов на фононах. Так, для образца высокочистого гафния с отношением относительного электросопротивления R_{ост} = 35 максимум теплопроводности $\lambda_{\text{max}} \approx 53 \text{ Вт·м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ наблюдался при температуре T $\approx 26 \text{ K}$ (для йодидного – $\lambda_{max} \approx 39 \text{ Вт·м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 28 К). При низких температурах значение числа Лоренца по мере повышения чистоты материала приближается к зоммерфельдовскому значению (для высокочистого гафния $L = 3,05 \cdot 10^{-8} \text{ Вт-Ом-K}^{-2}$, для йодидного Hf – $L = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ Вт-Ом-K}^{-2}$).

4. Изучено влияние чистоты и структурного совершенства на акустические свойства высокочистого поли- и монокристаллического гафния в интервале 77...300 К. Показано, что различия в температурной зависимости скорости распространения продольного ультразвука в монокристаллах

йодидного и зонноплавленного гафния связаны с примесной чистотой и структурным совершенством, а изменение коэффициента поглощения ультразвука $\Delta \alpha_L$ при частотах 20, 50 и 150 МГц – с проявлением диссипации упругой энергии вследствие примесной чистоты (проявляется в наклоне кривых $\Delta \alpha_L$), дислокационной структуры и процессов дислокационного трения (заметно при 50 МГц в наличии максимумов на кривых $\Delta \alpha_L$), фононного рассеяния (активизация при T = 120 К, что заметно при 20 МГц).

5. По скорости измерениям распространения продольного И поперечного образцах поликристаллического гафния ультразвука В построены диаграммы температурных зависимостей упругих характеристик (модулей Юнга, сдвига, всестороннего сжатия, коэффициент Пуассона). Установлено, что для зонноплавленного гафния при 300 К модуль Юнга равняется 127 ГПа (против 140 ГПа для йодидного гафния), модуль сдвига – 51,9 ГПа (против 54,2 ГПа), коэффициент Пуассона – 0,21 (против 0,29).

Материалы этого раздела опубликованы в работах – 99, 100, 102, 109.

выводы

В результате проведения расчетов и экспериментальных исследований решена важная научная задача определения физических закономерностей поведения металлических и газовых примесей при рафинировании гафния методом вертикальной бестигельной зонной плавки, получения и исследования высокочистых образцов поли- и монокристаллического гафния с комплексом более совершенных физических и механических свойств.

По результатам работы можно сделать следующие обобщающие выводы:

1. На основе расчетов и экспериментальных исследований установлены закономерности поведения примесей малой концентрации (менее 0,2 мас. %) при рафинировании гафния методом вертикальной бестигельной зонной плавки в вакууме, а именно: примеси со значением приведенного g > 0.5(Al, Fe, Ca, Mg, Cr, Cu) коэффициента испарения удаляются, в основном, за счет испарения (концентрация уменьшена в 100...400 раз после двух плавок в вакууме 1.10⁻⁴ Па со скоростью 4...16 мм/мин); уменьшение содержания примесей с g < 0.5 (Zr, Mo, Nb) происходит при зонном перераспределении со смещением их в конечную часть образца В 1,5...3,5 раза (концентрация уменьшена после трех плавок co скоростью 1...2 мм/мин). Получены высокочистые образцы с содержанием гафния 99,88 мас.%.

2. Установлена корреляция между изменением значений равновесного коэффициента распределения k_0 для примесей малой концентрации в гафнии и разницей атомных радиусов примеси и гафния ($|r_i - r_{Hf}|$) в зависимости от расположения элементов в Периодической таблице.

3. Впервые расчетным методом и экспериментально исследовано влияние электрического поля на процесс рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации. Установлено, что при противоположном направлении движения зоны и приложенного постоянного электрического поля достигается наилучшая эффективность очистки от примесей внедрения (концентрация азота снижена в 60, углерода – 20, кислорода – 2,5 раза по сравнению с исходным йодидным гафнием).

4. Впервые предложена и реализована комплексная методика получения высокочистых монокристаллов гафния, сочетающая высокотемпературный прогрев, зонную плавку с различными скоростями, термоциклирование в области температур полиморфного превращения. На ориентированных монокристаллах определены параметры решетки a = 3,1950 Á; c = 5,0542 Á; c/a = 1,5819; плотность дислокаций $\rho_d = 1,1\cdot10^6$ см⁻² (для йодидного гафния $\rho_d = 4,6\cdot10^6$ см⁻²).

5. Впервые установлены особенности механических свойств высокочистого гафния в температурном интервале 20...800 °С, а именно, выявлено значительное разупрочнение и пластификация полученного материала по сравнению с йодидным и кальциетермическим гафнием – снижение при 20 °С значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ в 2 раза и увеличение относительного удлинения δ на 70 %, а также большой рост δ при температурах выше 500 °С (так при 600 °С для Hf после 3П δ = 82 % против δ = 38 % для йодидного Hf, т.е. увеличение δ на 115 %).

6. Впервые показано, что повышение чистоты гафния отражается на значительном снижении остаточного удельного величины $\rho_0 = 0.982 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{Om} \cdot \mathrm{M}$ электросопротивления (для йодидного гафния $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8} \text{ Om} \cdot \text{m}),$ увеличении максимума теплопроводности $(\lambda_{max} \approx 53 \text{ Bt} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 26 K) и смещении пика в сторону более низких температур (для йодидного $Hf - \lambda_{max} \approx 39 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 28 К), что происходит в области неупругого рассеяния электронов на фононах, уменьшении значения числа Лоренца $L = 3,05 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{Br} \cdot \mathrm{Om} \cdot \mathrm{K}^{-2}$ (для йодидного гафния $L = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ Bt} \cdot \text{Om} \cdot \text{K}^{-2}$).

7. Определены различия в температурной зависимости скорости распространения продольного ультразвука в монокристаллах гафния, что обусловлено примесной чистотой и структурным совершенством. Изменение коэффициента поглощения ультразвука $\Delta \alpha_L$ при частотах 20, 50 и 150 МГц связано с диссипацией упругой энергии вследствие примесной чистоты (проявляется в наклоне кривых $\Delta \alpha_L$), дислокационной структуры и процессов дислокационного трения (заметно при 50 МГц в наличии максимумов на кривых $\Delta \alpha_L$), фононного рассеяния (активизация при T = 120 K, что наиболее заметно при 20 МГц).

В завершении я хочу поблагодарить моих научных руководителей д.т.н. Пилипенко Николая Николаевича и к.ф-м.н. Вьюгова Петра Николаевича за квалифицированную помощь и ценные советы на всех этапах выполнения диссертационной работы.

Я выражаю искреннюю признательность моим коллегам и соавторам опубликованных работ д.ф-м.н. В.И. Соколенко, д.ф-м.н. Г.Я. Хаджаю, к.ф-м.н. А.С. Булатову, к.т.н. А.И. Кравченко, к.ф-м.н. А.П. Щербаню, В.И. Савченко, А.В. Корнийцу, Ю.П. Боброву, И.Г. Танцюре, В.Д. Виричу за помощь при проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Енергетична стратегія України. Розд. IV «Стратегія розвитку ядерної енергетики». Доступ: http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/ FIN38530.html.

2. Металлургия гафния / [под ред. Д.Е. Томаса и Е.Т. Хейса]. – М.: Металлургия, 1967. – 310 с.

3. Tricot R. The metallurgy and functional properties of hafnium / R. Tricot // J. of Nuclear Materials. – 1992. – V. 189, № 3. – P. 277–288.

4. Цыганков А.П. Изучение возможных областей и масштабов применения металлического гафния и его соединений в современной промышленности / А.П. Цыганков, Р.К. Дубровина, А.А. Шахверодова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Конструкционные материалы. – 1972. – № 1. – С. 1–30.

5. Murgatroug R. Technology and assessment of neutron absorber materials /
R. Murgatroug, B. Kelly // Atom. Energy Rev. – 1977. – V. 45, № 1. – P. 73–74.

6. Микадзе О.И. Влияние гафния на жаростойкость хрома / О.И. Микадзе, Н.П. Кешелева // Изв. АН ГрузССР. Сер. Хим. – 1980. – Т. 6, № 1. – С. 71–75.

7. Бутова М.Н. Гафний в сплавах / М.Н. Бутова, Р.С. Лотоцкая // Научные труды Научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности. – 1977. – Т. 74. – С. 126–136.

8. Coster D. On the New Element Hafnium / D. Coster, G. Hevesy // Nature.
 - 1923. - V. 111. - P. 79.

9. Kroll W.J. The production of ductile titanium / W.J. Kroll // Trans. Am. Electrochem. Soc. – 1940. – V. 78. – P. 35–47.

10. Металлургия циркония и гафния / [под ред. Нехамкина Л.Г.]. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

11. Экстракционно-кальциетермическая технология получения гафния / В.В. Шаталов, В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное

материаловедение (77). – 1999.– № 2. – С. 9–13.

12. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов / [пер. с англ. Арабея Б.Г. и Чекунова В.В.]. – М.: Атомиздат, 1965. – 450 с.

13. Органы регулирования и СВП ядерных реакторов ВВЭР-1000 и пути их совершенствования / В.Б. Пономаренко, А.О. Пославский, В.М. Чернышов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1994. – Вып. 2(62), 3(63). – С. 95–113.

14. Бочаров О.В. О целесообразности применения гафния в органах управления реакторов различного назначения / О.В. Бочаров, А.В. Ватулин, А.Д. Никулин // Сборник докладов V Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. – Димитровград. – 1998. – Т.1, Часть 2. – С. 194–198.

15. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины / Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чупринко, К.А.Линдт, А.П. Мухачев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1994. – № 2(62), 3(63). – С. 114–124.

16. Неклюдов И.М. Новая технология производства гафния ядерной чистоты / И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов // Научные ведомости. Серия: Физика. – 2001. – № 4 (14). – С. 127–132.

17. Афанасьев А.А. Гафний – перспективный поглотитель для пэлов СУЗ реакторов ВВЭР–1000 АЭС Украины / А.А. Афанасьев, Ю.Ф Конотоп, Н.П. Одейчук // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (78). – 2000. – № 4. – С. 80–85.

Шиков А.К. Что может гафний. О состоянии и перспективах его использования / А.К. Шиков, О.В. Бочаров // Металлы Евразии. – 2005. – № 5. – С. 50–54.

19. Гафний – перспективный материал для ядерной энергетики /

А.В. Ефимов, В.М. Ажажа, Н.Н. Пилипенко, А.П. Мухачев // Вестник НТУ
«ХПИ». – 2004. – № 23. – С. 37–44.

20. Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials / H.W. Keller, J.M. Ballenberger, D.A. Hollein, C. Hott // Nuclear Technology. – 1982. – V. 59, № 3. – P. 476–482.

21. Рэй В.Е. Производство регулирующих стержней для ядерных реакторов / В.Е. Рэй [пер. с англ. под ред. Головнина И.С.]. – М.: Атомиздат, 1965. – 276 с.

22. Heins L. Design of control rods for pressurized water reactors with special consideration of absorber swelling ang clad czeepdown/L. Heins, A. Roppelt, P. Dewes // Advances in control assembly materials for water reactors (Proceeding of a Technical Committee meeting heldin Vienna, 29 November – 2 December 1993) IAEA, Vienna, 1995 (IAEA – TECDOC – 813). – P. 15–36.

23. Gosset D. Boron and hafnium base absorbers for advanced PWR control rods / D. Gosset, B. Kryger // Advances in control assembly materials for water reactors (Proceeding of a Technical Committee meeting heldin Vienna, 29 November – 2 December 1993) IAEA, Vienna, 1995 (IAEA – TECDOC – 813). – P. 49–59.

24. Рисованный В.Д. Гафний в ядерной технике / В.Д. Рисованный, Е.П. Клочков, В.Б. Пономаренко. – Димитровград: НИИАР, 1993. – 142 с.

25. Шека И.А. Химия гафния / И.А. Шека, К.Ф. Карлышева. – Киев: Наукова думка, 1973. – 456 с.

26. Физико-химические свойства элементов / [справочник: под ред. Самсонова Г.В.]. – Киев, 1965. – 807 с.

27. Цегельник Э. Копенгаген в анфас и профиль. Гафний / Э. Цегельник
// Атомная стратегия. – 2006. – № 8 (22). – С. 36–38.

28. Киреев В.М. Основы физической химии / В.М. Глазов. – М.: Высшая школа, 1981. – 456 с.

29. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. -

М: Химия, 1976. – 488 с.

30. Емельянов В.С. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов / В.С. Емельянов, А.И. Евстюхин, Шулов В.А. – М.: Энергоиздат, 1983. – 144 с.

31. Девятых Г.Г. Разработка высокочистых материалов / Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя [сб. / ред. Походня І.К.]. – Київ: Наукова думка, 1998. – 658 с.

32. Тихинский Г.Ф. Получение сверхчистых редких металлов / Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. – М.: Металлургия, 1986. – 160 с.

33. Девятых Г.Г. Глубокая очистка веществ / Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев.
 – М.: Высшая школа, 1990. – 192 с.

34. Чистые и сверхчистые металлы / В.Е. Иванов, И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. – М.: Металлургия, 1965. – 263 с.

35. Савицкий Е.М. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. – М.: Наука, 1972. – 257 с.

36. Бурханов Г.С. Высокочистые монокристаллы металлов // Г.С. Бурханов // Высокочистые вещества. – 1993. – № 3. – С.7–15.

37. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

38. Пазухин В.А. Разделение и рафинирование металлов в вакууме /
В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. – М.: Металлургия, 1969. – 204 с.

39. Шиллер З. Электронно-лучевая технология / З. Шиллер, У. Гайзиг,
3. Панцер. – М.: «Энергия», 1980. – 528 с.

40. Вигдорович В.Н. Совершенствование зонной перекристаллизации / В.Н. Вигдорович. – М.: Металлургия, 1974. – 200 с.

41. Гельперин Н.И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. – М.: Химия, 1986. – 304 с.

42. Капица П.Л. The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems / П.Л. Капица // Proc. Roy. Soc. – 1928. – V. 119A. – P. 358.

43. Mc Keehan L.W. Iron Crystals / L.W. Mc Keehan // Nature. – 1927. – V.119. – P. 705–706.

44. Pfann W.G. Principles of Zone Melting / W.G. Pfann // Trans. AIME. – 1952. – V.194. – P. 747–753.

45. Пфанн В. Зонная плавка / В. Пфанн. – М.: Мир, 1970. – 361 с.

46. Исследование механизма очистки металлов от примесей методом зонной перекристаллизации / Б.Н.Александров, Б.И.Веркин, И.М. Лифшиц, Г.И. Степанова // ФММ. – 1956. – Т. 2, Вып. 1. – С. 105–119.

47. Кристаллизация из расплавов / И. Бартел, Э. Буриг, К. Хайн, Л. Кухарж. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.

48. Парр Н. Зонная очистка и ее техника / Н. Парр. – М.: Металлургиздат. – 1963. – 210 с.

49. Higgins G.T. Development of large Zirconium crystals by the Alpha-Beta Thermal cycling Technique / G.T. Higgins, P. Soo // J. of Nuclear Materials. – 1967. – Vol. 22, № 3. – P. 285–291.

50. Morin P. Grows of titanium single crystals by electrotransport / P. Morin,
R. Perrier // Mat.Res.Bull. – 1975. – V. 10. – P. 511–514.

51. Jordan R.G. The growth of the gadolinium single crystals during solid state electrotransport processing / R.G. Jordan, D.W. Jones, M.G. Hall // J. of Cryst. Growth. – № 24/25. – 1974. – P. 568–571.

52. Поведение примесей в процессе йодидного рафинирования циркония и гафния / А.В. Елютин, Н.Д. Денисова, А.П. Баскова, О.П. Быстрова // Научные труды ГИРЕДМЕТа. – М.: Металлургия. – 1980. – Т. 96. – С. 63–69.

53. Easton D.S. Ultrahigh-vacuum zone purification of zirconium with analysis of partial pressures / D.S. Easton, J.O. Betterton // Electron And Ion Beam Science And Technology. Third Intern. Conf. – Boston. – 1968. – P. 469–500.

54. Елютин А.В. Электронно-лучевая плавка гафния / А.В. Елютин, Л.И. Вороненко // Цветные металлы. – 2006. – № 12. – С. 68–72.

55. Carlson O. Electrotransport of carbon, nitrogen, and oxygen in hafnium metal / O. Carlson, F. Schmidt, J. Sever // Metallurgical Transactions. – 1973. –

V. 4, Issue 10. – P. 2407–2411.

56. Изучение свойств кальциетермического гафния / А.А. Афанасьев, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (77). – 1999. – № 2. – С. 19–20.

57. Вахрушева В.С. Влияние технологических параметров производства на структурообразование и свойства прутков из гафния / В.С. Вахрушева, Г.М. Воробьев, Н.В. Ярошенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (11). – 2000. – № 5. – С. 59–61.

58. Механические свойства гафния / Н.Н. Пилипенко, И.Б. Доля, П.Н. Вьюгов [и др.] // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 684–688.

59. Диссипативные и механические свойства гафния в интервале температур 70...950 К / В.С. Оковит, Л.А. Чиркина, К.В. Ковтун [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (14). – 2004.– № 6. – С. 34–38.

60. Исследование процесса рафинирования кальциетермического гафния электронно-лучевой плавкой / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». – 14–19 июня 1999 г., Алушта. – Харьков, ННЦ ХФТИ. – 1999. – С. 36–37.

61. Электронно-лучевая плавка титана, циркония и гафния / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (82). – 2002. – № 6. – С. 95–99.

62. Дмитренко А.Е. Рафинирование гафния методом электронно-лучевой плавки / А.Е. Дмитренко, В.Н. Пелых, Н.Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (85). – 2004. – № 3. – С. 112–115.

63. Ратников Д.Г. Бестигельная зонная плавка / Д.Г. Ратников. –

М.: Металлургия, 1976. – 224 с.

64. Burton J. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt / J. Burton, R. Prim, W. Slichter // J. Chem. Phys. – 1953. – V.21, № 11. – P. 1987–1991.

65. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.

66. Циглер Г. Зонная плавка / Г. Циглер. – М.: Металлургия. – 1966. – 70 с.

67. Добровенский В.В. Изучение распределения летучих примесей в условиях бестигельной зонной плавки / В.В. Добровенский // Научные труды Гиредмета. – М.: Металлургия. – 1964.– Т.13.– С. 237–245.

68. Class W. Growth of yttrium aluminate and yttrium aluminum garnet by a hollow cathode floating-zone method / W. Class // J. Cryst. Growth. – 1968. – V. 3, 4. – P. 241–245.

69. Single-Crystal Growth of Perovskite–Type La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co) Solid Solutions / T. Matsuura, T. Ishigaki, J. Mizusaki [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1984. – V. 23. – P. 1172–1175.

70. Tien T.Y. A floating zone single crystal growing apparatus / T.Y. Tien, R.M. Garretson // J. Crystal Growth. – V. 16, Issue 2. – 1972. – P. 177–180.

71. Eickhoff K. Tiegelfreies zonenschmelzen von rubinkristallen durch aufheizen der schmelzzone mittels laser / K. Eickhoff, K. Gürs // J. Cryst. Growth. – 1969. – V. 6. – P. 21–25.

72. 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. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). – 2009. – № 6 (64). – С. 19–24.

73. Елютин А.В. Контроль чистоты металлов методом остаточного сопротивления / А.В. Елютин, А.Ф. Орлов, Л.П. Чупятова // Зав. лаб. – 1981. – Т.47, № 2. – С.34–45.

74. Лодиз Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: Мир. –

1974. – 540 c.

75. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 4 т. / [под ред. Лякишева Н.П.]. – М.: Машиностроение. – 1996–2000.

T. 2. – 1997. – 1024 c.

76. Abriata J.P. The Hf–Zr system / J.P. Abriata, J.C. Bolcich, H.A. Peretti //
– Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1982. – V. 3, №. 1. – P. 29–34.

77. Kubaschewski-von Goldbeck O. Hafnium: Physico–Chemical Properties of its Compounds and Alloys / O. Kubaschewski-von Goldbeck // Atomic Energy Review. – Special Issue, № 8. – Vienna: International Atomic Energy Agency. – 1981. – P. 57–118.

78. Еременко В.Н. Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы / В.Н. Еременко, Т.Я. Великанова, Л.В. Артюх. – Киев: Наукова думка, 1985. – 295 с.

79. Brewer I. Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys / I. Brewer, R.H. Lamoreux. // Atomic Energy Review. – Special Issue, № 7. – Vienna: International Atomic Energy Agency. – 1980. – P. 135–356.

80. Рафинирование гафния методом зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей / О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко, В.Д. Вирич // Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Сер. фіз. "Ядра, частинки, поля". – 2013. – № 1069, вип. 4 (60). – С. 81–86.

81. Нисельсон Л.А. Межфазовые коэффициенты равновесия /Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. – М.: Наука, 1992. – 286 с.

82. Краткий справочник физико-химических величин / [под ред.
Равделя А.А., Пономаревой А.М.]. – С.-Петербург: «Иван Федоров», 2003. –
240 с.

83. Пейзулаев Ш.И. Учет испарения примесей при зонной плавке /
Ш.И. Пейзулаев // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. Материалы. – 1967. – Т. 3,
№ 9. – С. 1523–1532.

84. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники / С. Дэшман [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1964. – 715 с.

85. Пейзулаев Ш.И. Оценка поведения примесей при бестигельной зонной плавке тугоплавких металлов / Ш.И. Пейзулаев // Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. – М.: Наука. – 1970. – С. 53–61.

86. Металлохимические свойства элементов периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. – М.: Наука, 1966. – 352 с.

87. Исследование влияния примесного состава на свойства высокочистого гафния / О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, А.С. Булатов [и др.] // Материалы Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – 15–18 ноября 2011 г. – Харьков, Украина. – С. 31–32.

88. Фромм Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм,
Е. Гебхардт. – М.: "Металлургия", 1980. – 711 с.

89. Куликов И.С. Термодинамика оксидов / И.С. Куликов. –
 М.: Металлургия, 1986. – 344 с.

90. Вьюгов П.Н. Исследование процесса получения монокристаллов гафния методом зонной направленной кристаллизации / П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников, Т.Ю. Рудычева // Труды XVIII Межд. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению. – Алушта. – 2008. – С. 262.

91. Исследование структурных несовершенств зонноплавленного гафния / О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, А.С. Булатов, А.В. Корниец // Труды XX Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению. – Алушта. – 2012. – С. 242.

92. Черняева Т.П. Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом, термическом и радиационном воздействии / Т.П. Черняева, В.М. Грицина // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). – 2008. – № 2. – С. 15–27.

93. Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках /

В.Б. Фикс. – М.: Наука, 1969. – 215с.

94. Белащенко Д.К. Явление переноса в жидких металлах и полупроводниках / Д.К. Белащенко. – М.: Атомиздат, 1970. – 300 с.

95. Михайлов В.А. Электроперенос в жидких металлах / В.А. Михайлов, Д.Д. Богданова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 224 с.

96. Ковтун Г.П. Электроперенос как способ глубокого рафинирования металлов / Г.П. Ковтун // East Eur. J. Phys. – 2014. – Vol.1, № 1. – Р. 37–46.

97. Verhoeven J. Electrotransport as a Means of Purifying Metals / J. Verhoeven // J. Metals. – 1966. – V. 18, № 1. – P. 26–31.

98. Кожевников О.Е. Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле / О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (105). – 2015. – № 2 (96). – С. 89–94.

99. Механические свойства высокочистого гафния / Л.С. Ожигов,
П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников [и др.] // Вопросы атомной науки и техники.
Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (20). – 2014. – № 1 (89).
– С. 60–63.

100. Peculiarities of mechanical properties of high–purity and iodide hafnium
in temperature range 20–900°C / L.S. Ozhigov, N.N. Pilipenko,
O.E. Kozhevnikov [et al.] // East Eur. J. Phys. – 2015. – Vol. 2, № 1. – P. 60–62.

101. Миндюк А.К. О температурных аномалиях физических свойств металлов и сплавов / А.К. Миндюк // Металлы. – 1990. – № 3. – С. 144–149.

102. Исследование тепло- и электропроводности высокочистого гафния при низких температурах / Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33. – С. 301–309.

103. Glinard F.W. Low-temperature electrical properties of some transition metals and transition-metal carbides / F.W. Glinard, C.P. Kempter // J. Less-Common Met.- 1968. - V.15. - P. 59-73.

104. О температурной зависимости электросопротивления металлов в области промежуточных температур / Б.А. Мерисов, А.М. Ермолаев, А.В. Краснокутский, В.И. Хоткевич // Физика низких температур. – 1982. – Т.8, № 5. – С. 546–548.

105. Займан Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. – М.: Иностранная литература, 1962. – 488 с.

106. Теплопроводность твердых тел. Справочник / [под ред. Охотина А.С.]. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.

107. Электро- и теплопроводность чистого гафния при низких температурах / Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Т.29, № 3. – С. 419–426.

108. Colquitt L. Electrical and thermal resistivities of the nonmagnetic transition metals with a two-band model / L. Colquitt // J. Appl. Physics. -1965. - V. 36, No 8. - P. 2454-2458.

109. Production of High–Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties / P.N. V'yugov, O.E. Kozhevnikov, B.A. Merisov, [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). – 2011. – V. 2011, №7. – P. 616–621.

110. Жураковский Е.А. Кинетические свойства и электронная структура фаз внедрения / Е.А. Жураковский, В.Ф. Немченко. – Киев: Наукова думка, 1989. – 300 с.

111. Jepsen O. Electronic structure of hcp transition metals / O. Jepsen,
O.K. Andersen, A.R. Mackintosh // Phys. Rev.B. – 1975. – V.12, Issue 8. –
P. 3084–3103.

112. Берман Р. Теплопроводность твердых тел / Р. Берман. – М.: Мир, 1979. – 288 с.

113. Lindenfeld P. Lattice Conductivity of Copper Alloys / P. Lindenfeld,
W.B. Pennebaker // Phys. Rev. – 1962. – V.127, № 6. – P.1881–1889.

114. Ермолаев А.М. Об отклонениях от закона Видемана–Франца при низких температурах / А.М. Ермолаев, Б.А. Мерисов, В.И. Хоткевич // ФММ. – 1967. – Т. 24, № 6. – С. 1104–1105.

115. Низкотемпературная и частотная зависимости поглощения продольного ультразвука в монокристаллическом гафнии / А.С. Булатов, П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников [и др.] // Труды XIX Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению. – Алушта. – 2010. – С. 186–187.

116. Филь В.Д. Установка для изучения изменений поглощения и скорости ультразвука / В.Д. Филь, П.А. Безуглый, Е.А. Масалитин // ПТЭ. – 1973. – № 3. – С. 210–213.

117. Truel P. Ultrasonic Methods in Solid State Physics / P. Truel, Ch. Elbaum, B. Chick. – Academic Press. New York and London, 1969. – 292 p.

118. Булатов А.С. Акустические свойства чистого гафния в интервале температур 78...300 К / А.С. Булатов, В.Ф. Долженко, О.Е. Кожевников [и др.] // Труды II Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – Харьков, Украина. – 2013. – С. 26.

119. Ландау Л.Д. Серия: «Теоретическая физика» [в 10 т.] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1981–1989.

Т. VII. – «Теория упругости». – 1987. – 248 С.