

пренебрегается тем, что под действием излучения радикалы образуются группами, «шпуррами»; при строгом рассмотрении необходимо решение диффузионно-кинетических уравнений. Такое приближение оправдано во всех случаях радиолитического разложения в газовой фазе и при радиолитическом разложении в конденсированной фазе для радикалов, имеющих достаточно большой коэффициент диффузии (возможно, и для атомов водорода в водных растворах при комнатной температуре). В остальных случаях необходимы дополнительные исследования, направленные на выяснение справедливости указанного выше приближения.

Выводы

1. На основе типичного механизма химических реакций свободных радикалов, образованных при действии импульсного пучка электронов с высокой энергией, вычислена зависимость средней стационарной концентрации $[R]_{ст}$ свободных радикалов от скажности q импульсов электронного тока при различных мощностях, соответствующих разным скоростям образования Φ свободных радикалов, различных временах длительности t_1 импульсов тока и при различных константах гибели свободных радикалов по первому (K_1) и второму (K_2) порядкам.
2. Установлено, что величина $[R]_{ст}$ сильно зависит от q , особенно при больших q . Этот

факт должен учитываться при конструировании ускорителей электронов, предназначенных для осуществления радиационно-химических реакций. Приведены графики зависимости $[R]_{ст}$ от q .

3. Показано, что при заданных пределах возможных изменений Φ , q , t_1 , K_1 гибелью свободных радикалов по первому порядку можно пренебречь при $K_1 < 10^2 \text{ сек}^{-1}$.

4. Найдено, что при $K_1 > 10^8 \text{ сек}^{-1}$ величина $[R]_{ст}$ уже не зависит от q .

Авторы выражают благодарность А. М. Когану и сотрудникам Математического отдела Института химической физики АН СССР за помощь в работе.

Поступила в Редакцию 17/V 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Mc Carthy, A. Mc Lachlan. Trans. Faraday Soc., 56, 1487 (1960).
2. The Photochemistry of Gases, Ed. W. A. Noyes, Jr., P. A. Leighton, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1941, p. 202.
3. P. Harteck, S. Donde. J. Phys. Chem., 63, 956 (1959).
4. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры. М., Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 252.
5. А. Чарлзби. Там же, стр. 41.
6. G. Kistiakowsky, E. Roberts. J. Chem. Phys., 21, 1637 (1953).
7. I. Taub, L. Dorfman. J. Amer. Chem. Soc., 84, 4053 (1962).
8. A. Shepp. J. Chem. Phys., 24, 939 (1956).

УДК 669. 294

Получение тантала высокой чистоты

О. П. Колчин, И. К. Берлин

Изложены результаты исследований условий рафинирования тантала при его получении карботермическим методом. Изучено поведение в процессе восстановления большого числа примесей. Исследования показали, что карботермический метод восстановления тантала последующим спеканием — один из наиболее рациональных способов получения тантала высокой чистоты как в форме компактного металла, пригодного для обработки давлением, так и в виде порошка.

В последние годы все большее внимание обращается на карботермический метод восстановления тантала из пятиоксида по реакции $n \text{ Ta}_2\text{O}_5 + 5 \text{ TaC}_n = (5 + 2n) \text{ Ta} + 5 n \text{ CO}$ с последующим спеканием металла. Этот метод, в частности, применяет крупнейший поставщик тантала в США фирма «Ва Чанг» [1].

Одно из важных преимуществ указанного процесса — возможность получения тантала высокой чистоты в результате одновременно происходящего вакуумного рафинирования. Эффективному рафинированию тантала способствуют его высокая температура плавления, низкое давление пара, значительная, притом открытая пористость карботермического металла и наличие в исходной шихте кислорода.

Важнейшее условие хорошей очистки от примесей при нагревании в вакууме до высоких температур — большое различие давлений пара тантала и примесей. Из табл. 1 следует, что все металлы, кроме ниобия, имеют значительно более высокое давление пара, чем тантал, и что скорость их испарения должна быть намного

Таблица 1

Давление пара чистых веществ [2], мм рт. ст.

°K	Ca	Pb	Sb	Mn	Cu	Sn	Si	Fe	Ti	Nb	Ta
800	22,0	4,07·10 ⁻⁵	4,31·10 ⁻⁸	3,59·10 ⁻⁹	—	—	—	—	—	—	—
1000	466	1,11·10 ⁻²	8,02·10 ⁻⁵	1,53·10 ⁻⁵	1,03·10 ⁻⁸	5,10·10 ⁻⁸	4,22·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—
1200	—	4,47·10 ⁻¹	9,30·10 ⁻³	3,61·10 ⁻³	8,15·10 ⁻⁶	1,95·10 ⁻⁵	8,59·10 ⁻⁷	1,11·10 ⁻⁷	—	—	—
1400	—	6,48	2,68·10 ⁻¹	1,69·10 ⁻¹	9,11·10 ⁻⁴	1,33·10 ⁻³	1,95·10 ⁻⁴	2,95·10 ⁻⁵	5,90·10 ⁻⁸	—	—
1600	—	43,5	3,38	2,45	2,73·10 ⁻²	3,11·10 ⁻²	9,16·10 ⁻³	1,87·10 ⁻³	8,23·10 ⁻⁶	—	—
1800	—	196	22,6	18,4	3,77·10 ⁻¹	3,65·10 ⁻¹	2,08·10 ⁻¹	4,60·10 ⁻²	3,74·10 ⁻⁴	—	—
2000	—	648	—	88,6	3,40	2,59	1,87	5,28·10 ⁻¹	7,68·10 ⁻³	8,34·10 ⁻⁹	7,02·10 ⁻¹¹
2200	—	—	—	307	16,9	43,0	11,1	3,39	8,41·10 ⁻²	4,25·10 ⁻⁷	5,00·10 ⁻⁹
2400	—	—	—	771	68,6	49,5	48,8	19,0	5,63·10 ⁻¹	1,40·10 ⁻⁵	1,76·10 ⁻⁷
2600	—	—	—	—	224	153	171	73,7	3,06	1,74·10 ⁻⁴	3,60·10 ⁻⁶
2800	—	—	—	—	614	402	496	241	12,9	1,80·10 ⁻³	4,80·10 ⁻⁵
3000	—	—	—	—	—	—	—	523	47,3	1,30·10 ⁻²	4,53·10 ⁻⁴

выше скорости испарения тантала. Быстро должны улетучиваться кадмий, свинец, сурьма, медленнее — марганец и медь, еще медленнее — железо и титан.

Парциальное давление пара элемента-примеси понижается и условия очистки тантала усложняются, если примесь образует с танталом твердый раствор. В твердом растворе находятся, по-видимому, большинство примесей, присутствующих в малых количествах, а также некоторые примеси, содержащиеся в больших количествах (например, ниобий и β-титан, которые образуют с танталом непрерывный ряд твердых растворов). Поэтому, хотя давление паров, например ниобия, на два порядка больше, чем тантала, при содержании ниобия в твердом растворе менее 1% давление его паров и паров тантала будет примерно одинаковым и рафинирования не произойдет.

Некоторые элементы-примеси образуют с танталом интерметаллиды. Например, олово при 1200—1550° С образует интерметаллид Ta₃Sn (о степени устойчивости которого при высоких температурах в литературе данных нет), кремний образует TaSi₂, Ta₅Si₃, Ta₄Si. При наличии в системе кислорода, как это бывает в начальной стадии получения металла карботермическим методом, очистка от ряда примесей улучшается. Поскольку давление паров многих окислов больше давления паров металлов, часть примесей удаляется в виде окислов. Так, восстановление двуокиси кремния, загрязняющей пятиокись тантала, проходит через стадию образования моноокиси кремния, которая имеет высокое давление пара при температурах восстановления и спекания тантала. То же относится и к олову, поскольку давление пара моноокиси олова уже при 100° С равно 1 атм. В виде низших окислов удаляется часть присутствующих железа и титана.

При небольшом избытке кислорода в исходной шихте не вступивший в реакцию кислород удаляется за счет испарения (или, возможно, диссоциации) окисла тантала, что выгодно отличает тантал от таких металлов, как титан и цирконий, окислы которых практически не испаряются не только при температуре получения этих металлов, но и при дуговой переплавке, т. е. в вакууме не происходит очистки от малых количеств кислорода.

Нитрид тантала TaN сравнительно легко диссоциирует: давление диссоциации достигает 1·10⁻² мм рт. ст. при 1600° С и 1 мм рт. ст. при 1921° С. Следовательно, трудности

Таблица 2

Рафинирование карботермического тантала в результате спекания в вакууме при температуре 2700—2750° С

Продолжительность спекания, ч		Общая пористость после спекания, %	Содержание, вес. %										Содержание послековки и отжига при 2400° С, вес. %	
			C	O	H	Ti	Fe	Si	S	C	O			
1	22,9	0,010	0,005	—	0,008	Не обнаружено	Не обнаружено	0,002	—	—	—			
1	33,1	0,007	0,005	—	—	То же	То же	—	—	—	—			
2	45,7	0,008	0,001	4,6·10 ⁻⁵	0,006	»	»	Не обнаружено	0,006	0,006	0,006			
3	40,2	0,007	—	—	Не обнаружено	»	»	То же	—	—	—			
4	6,3	0,005	0,001	—	То же	»	»	»	—	—	—			
5	—	0,005	0,002	1,7·10 ⁻⁴	»	»	»	»	—	—	—			
8	4,8	0,007	—	—	»	»	»	»	0,005	0,005	0,0015			
8	4,8	—	—	—	»	»	»	»	—	—	—			
12	6,6	0,008	—	—	»	»	»	»	0,004	0,007	0,007			
46	9,4	0,005	—	—	»	»	»	»	0,007	0,013	0,013			

Примечание. Пятиокись тантала, из которой восстанавливали тантал, содержала 0,4% Si, 0,05% Fe, 0,39% Ti, 0,005% S. Сечение исходных спрессованных штабиков 10×10 мм. Спекание проводилось в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Чувствительность методов анализа составляла 0,005% для Ti, 0,002% для Fe, 0,003% для Si, 0,002% для S.

могут возникнуть только при очистке от азота, растворенного в металле.

Существенных трудностей можно ожидать при очистке тантала от углерода, поскольку карбиды TaC и Ta₂C, еще более тугоплавкие, чем сам металл, мало летучи и плохо диссоциируют. Наиболее эффективные пути получения металла с низким содержанием углерода — составление исходной шихты с небольшим избытком пятиокси тантала по сравнению со стехиометрическим количеством и применение порошка карбида тантала определенной крупности [3].

На основании изложенного были проведены исследования, подтвердившие возможность интенсивного рафинирования металла и получения тантала высокой чистоты. Методика получения тантала по рассматриваемой схеме описана ранее [3, 4]. Конечной операцией по этой схеме является спекание штабиков тантала в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при температуре порядка 2700–2750° С (яркостная температура в использованной нами печи спекания составляла 2450° С), что на 200–240° С ниже температуры плавления штабиков. При спекании происходит наибольшая очистка тантала; степень очистки зависит прежде всего от продолжительности выдержки при максимальной температуре спекания.

В табл. 2 приведены данные о рафинировании металла в зависимости от продолжительности спекания при 2700–2750° С. Учитывая, что тантал поглощает азот и кислород при температуре до 1800–2000° С, а также принимая во внимание опыт спекания ниобия [5], обычный замедленный режим подъема температуры и промежуточные выдержки не применяли, штабики нагревали до 1800° С за 10 мин, далее увеличивали температуру со скоростью 100° С за 15 мин с двухчасовыми выдержками при 2400 и 2700–2750° С. Из табл. 2 видно, что выдержка в течение 1 ч при 2700–2750° С уже достаточна для удаления кремния и железа до содержания < 0,003% Si и < 0,002% Fe, несмотря на то что в исходной пятиокиси тантала содержалось 0,4% Si и 0,05% Fe. Содержание титана уменьшилось от 0,39% в пятиокиси тантала до 0,008% в металле.

После спекания в течение 2 ч в металле не обнаруживается серы, а через 3 ч отсутствует титан. Примеси углерода и кислорода содержатся в тысячных долях процента и их количество практически не зависит от продолжительности спекания. Более полное удаление этих примесей может быть достигнуто, оче-

видно, при спекании в более высоком вакууме.

Пористость металла при увеличении продолжительности спекания от 1 до 4—8 ч уменьшается с 23—33 до 5—6%; в значительной степени она является открытой: при общей пористости 23,5 и 25,8% открытая пористость двух штабиков составила соответственно 22,6 и 24,8%. Результаты опытов позволяют ограничить продолжительность спекания штабиков тантала сечением 10×10 мм при температуре 2700—2750° С 2—3 ч. Спеченный в этих условиях пластичный чистый металл послековки с обжатием по толщине на 50—60% и кратковременного отжига (второго спекания) при 2450° С легко поддается холодной обработке давлением с целью получения ленты, фольги и т. д.

Так как в танталовом сырье обычно содержатся марганец, железо, олово, титан, кремний, а иногда и алюминий, была проверена возможность одновременной очистки от всех этих элементов. С этой целью пятиокись тантала растворяли в плавиковой кислоте и указанные примеси вводили в полученный раствор в виде растворов $MnSO_4$, $FeCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $SnCl_2$, H_2TiF_6 и H_2SiF_6 . Затем из приготовленного таким образом раствора аммиачной водой осаждали гидроокись тантала, которую переводили в пятиокись путем сушки и прокалки при 900° С на воздухе в течение 6 ч. Из искусственно загрязненной пятиокиси тантала получали карбид, а затем металл (спекали в течение 2 ч при 2700—2750° С), о степени очистки которого можно судить по данным табл. 3.

В спеченном металле был обнаружен только титан (0,07%), от которого тантал может быть

дополнительно очищен путем более длительного спекания при 2700—2750° С.

С целью изучения поведения других примесей, присутствие которых могло оказаться нежелательным при использовании тантала в различных отраслях техники, в раствор пентахлорида тантала в соляной кислоте вводили фосфор в виде раствора H_3PO_4 , медь в виде $Cu(NO_3)_2$ и радиоактивный изотоп цинка в виде $ZnCl_2$. Гидролиз проводили путем разбавления раствора и кипячения с добавлением серной кислоты. Гидроокись тантала прокачивали до пятиокиси, как и в предыдущем случае. Содержание примесей в пятиокиси и полученном из нее металле приведено в табл. 4. В карбиде тантала осталось 0,02% S, 0,83% P, $10^{-4}\%$ Zn и $<10^{-3}\%$ Cu.

В плавиковокислый раствор тантала, загрязненный оловом и свинцом, добавляли также солянокислые растворы сурьмы, висмута, кадмия, затем аммиачной водой осаждали гидроокись тантала и получали пятиокись и металл. Ни в карбиде тантала, ни в спеченном металле (см. табл. 4) эти примеси не были обнаружены.

Обобщающие сведения о качестве тантала по данным настоящего исследования приведены в табл. 4. В этой же таблице для сравнения приводятся характеристики качества двух партий электронно-лучевых слитков тантала, полученного разными способами, и порошка металлического тантала. Этот порошок, выпускаемый в промышленных количествах в США, получают путем восстановления карботермическим методом в вакуумных индукционных печах при температуре приблизительно 2000° С из смеси пятиокиси и карбида тантала с последующим гидрированием образовавшегося пористого металла, измельчением в порошок требуемой крупности и дегидрированием в вакууме [1]. Естественно, что спекание при температуре 2700—2750° С позволяет получать более чистый металл, чем восстановление при 2000° С, поскольку в первом случае отсутствуют металлические примеси и невелико содержание кислорода и углерода. В результате содержание тантала (со следами ниобия) составляет 99,98—99,99%, т. е. получают металл высокой чистоты. Для получения такого чистого тантала не обязательно использовать исходную пятиокись тантала высокой чистоты, поскольку из табл. 4 следует, что в процессах карбидизации, восстановления и спекания происходит интенсивная очистка металла. Это, правда, не означает, что даже из сильно загрязненной

Таблица 3
Очистка тантала от примесей

Элемент	Содержание, вес. %		
	в пятиокиси тантала	в карбиде тантала	в металле
Ti	1,07	0,67	0,07
Mn	0,10	0,003	He обн.*
Fe	0,25	0,05	» »
Sn	>1	—	» »
Si	0,16	0,05	» »
Al	0,40	0,10	» »

* Пределы чувствительности метода анализа см. в табл. 4.

Таблица 4

Качество тантала, получаемого карботермическим методом с последующим спеканием в вакууме
(сечение штабиков $10 \times 10 \text{ мм}$)

Элемент	Чувствительность метода анализа, %	Введено в пятиокись тантала, %	Содержание в компактном спекленном металле, %	Содержание в слитках электронно-лучевой выплавки [1]		Содержание в порошке карботермического металла, % [1]
				партия 1	партия 2	
Ta+(Nb) *	—	—	99,98—99,99	—	—	—
Ti	$5 \cdot 10^{-3}$	0,39	Не обнаружено	$< 1 \cdot 10^{-3}$	—	0,015
Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	0,25	То же	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0,01
Si	$3 \cdot 10^{-3}$	0,62	» »	$2,8 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$
Mn	10^{-3}	0,40	» »	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Al	10^{-2}	0,40	» »	$< 5 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Sn	10^{-4}	> 1	» »	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Cu	10^{-3}	0,09	» »	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Zn	$3 \cdot 10^{-6}$	0,07	» »	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
As	10^{-3}	—	» »	—	—	—
Cr	10^{-3}	—	» »	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$
Mg	10^{-3}	—	» »	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Ca	10^{-3}	—	» »	—	—	—
Pb	10^{-4}	0,05	» »	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Sb	10^{-4}	$> 0,1$	» »	—	—	—
Bi	10^{-4}	$> 0,1$	» »	—	—	—
Cd	10^{-4}	0,03	» »	—	—	—
S	$2 \cdot 10^{-3}$	0,8	» »	—	—	—
P	$2 \cdot 10^{-3}$	3	» »	—	—	—
H	—	—	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	} 0,01
O	—	—	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
C	—	—	$(3-8) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	
N	—	—	$(6-11) \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
B	—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Mo	—	—	—	$< 2,5 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	—	—	—	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
V	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
W	—	—	—	—	—	0,01
Zr	—	—	—	—	—	0,01

* Рассчитано по разности между 100% и суммарным количеством определяемых примесей. При спекании тантал практически не очищается от примеси ниобия, содержание которого в металле определяется его содержанием в исходной пятиокиси тантала.

пятиокиси тантала (содержащей, например, одновременно все примеси в приведенных в табл. 4 количествах) может быть получен тантал столь же высокой чистоты, как и из более чистой пятиокиси тантала, при тех же технологических условиях. Целесообразнее использовать пятиокись тантала повышенной чистоты, так как это позволит избежать загрязнения вакуумных печей большими количествами испаряющихся примесей и нарушения нормального хода процессов карбидизации, восстановления и спекания вследствие образования легкоплавких фаз, а также даст возможность сократить длительность рафинирования.

По результатам проведенного исследования и опубликованным данным можно сделать вывод, что карботермический метод восстановления тантала с последующим спеканием непосредственно восстановленного металла или с промежуточным гидрированием, измельче-

нием, дегидрированием и прессованием штабиков является одним из наиболее рациональных способов получения тантала высокой чистоты как в форме компактного металла, пригодного для изготовления листов, фольги и других изделий путем обработки давлением, так и в виде порошка («дегидрированного» металла).

Поступила в Редакцию 2/XII 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. I. Hampel. «Rare Metals Handbook». London, Chapman Hall Ltd, 1961.
2. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. О. П. Колчин, Н. В. Сумарокова, И. К. Берлин. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. 1, 1959, стр. 712.
4. О. П. Колчин, Н. П. Чувелева. «Цветные металлы», № 2, 60 (1959).
5. О. П. Колчин, Н. П. Чувелева. «Цветные металлы», № 12, 65 (1957).

