

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Nb

Ta

Авторы: Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М.

Рецензент: докт.хим.наук, проф. Вольдман Г.М.

УДК 669.293+669.294

Ниобий и тантал./Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. М.: Металлургия, 1990. 296 с.

Рассмотрены физико-химические основы и практика процессов переработки рудного и вторичного сырья, содержащего тантал и ниобий, производство важнейших соединений (оксидов, галогенидов, танталатов, ниобатов), способы получения порошкообразных и компактных тантала и ниобия, способы рафинирования, а также получения важнейших сплавов. Описаны физические, химические и механические свойства тантала и ниобия, сплавов с другими металлами, области применения. Книга содержит обширную библиографию работ советских и зарубежных ученых.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников заводов и научно-исследовательских институтов. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов металлургических вузов. Ил. 128. Табл. 51. Библиогр. список: 582 назв.

Н $\frac{2605000000 - 117}{040(01) - 90}$ 101-90

© Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.,
Елютин А.В., Захаров А.М.,
издательство "Металлургия", 1990

ISBN 5-229-00488-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Свойства и области применения тантала и ниобия	5
1. Краткие исторические сведения	5
2. Физические свойства	6
3. Химические свойства	10
4. Области применения и экономика	25
Глава 2. Сырьевые ресурсы тантала и ниобия	32
1. Минералы и руды тантала и ниобия	32
2. Рудные концентраты	39
Глава 3. Производство химических соединений тантала и ниобия из рудного и вторичного сырья	44
1. Способы переработки рудных концентратов	44
2. Переработка богатых танталитовых и колумбитовых концентратов	45
3. Комплексная переработка лопаритовых концентратов	53
4. Переработка пироклоровых концентратов	67
5. Переработка различных промпродуктов обогащения тантало-ниобиевых руд	68
6. Извлечение ниобия и тантала из оловянных шлаков	69
7. Получение соединений тантала и ниобия из феррониобия	70
8. Разделение тантала и ниобия и очистка их соединений от примесей других элементов	71
9. Получение соединений тантала и ниобия	85
Глава 4. Производство тантала и ниобия	109
1. Получение тантала и ниобия восстановлением из оксидов	110
2. Металлотермические способы восстановления галогенидов	126
3. Восстановление галогенидов тантала и ниобия водородом	132
4. Электролитические методы получения и рафинирования тантала и ниобия	140
5. Получение компактных тантала и ниобия методом порошковой металлургии	163
6. Плавка ниобия и тантала	170
7. Производство феррониобия	203
Глава 5. Сплавы ниобия	209
1. Ниобий как основа сплавов	209
2. Примеси в ниобии	210
3. Диаграммы состояния систем с ниобием	212
4. Влияние легирующих элементов на свойства ниобия	232
5. Современные ниобиевые сплавы	239
6. Технология производства деформированных полуфабрикатов из ниобия и его сплавов	248
7. Защита ниобия и его сплавов от окисления	251
Глава 6. Сплавы тантала	253
1. Тантал как основа сплавов	254
2. Примеси в тантале	256
3. Диаграммы состояния систем с танталом	257
4. Влияние легирующих элементов на свойства тантала	260
5. Современные танталовые сплавы	267
6. Технология производства деформированных полуфабрикатов из тантала и его сплавов	271
7. Защита тантала и его сплавов от окисления	273
Библиографический список	275

В соответствии с Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986 – 1990 гг. и на период до 2000 года необходимо увеличить производство цветных и редких металлов для удовлетворения возрастающих потребностей различных отраслей народного хозяйства.

Тантал и ниобий относятся к тугоплавким металлам, широко используемым в современной технике: производстве электровакуумных приборов и электролитических конденсаторов, изготовлении химической аппаратуры, производстве жаропрочных сплавов, легированных сталей и пр.

Изданная 30 лет назад книга Г.В.Самсонова и В.И.Константинова "Тантал и ниобий" (М., Металлургиздат, 1959 г.) не отражает современного состояния технологии этих металлов. В ряде других книг, изданных в СССР в 1961 – 1966 гг., рассматриваются преимущественно сплавы ниобия и тантала, их механические свойства и обработка.

Известная всеобъемлющая монография Г.Миллера (Miller G.L., Tantalum and Niobium. London, Butterworths, Sci. Publ. 1959) не была переведена на русский язык и поэтому малодоступна. Естественно, и она не отражает новых направлений технологии.

Авторы настоящей монографии поставили перед собой задачу отразить современное состояние различных сторон технологии тантала и ниобия (производства важнейших химических соединений из различных типов рудного сырья, процессов восстановления тантала и ниобия из их соединений, получения компактных металлов методами порошковой металлургии и плавки), а также рассмотреть свойства и области применения важнейших сплавов тантала и ниобия. При этом значительное внимание уделено физико-химическим основам процессов и новым технологическим направлениям.

Гл. 1 и 3 написаны А.Н.Зеликманом и Б.Г.Коршуновым; гл. 2 – А.Н.Зеликманом, гл. 4 – А.Н.Зеликманом и А.В.Елютиным, гл. 5 и 6 – А.М.Захаровым.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. докт. хим. наук Г.М.Вольдману за ценные критические замечания, сделанные им при рецензировании рукописи.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

1. Краткие исторические сведения

Ниобий открыл английский химик Ч.Гатчетт в 1801 г. в образце минерала, названного впоследствии колумбитом и хранящемся в Британском музее. Искусный химик, Гатчетт установил, в частности, что гидроксид нового элемента реагировал со щелочами, соли элемента проявляли склонность к гидролизу; элемент трудно восстанавливался. В честь Колумба Гатчетт назвал новый элемент колумбием.

Тантал открыл шведский химик А.Г.Экеберг в 1802 г. в минерале, найденном в 1746 г. в Кимито (Финляндия) и названном позднее танталитом, и минерале из Иттербю (Швеция), названном позднее иттротанталитом. Название новому элементу – тантал – дал Экеберг из-за трудов, которые он преодолел, пытаясь растворить содержащие тантал минералы в кислотах, по аналогии с именем Фригийского царя из греческой мифологии Тантала, осужденного за жестокость Зевсом на вечные муки.

В 1844 г. немецкий химик Г.Розе сообщил об открытии двух новых элементов в баварском колумбите, один из которых был подобен танталу Экеберга, а другой отличался от него и был назван ниобием (по имени дочери Тантала – Ниобеи).

Индивидуальность тантала и ниобия была окончательно установлена Ж.Ш.Г.Мариньяком (Швейцария) в 1865 – 1866 гг. в результате изучения двойных фторидов этих элементов и калия и разработки способа разделения, основанного на различной растворимости двойных фторидов. Последующие исследователи показали идентичность ниобия Розе и колумбия Гатчетта. В литературе долгое время для обозначения элемента употребляли два названия: ниобий – преимущественно в Европе, колумбий (символ Сб) – в США. С 1952 г. название "ниобий" стало общепринятым.

Металлический ниобий впервые получил в 1866 г. швед Бломстранд, восстанавливая хлорид ниобия водородом. В конце XIX в. были найдены еще два способа получения ниобия из оксида: А.Муассан (Франция) получил его, восстанавливая оксид в электропечи углеродом, а Гольдшмидт – восстанавливая алюминием.

Танталовый порошок невысокой чистоты получил в 1825 г. И.Я.Берцелиус, восстанавливая K_2TaF_7 калием. В 1866 г. Розе получил более чистый порошок путем восстановления Na_2TaF_7 натрием. Первый пластичный тантал в 1903 г. получил немецкий химик В.Болтон.

Металл сразу же нашел промышленное применение для изготовления нитей накаливания электрических ламп. Большие партии этих ламп были изготовлены в 1905 – 1911 гг., затем тантал был заменен менее летучим при рабочей температуре вольфрамом.

После того, как Болке, сотрудник "Фэнстил Металлурджикал Корпорейшен" (США) разработал в 1922 г. метод получения пластичного тантала в слитках, металл стали получать в значительных количествах электролизом расплавленного гептафторотанталата калия. Некоторое время листовой пластичный тантал применяли в качестве анодов для электролитных батарей, но в основном – для химической защиты реакционных сосудов и труб. Наиболее важное раннее применение ниобия – легирующая добавка к сталям (в составе ферронниобия).

В СССР получать пластичный ниобий из натриетермического порошка в промышленном масштабе начали в 1952 г. (О.П.Колчин, Н.П.Чувелева и др.). С 1934 г. в Гиредмете разрабатывали научные основы, технологию и аппаратуру карботермического способа получения ниобия, ставшего основным промышленным способом (Н.П.Сажин, О.П.Колчин, Н.П.Пенкин и др.).

Сложная задача организации в СССР производства металлургического тантала была решена после многолетних исследовательских работ, включавших переработку рудного сырья, получение чистых солей и металла. В 1946 г. группа работников электропромышленности — Н.П.Пенкин, Р.А.Нилендер, Н.К.Суздальцев, И.А.Шлыгина, Г.А.Меерсон — за эту работу была отмечена Государственной премией СССР [1].

2. Физические свойства

Атомные свойства ниобия и тантала приведены ниже [2 — 6]:

	Nb	Ta
Атомный номер	41	73
Атомная масса	92,906	180,948
Атомный объем, м ³ /моль	10,83 · 10 ⁻⁶	10,88 · 10 ⁻⁶
Атомный радиус, нм	0,147	0,146
Конфигурация внешних электронных оболочек	4d ⁴ 5s ¹	5d ³ 6s ²
Значения потенциалов ионизации		
Me ⁰ → Me ⁺ → Me ²⁺ → Me ³⁺ → Me ⁴⁺ → Me ⁵⁺	6,88; 13,90;	7,7; 16,2;
(эВ)	28,1; —; —	22; 33; 44,8
Природные изотопы*	93 (100 %)	181 (99,9877 %)
		180 (0,0123 %)
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, м ²	1,1 · 10 ⁻²⁸	21,3 · 10 ⁻²⁸
Работа выхода электрона, эВ	3,99	4,12 (поликристалл) 4,352 (монокристалл) [7]
Положительная ионная эмиссия, эВ	5,52	10

* Кроме того, известно 17 радиоактивных изотопов ниобия и 18 — тантала (Karlsruher Nuklidkarte. 5 Aufl. 1981. Institut für Radiochemie Kernforschungszentrum, Karlsruhe. GmbH.)

Ниобий и тантал имеют объемноцентрированную кубическую решетку с периодом $a = 0,330021$ нм (Nb) и $a = 0,33074$ нм (Ta); координационное число равно восьми.

Плотность металлов при 298 К: ниобия 8,570, тантала 16,500 г/см³. Нейтронная радиация интенсивностью $4 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см² медленно снижает плотность тантала на 0,15 % [8].

Тепловые и термодинамические свойства ниобия и тантала следующие:

	Nb	Ta
Температура плавления, °С	2469 [9]	2997 [10]
Температура кипения $t_{кип}$, °С	4927 [10]	5427 [10]
Удельная теплота плавления, кДж/кг	296,59 [10]	173,668 [10]
Удельная теплота сублимации при 298 К, кДж/кг	7773 [7]	4315 [7]

Удельная теплота испарения при $t_{кип}$, кДж/кг 7359,1 [5] 4233,4 [6]

Данные о давлении паров в зависимости от температуры представлены в табл. 1 [10].

Скорость испарения ниобия [11]:

T, К	2304	2358	2404	2463
Скорость испарения, г/(см ² · с)	$2,3423 \cdot 10^{-8}$	$7,1368 \cdot 10^{-8}$	$1,4402 \cdot 10^{-7}$	$3,4881 \cdot 10^{-7}$
T, К	2496	2555	2596	
Скорость испарения, г/(см ² · с)	$4,9787 \cdot 10^{-7}$	$1,1803 \cdot 10^{-6}$	$2,0495 \cdot 10^{-6}$	

Значения температурного коэффициента линейного расширения α ниобия и тантала приведены в табл. 2 [7].

Теплопроводность λ ниобия и тантала в зависимости от температуры (погрешность $\lambda \approx 10$ %) приведена ниже [7, 12, 13]:

T, К	300	400	500	600	800	1400	1800	2000	2400
λ_{Nb} , Вт/(м × К)	53,7	55,2	56,7	58,2	61,3	62,8	68,0	70,6	75,6
T, К	300	400	500	600	800	1000	1200		
λ_{Ta} , Вт/(м × К)	52,1	51,8	51,8	51,8	52,4	53,2	54,4		
T, К	1400	1800	2000	2400	2600	2800	3000		
λ_{Ta} , Вт/(м × К)	55,8	58,6	60,0	62,8	64,2	65,6	67,0		

Т а б л и ц а 1. Зависимость давления пара ниобия и тантала от температуры

T, К	p, Па	T, К	p, Па
	<i>Ниобий</i>		<i>Тантал</i>
2700	$67,33 \cdot 10^{-4}$	1900	$44,88 \cdot 10^{-11}$
2800	$17,35 \cdot 10^{-3}$	2000	$57,78 \cdot 10^{-10}$
2900	$42,04 \cdot 10^{-2}$	2200	$40,96 \cdot 10^{-8}$
3000	$96,24 \cdot 10^{-2}$	2600	$31,36 \cdot 10^{-5}$
3100	$20,87 \cdot 10^{-1}$	2800	$42,73 \cdot 10^{-4}$
3150	$30,18 \cdot 10^{-1}$	3000	$41,85 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц а 2. Температурный коэффициент линейного расширения ниобия и тантала

T, К	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, К	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, К	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, К	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
	<i>Ниобий</i>		<i>Тантал</i>		<i>Ниобий</i>		<i>Тантал</i>
	(чистота 99,97 %)				(чистота 99,97 %)		
300	7,08	373	6,59	1073	8,81	1873	8,59
373	7,12	473	6,72	1273	9,29	2273	9,48
473	7,34	673	6,99	1473	9,78	3273	10,97
673	7,83	1073	7,53	1673	10,25		
873	8,33	1473	8,06	1873	10,73		

Температуропроводность a ниобия имеет пологий минимум вблизи комнатных температур, в интервале 1000 – 2000 К слабо зависит от температуры. Значения a тантала в интервале 4000 – 2000 К практически постоянны, выше 2000 К уменьшаются [14].

Температуропроводность a ниобия и тантала (погрешность $a \approx 5\%$), следующая:

T, K	300	500	700	900	1200	1600	2000	2400	2800
$a_{Nb} \cdot 10^6, m^2/c$	23,7	23,5	23,9	24,2	24,9	25,0	24,6	23,0	20,3
T, K	300	500	700	900	1200	1600	2000		
$a_{Ta} \cdot 10^6, m^2/c$	23,7	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0		
T, K	2400	2800	3000						
$a_{Ta} \cdot 10^6, m^2/c$	20,7	19,0	18,0						

Удельная теплоемкость c_p ниобия и тантала в зависимости от температуры такова:

T, K	273	773	1173	1573	1773	1873
$c_{pNb}, Дж/(кг \cdot K)$	269,21	288,36	306,31	328,75	339,88	346,12
T, K	273	500	1000	1500	2000	3000
$c_{pTa}, Дж/(кг \cdot K)$	142,35	146,54	152,82	161,19	171,66	234,46

Молярная энтропия S^0 ниобия и тантала в зависимости от температуры такова:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$S_{Nb}^0, Дж/(моль \cdot K)$	36,55	49,61	68,03	79,67	88,46	95,79	111,60
T, K	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$S_{Ta}^0, Дж/(моль \cdot K)$	41,45	54,97	73,89	85,41	93,83	100,57	106,22

Поверхностное натяжение жидкого ниобия $\sigma = 2150$ мН/м (2773 К), жидкого тантала $\sigma = 2400$ мН/м (3273 К).

Параметры диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) некоторых элементарных веществ [2] представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Параметры диффузии

Вещество	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, кДж/моль$
Ниобий			
H	333 – 873	$2,15 \cdot 10^{-6}$	99,23
C	1373 – 1673	$9,32 \cdot 10^{-6}$	146,2
N	633 – 933	$9,8 \cdot 10^{-6}$	161,6
V	1273 – 1673	$2,21 \cdot 10^{-4}$	368
Co	1673 – 2603	$7,4 \cdot 10^{-5}$	295,2
Ni	1223 – 1363	$3,5 \cdot 10^{-6}$	270
Zr	1173 – 2273	$1 \cdot 10^{-5}$	376,8

Удельная поверхностная мощность излучения P ниобия и тантала в зависимости от температуры приведена ниже:

T, K	1600	2000	2200	2400	2800
$P_{Nb}, Вт/см^2$	6,4	18,5	29,9	45,3	130,6
T, K	1603	1803	2003		
$P_{Ta}, Вт/см^2$	7,3	12,8	21,2		

Интегральный коэффициент излучения неокисленного ниобия $\epsilon_T 0,372 \div 0,322$ (1200 – 2100 К); спектральный коэффициент излучения неокисленного тантала $\epsilon_\lambda = 0,448 \div 0,442$ (длина волны 0,65 мкм, 1400 – 2000 К).

Отражательная способность (коэффициент отражения ρ_D) ниобия и тантала следующая:

$\lambda, мкм$	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	10,0	15,0
$\rho_{DNb}, \%$	75	93	95	96	96	96	97
$\lambda, мкм$	0,5	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0	7,0
$\rho_{DTa}, \%$	38	45	64	78	90	93	94

Удельное электрическое сопротивление ρ ниобия и тантала (чистотой 99,9 %) в зависимости от температуры, таково:

T, K	300	500	700	900	1100	1300	1500	1800
$\rho_{Nb}, мкОм \cdot м$	0,15	0,24	0,32	0,40	0,46	0,52	0,57	0,65
T, K	300	500	700	900	1100	1300	1500	1800
$\rho_{Ta}, мкОм \cdot м$	0,15	0,24	0,33	0,42	0,49	0,56	0,62	0,71

Электросопротивление ниобия зависит от содержания кислорода:

O, % (по массе)	0,03	0,161	0,315	0,410	0,565
$\rho, мкОм \cdot м$	0,1625	0,1879	0,2567	0,2659	0,3060

Температура перехода в сверхпроводящее состояние равна: ниобия 9,25 К, тантала 4,47 К.

Температурная зависимость т.э.д.с. ниобия имеет сложный характер. Абсолютная т.э.д.с. равна, В/К: при 100 К $1,0 \cdot 10^{-6}$; при 400 К $-1,3 \cdot 10^{-6}$; при 830 К $1,0 \cdot 10^{-6}$; при 1200 К $4,0 \cdot 10^{-6}$; при 1450 К $\sim 6 \cdot 10^{-6}$.

Т.э.д.с. тантала близка т.э.д.с. ниобия [15].

элементарных веществ

Вещество	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, кДж/моль$
Тантал			
H	273 – 433	$6,1 \cdot 10^{-6}$	14,6
C	873 – 1673	$2,78 \cdot 10^{-7}$	103,0
N	1073 – 1573	$2,4 \cdot 10^{-5}$	171,24
O	–	$3 \cdot 10^{-6}$	121,42
S	1970 – 2100	$1 \cdot 10^{-2}$	293
Sb	1193 – 2757	$2,3 \cdot 10^{-5}$	413,6

3. Химические свойства

Взаимодействие с газами

Кислород. Окисление компактных ниобия и тантала в среде воздуха наблюдается, начиная с температур 200 – 215°C и 300 – 325°C соответственно, о чем свидетельствует появление цветов побежалости (табл. 4). При температуре выше 550°C окисление происходит с возрастающей скоростью с образованием оксидов Me_2O_5 .

В системе ниобий – кислород (рис. 1) [16] установлено существование трех стабильных оксидов: NbO , NbO_2 и Nb_2O_5 . Кроме того, в интервале $NbO_2 - Nb_2O_5$ описаны нестабильные промежуточные фазы, отвечающие составам $Nb_{12}O_{29}$, $Nb_{22}O_{54}$, $Nb_{25}O_{62}$ и др. [17].

Максимальная растворимость кислорода в ниобии при температуре звтектики (1915°C) находится в пределах 4 – 9 % (ат.) [0,72 – 1,67 % (по массе)]. В интервале температур 1200 – 700°C данные различных авторов близки, растворимость кислорода понижается от 3,5 % (ат.) [0,6 % (по массе)] до ~ 2 % (ат.) [0,35 % (по массе)] соответственно [18, с. 569].

Структура NbO – кубическая ($a = 0,4205$ нм), NbO_2 – тетрагональная типа рутила ($a = 0,484$ нм, $c = 0,299$ нм). Высший оксид имеет относительно широкую область гомогенности ($Nb_2O_{4,8} - Nb_2O_5$), температура плавления оксида 1495 – 1520°C. По данным Брауэра [19], существуют три модификации Nb_2O_5 [22].

В отличие от системы ниобий – кислород в системе тантал – кислород стабилен только высший оксид – Ta_2O_5 (рис. 2). В ряде публикаций приводятся данные о низших оксидах: Ta_6O , Ta_4O , Ta_2O , TaO и TaO_2 . Однако все они термодинамически нестабильны и диспро-

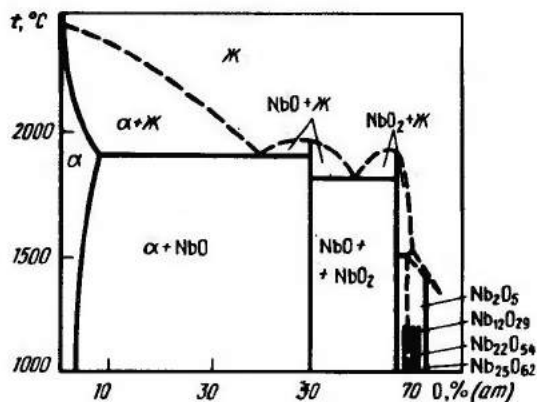


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ниобий – кислород

порционируют с образованием Ta_2O_5 и тантала. Вследствие этого, одни авторы утверждают, что в равновесии с твердым раствором кислорода в тантале находятся субоксиды, например Ta_2O , тогда как другие обнаруживают только Ta_2O_5 . Как промежуточные нестабильные фазы низшие оксиды тантала наблюдаются при окислении металла и при восстановлении Ta_2O_5 углеродом.

Растворимость кислорода в тантале по данным [23] составляет, % (ат.): при 1800°C < 5,3; при 1500°C 3,65; при 1000°C 2,95; при 500°C 2,5. При 150°C растворимость равна 0,24 – 0,8 % (ат.) [18].

Кинетике и механизму окисления ниобия и тантала посвящено много работ, их результаты обобщены в монографиях П.Кофстада [24] и Г.Миллера [7], а также в [5, 6].

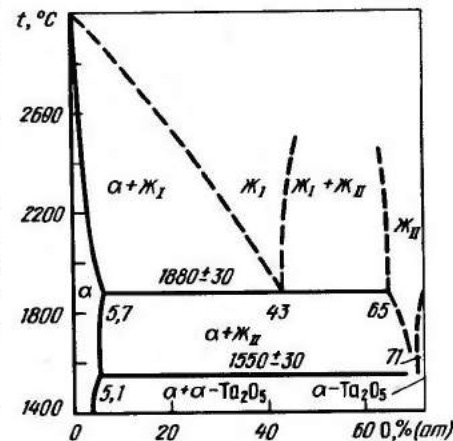


Рис. 2. Диаграмма состояния системы тантал – кислород

При низких температурах (300 – 450°C) в результате окисления на металлах образуются плотные пленки оксидов, через которые диффундирует кислород. Окисление подчиняется параболическому закону $(\Delta m)^2 = k_{пт}t$, где Δm – увеличение массы. Процесс окисления включает образование твердого раствора кислорода в металле и образование металлоподобных оксидных фаз (субоксидов), что можно описать, согласно П.Кофстаду, схемой:



При температурах выше 500 – 550°C начальное параболическое окисление со временем переходит в разрушающее окисление, подчиняющееся линейному закону. При температуре 600°C и выше длительность допереходного периода столь малая, что окисление с самого начала идет с постоянной скоростью $\Delta m = k_{лт}t$ (рис. 3 и табл. 4). Отношения молярных объемов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 к молярному объему металлов (критерий Пиллинга – Бедворда) равны 2,68 и 2,50 соответственно. Это обуславливает разрыв (отслаивание) пленок оксидов и объясняет переход от параболического роста к линейному. Отслаивание оксидов иллюстрирует рис. 4 [26]. В период линейного окисления скорость его пропорциональна давлению кислорода в степени 0,5.

Детально механизм окисления тантала и ниобия рассмотрен в работе

[24]. Следует отметить, что в интервале 800 – 1050°C в случае тантала вновь появляется параболическая начальная стадия, переходящая во времени в линейную. Это, вероятно, объясняется изменением состава образующейся в начальный период пленки субоксида. При температурах выше 1500°C для ниобия и выше 1700°C для тантала существенную роль в процессе окисления играет испарение оксидов, преимущественно MeO и MeO_2 . Испарение оксидов при высокотемпературной выдержке в высоком вакууме используют для рафинирования тантала и ниобия от примеси кислорода, удаляемого из твердого раствора в составе оксидов.

Для защиты от окисления ниобия, тантала и жаропрочных сплавов этих металлов используют различные способы, выбор которых зависит от условий эксплуатации деталей и их конфигурации [27 – 29].

Для защиты от окисления ниобия, тантала и жаропрочных сплавов этих металлов используют различные способы, выбор которых зависит от условий эксплуатации деталей и их конфигурации [27 – 29].

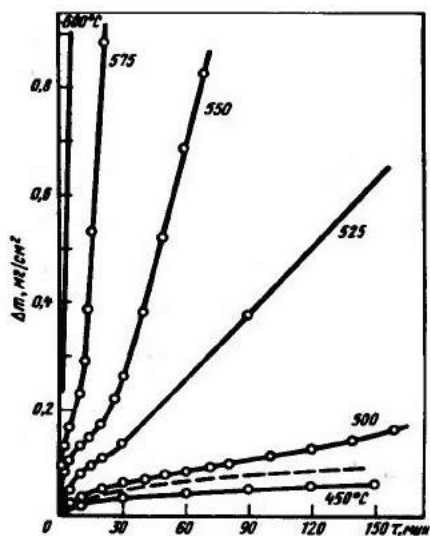


Рис. 3. Окисление тантала при температурах 450 – 600°C и давлении кислорода 0,1 МПа [24]

Пары воды, CO_2 и CO . Пары воды при температурах выше 600°C активно окисляют ниобий и тантал с образованием оксидов и выделением водорода. При 1000 – 1500°C окисление описывается параболическим законом с переходом к линейному окислению. Скорость окисления ниобия и тантала на воздухе мало зависит от его влажности [29].

Диоксид углерода выше 500°C окисляет ниобий и тантал с образованием оксидов, закономерности окисления примерно те же, что при окислении кислородом. Оксид углерода реагирует при температурах выше 700°C с поглощением кислорода и углерода (образование твердых растворов), а затем оксидов и карбидов. Как уже отмечалось, в высоком вакууме при температурах выше 1400°C происходит обратный процесс – выделение CO .

Азот. Ниобий и тантал реагируют с азотом с заметной скоростью при 500 – 600°C, быстро – выше 1000°C. Взаимодействие сопровождается образованием твердых растворов и ряда нитридных фаз [30 – 34]. Растворимость азота в ниобии и тантале возрастает с температурой и давлением азота, достигая максимума при появлении вто-

Т а б л и ц а 4. Окисление ниобия и тантала на воздухе (образцы – лист толщиной 0,1 мм, площадью 40 см², выдержка 20 ч) [25]

$t, ^\circ C$	Ниобий		Тантал	
	Увеличение массы, мг (дм ² · сут)	Изменение цвета	Увеличение массы, мг (дм ² · сут)	Изменение цвета
180	0,0	Слегка желтоватый	–	–
215	0,0	Бледно-желтый	–	–
230	0,2	Отчетливо желтый	–	–
260	0,5	Ярко латунно-желтый, пурпурные крапинки	0,0	Нет
280	1,2	Пурпурный, ярко-синий, желтые участки	0,4	Очень слабое
300	1,8	Ярко-синий	0,7	Очень слабое
325	4,4	Зеленовато-синий	2,5	Появление побежалости
350	6,7	Темно-зеленовато-синий	5,0	Синий
390	7,6	Очень темный, образование белого оксида	12,1	Более темный
435	–	–	18,7	Более темный
480	–	–	106,8	Очень темный, образование белого оксида

рой фазы. На рис. 5 и 6 приведены диаграммы состояния систем Nb – N и Ta – N [31, 35].

Пределы растворимости азота в ниобии [35], % (ат.):

$$\lg C_{\max} = 0,06 - 875/T \quad (723 - 1073 \text{ K})$$

$$\text{и } \lg C_{\max} = 3,17 - 4920/T \quad (1773 - 2473 \text{ K}).$$

Предельная растворимость азота в тантале [35], % (ат.):

$$\lg C_{\max} = 1,52 - 1140/T \quad (573 - 2773 \text{ K}).$$

Нитридные фазы, установленные в системах Nb – N и Ta – N, и некоторые их характеристики приведены в табл. 5 (более детально см. [30]). Все они, кроме TaN, имеют значительную область гомогенности. По структуре нитриды ниобия и тантала относятся к фазам внедрения (атомы азота занимают междоузлия в подрешетке тантала и ниобия), они обладают электронной проводимостью и относительно высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние.

Среди других физических свойств следует отметить высокие точки плавления моонитридов и твердость. Значительная концентрация вакансий существенно влияет на физические свойства нитридов.

Моонитриды NbN и TaN устойчивы на холоде и при нагреве в соляной кислоте всех концентраций. Они окисляются при нагревании

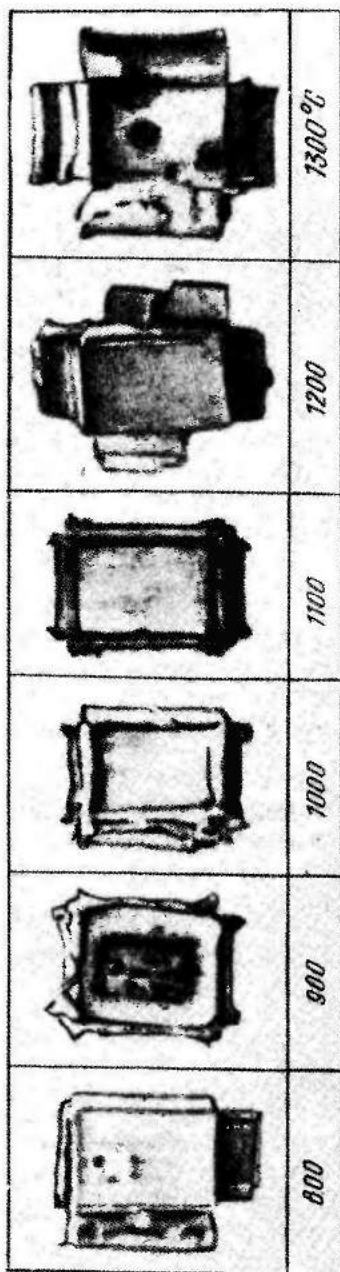
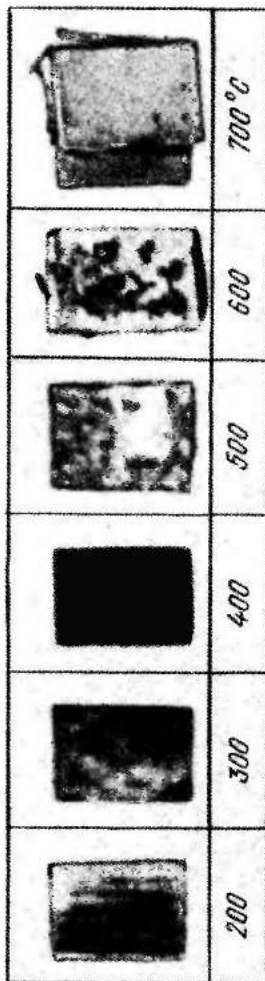


Рис. 4. Внешний вид образцов ниобия, окисленных при температурах 200 – 1300°C [26]

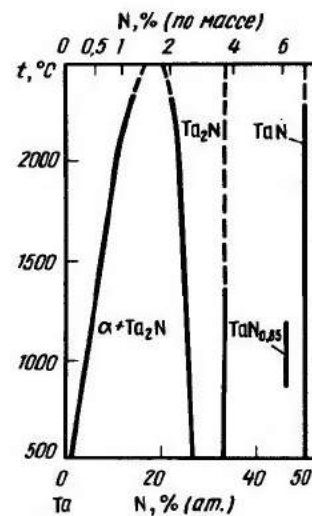
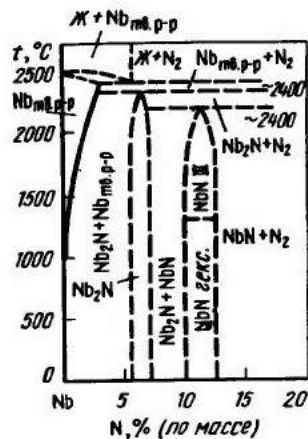


Рис. 5. Диаграмма состояния ниобий – азот

Рис. 6. Диаграмма состояния тантал – азот

с концентрированными серной и азотной кислотами, растворами перекиси водорода, быстро растворяются в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

Водород. Компактные ниобий и тантал активно растворяют водород при температурах выше 300°C. Растворимость водорода понижается с возрастанием температуры и уменьшением давления водорода (см. рис. 7 и 8) [36]. Насыщению водородом соответствуют соединения, близкие по составу моногидридам NbH и TaH , однако отклоняющиеся от стехиометрического состава и отвечающие составу $\text{NbH}_{0,94}$ и $\text{TaH}_{0,9}$ или несколько меньшему содержанию водорода. При температурах выше примерно 200°C для системы $\text{Nb} - \text{NbH}$ и выше 0°C для системы $\text{Ta} - \text{TaH}$ отсутствуют двухфазные области, наблюдается только одна α -фаза (твердый раствор водорода в металлах). При низких температурах наблюдается распад твердого раствора и появление двухфазной области ($\alpha + \beta$). Границы области несмешиваемости в системе $\text{Nb} - \text{H}$ при 100°C составляли 10,8 – 35,6 % (ат.) β -фазы NbH_x и TaH_x ($x < 1$) имеют при комнатной температуре орторомбическую структуру (слегка деформированная о.ц.к.). Периоды решетки зависят от состава гидрида. Так, для $\text{NbH}_{0,89}$: $a = 0,483$; $b = 0,489$, $c = 0,344$ нм, $\gamma = 89,4^\circ$; для $\text{TaH}_{0,89}$: $a = 0,4718$, $b = 0,4768$, $c = 0,3421$ нм, $\gamma = 89,2^\circ$. При нагревании ($> 150^\circ\text{C}$) орторомбическое искажение исчезает, структура соответствует о.ц.к.

При высоких давлениях водорода ниобий насыщается водородом

Таблица 5. Состав и некоторые свойства нитридов ниобия и тантала [30, 77]

Характеристика	$\beta = \text{Nb}_2\text{N}$	$\gamma = \text{NbN}_{0,75}$	$\delta = \text{NbN}$	$\epsilon = \text{NbN}$	Ta_2N	TaN
Область гомогенности	NbN 0,38–0,50	NbN 0,75–0,85	NbN 0,88–1,00	NbN 1,00–1,05	NbN 0,41–0,50	TaN
Структура	Гексагональная, плотная упаковка	Тетрагональная искаженная	Кубическая, тип NaCl	Гексагональная, тип $\gamma = \text{MoC}$		Гексагональная
Периоды решетки, нм:						
a	0,3056 – 0,3048	–	0,4385	0,2958	0,3042	0,5185
c	0,4956 – 0,4995	–	–	1,1272	0,4907	0,2908
Плотность, г/см ³	8,32	8,32	8,30	7,98	15,78 – 15,86	14,36
Температура плавления, °С	–	–	2300 (разлагается)	–	–	3090
Удельное электросопротивление, мкОм·см	142 ± 6	90 ± 8	85 ± 2	78 ± 4	220 ± 15	180 ± 10
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	< 1,94	6,8 – 6,9	13,1 – 15,6	< 1,94	9,5	< 1,2
Микротвердость, МПа	172 ± 10	178	152 ± 13	139 ± 26	122 ± 12	106 ± 75

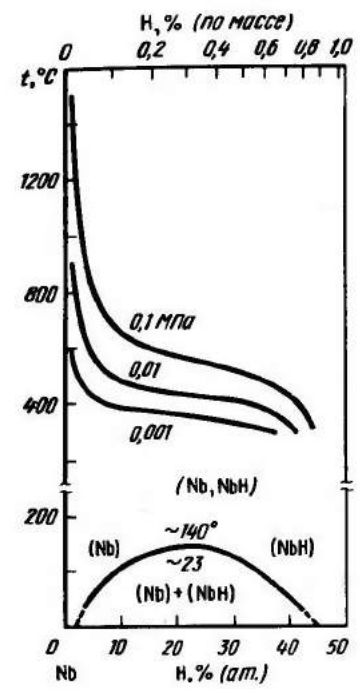


Рис. 7. Изобары растворимости водорода в ниобии [51]

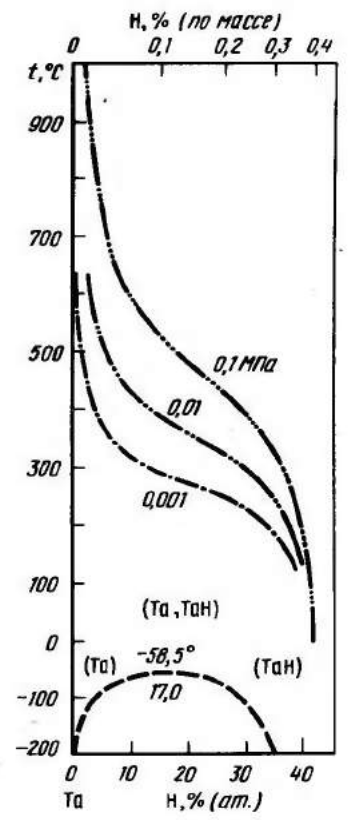


Рис. 8. Изобары растворимости водорода в тантале [51]

до дигидрида $\text{NbH}_{2,08}$, обладающего кубической гранцентрированной решеткой. Дигидрид неустойчив и легко распадается с образованием NbH. Достоверные данные о дигидриде тантала отсутствуют. Детальные сведения о фазах в системах Nb – H и Ta – H содержатся в работе Коблера и Вельтера [37].

Легкость диффузии водорода в объемноцентрированной кубической решетке моногидридов ниобия и тантала, в которой на атом металла приходится шесть тетраэдрических и три октаэдрические пустоты, обуславливает значительную степень разупорядочения структуры [38]. Водород растворяется в ниобии и тантале обратимо. Нагревание гидрированных металлов в вакууме при 800 – 900°C приводит к полному удалению водорода. Поскольку гидрированные металлы хруп-

ки и легко измельчаются, способ гидрирования используют для получения порошков тантала и ниобия из компактных металлов.

Пары серы и селена активно реагируют с ниобием и танталом при температурах выше 500 – 600°C с образованием ряда сульфидов и селенидов. Важнейшие среди них дихалькогениды MeX_2 ($X = S, Se$). Кроме того, в системах $Me - X$ существуют монокалькогениды MeX и промежуточные между MeX и MeX_2 фазы, например, состава Me_3X_4 , Me_5X_4 и др., а в части систем $MeX_2 - X$ фазы MeX_3 , MeX_4 . Данные различных авторов о составе и структуре фаз существенно отличаются [39 – 46]. Ниже приведены сведения о дихалькогенидах. Фазы MeX_2 имеют широкие области гомогенности и соответствуют составу $Me_{1+x}X_2$, где x изменяется от 0 до ~0,5. Эти фазы имеют слоистую структуру, образованную трехслойными пакетами $X - Me - X$, в которых атомы металла и халькогенов связаны прочными ковалентными связями, тогда как между пакетами связи слабые, осуществляются не локализованными электронами. Это обуславливает совершенную спайность дихалькогенидов. Шесть атомов халькогенов располагаются вокруг атомов металла либо в вершинах тригональной призмы (тип MoS_2) или в вершинах октаэдра (тип CdI_2). Различная ориентация тройных слоев друг относительно друга обуславливает ряд политипных структурных модификаций, например гексагональную (тип $2H$), ромбоэдрическую ($3R$) и др. В табл. 6 приведены свойства некоторых дихалькогенидов ниобия и тантала [39, 46].

Дихалькогениды ниобия и тантала имеют выраженную металлическую электропроводность, о чем свидетельствует относительно малое значение удельного электросопротивления (табл. 6).

Халькогениды ниобия и тантала большей частью получают синтезом

из элементов (нагреванием порошков металлов с серой или селеном в запаянных ампулах или в потоке паров халькогена при 600 – 800°C). Другой путь заключается во взаимодействии оксидов Me_2O_5 с H_2S и H_2Se при 800 – 1000°C. При нагревании в высоком вакууме выше 900 – 1000°C дихалькогениды диссоциируют с образованием низших халькогенидов и металлов (при 1400 – 1500°C).

Дихалькогениды окисляются на воздухе при температурах выше 300°C. Они устойчивы в воде и относительно устойчивы на холоду в соляной кислоте, разлагаются концентрированной серной кислотой, азотной кислотой, перекисью водорода, растворами щелочей.

Галогены. Фтор, хлор и пары брома реагируют с ниобием и танталом при нагревании (выше 300 – 400°C) с образованием высших галогенидов MeF_5 . Пары иода взаимодействуют при более высоких температурах (~1200°C) с образованием MeI_5 . Кроме высших галогенидов, известны галогениды низших степеней окисления [47]. Все пентагалогениды – легколетучие вещества.

Практическое значение имеют простые и комплексные фториды и хлориды ниобия и тантала (см. гл. 3).

Взаимодействие с углеродом

При нагревании порошкообразных или компактных ниобия и тантала в контакте с углеродом (в форме сажи, графита) происходит диффузионное насыщение металлов углеродом с образованием слоев карбидов Me_2C и MeC (см. рис. 9 и 10). Оба карбида имеют значительные области гомогенности, более широкая область у монокарбидов. Монокарбиды ниобия и тантала плавятся конгруэнтно при температурах 3600 и 3825°C соответственно, карбиды типа Me_2C плавятся с разложением.

Растворимость углерода в ниобии при 2100°C достигает 2,5 % (ат.) и понижается до 0,94; 0,3; 0,1 % (ат.) при 1790, 1600 и 1200°C соответственно.

Растворимость углерода в тантале уменьшается с температурой менее резко, чем в ниобии. При 2580, 1950 и 1500°C растворимость углерода в тантале составляет 6,36; 2,15 и 0,3 % (ат.) соответственно. Зависимость растворимости от температуры описывается уравнениями [48]: ниже ~1900°C $\ln C = 8,23 - 16700/T$; выше 1900°C $\ln C = 5,18 - 9900/T$.

Твердые растворы углерода в ниобии и тантале имеют более высокую твердость по сравнению с чистыми металлами, однако сильно снижается их пластичность. Карбиды ниобия и тантала по структуре относятся к фазам внедрения и обладают металлической проводимостью. Некоторые их свойства приведены в табл. 7. Карбиды получают нагреванием смеси металлических порошков с углеродом (ламповой сажей) при 1500 – 1600°C в среде водорода или (чаще) вза-

Таблица 6. Некоторые свойства дихалькогенидов ниобия и тантала

Халькогенид	Тип структуры*	Период решетки, нм			$\rho \cdot 10^3$, Ом·см	$\rho_{расч}$, г/см ³
		a	c	c/a		
NbS ₂	Гексагон., 2H	0,3310	1,1891	1,796	5	—
NbS ₂	Ромбоэдр., 3R	0,3310	1,7901	1,783	—	—
TaS ₂	Гексагон., 2H	0,3315	1,210	1,826	—	6,65
TaS ₂	Ромбоэдр., 3R	0,332	1,790	1,797	—	—
NbSe ₂	Гексагон., 2H	0,3450	1,255	1,822	0,35 (25°C)	6,30
NbSe ₂	Ромбоэдр., NbSe ₂	0,3450	1,888	1,824	—	—
TaSe ₂	Гексагон., TaSe ₂	0,3436	1,2696	1,847	—	8,66
TaSe ₂	Ромбоэдр., TaSe ₂	0,3435	1,9177	1,861	—	—

*Пространственные группы 2H и 3R $P6_3/mmc$ и $R3m$ соответственно.

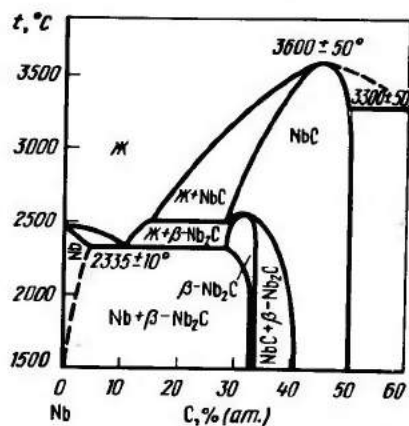


Рис. 9. Диаграмма состояния системы ниобий – углерод [51]

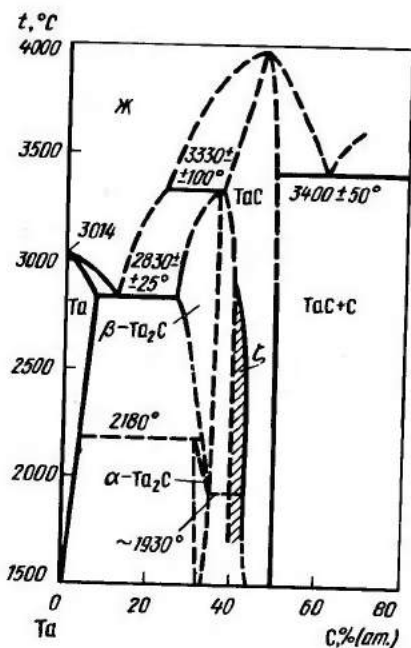


Рис. 10. Диаграмма состояния системы тантал – углерод [49]

имедействием оксидов Me_2O_5 с углеродом при 1800 – 1900°C в вакууме или водороде. Монокарбиды ниобия и тантала устойчивы в серной, азотной и соляной кислотах на холоду и при нагревании. Они растворяются в смеси азотной и фтористоводородной кислот. При нагревании на воздухе до температуры выше 500°C карбиды быстро окисляются с образованием оксидов.

Взаимодействие с бором

Ниобий и тантал образуют с бором ряд фаз: Nb_3B_2 , NbB , Nb_3B_4 , NbB_2 , Ta_2B , Ta_3B_4 , TaB , Ta_3B_4 , TaB_2 . Структура и ряд свойств фаз рассмотрены в монографиях Г.В.Самсонова с соотр. [53], Р.Киффера и Ф.Бенезовского [54]. Наиболее изучены и представляют практический интерес как твердые и тугоплавкие соединения дибориды NbB_2 и TaB_2 (табл. 8). Диборид ниобия устойчив против окисления на воздухе до 700°C, диборид тантала – до 900°C. Они отличаются, особенно TaB_2 , устойчивостью в минеральных кислотах, однако разлагаются растворами едкого натра. Дибориды получают синтезом из элементов (спеканием смеси порошков металлов и бора в вакууме при 1600 – 1900°C); карботермическим способом, основанным на взаимодействии Me_2O_5 с B_4C и углеродом в вакууме при 1500 – 1600°C; электролизом из расплавов, содержащих соединения тантала, ниобия и бора, и другими методами.

Таблица 7. Структура и физические свойства карбидов ниобия и тантала [48 – 52]

Свойства	Nb_2C	NbC	Ta_2C	TaC
Кристаллическая структура	Гексагональная, тип Mo_2C	Кубическая, тип NaCl	Гексагональная, тип Mo_2C	Кубическая, тип NaCl
Параметры, нм:				
<i>a</i>	0,3122	0,44691	0,3104	0,4456
<i>c</i>	0,4964	($NbC_{0,88}$)	0,4943	($TaC_{0,88}$)
Плотность расчетная, г/см ³ **	7,85	7,82	15,04	14,4
Температура плавления, °C	3080	3600 ± 50	3330 ± 100 (разлагается)	3880 ± 50
Энтальпия образования, кДж/моль	78,3 ($Nb_2C_{0,88}$)	129,9 ($NbC_{0,88}$)	71,2	140,9 ($TaC_{0,88}$)
Удельное электросопротивление*, ρ, мкОм · см, 25°C	–	51,1 ($NbC_{0,88}$)	–	42,1 ($TaC_{0,88}$)
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	–	14,0	–	11,0
Микротвердость, МПа	20800	19220 ($NbC_{0,88}$)	16800	15670 ($TaC_{0,88}$)

* Электросопротивление сильно возрастает с отклонением от состава MeC .

** Приведена рентгеновская плотность.

Таблица 8. Свойства боридов ниобия и тантала [53, 54]

Свойство	NbB ₂	TaB ₂
Структура	Гексагональная	Гексагональная
Период решетки, нм:		
<i>a</i>	0,3086	0,3078
<i>c</i>	0,3306	0,3265
Плотность расчетная, г/см ³	7,00	12,62
Микротвердость, (50 г), МПа	26000 – 30000	22000 – 26000
Температура плавления, °С	3000 ± 50	3040 ± 50
Теплопроводность, Вт/(м · К)	16,8	10,9
Удельное электросопротивление, мкОм × X см	25,7	32,5
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	4,03	> 2,2
Постоянная Холла	-1,5	-2,1
Энтальпия образования, кДж/моль	184 ± 20	193 ± 7,5

Коррозионные свойства

Коррозия в водных растворах реагентов. В табл. 9 приведены данные о скорости коррозии ниобия и тантала в минеральных кислотах и щелочах, взятые из различных источников [7, 55, 56]. В основном испытания проводили на пластинах из прокатанных листов металлов, в некоторых случаях – на проволоке. За небольшими исключениями продолжительность испытаний была 100 сут. и более. Оценку стойкости проводили по принятой в СССР десятибалльной шкале:

	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие (СС)	< 0,001	1
Весьма стойкие (ВС)	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
Стойкие (С)	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
Пониженностойкие (ПС)	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
Малостойкие (МС)	1,0 – 5,0	8
	5,0 – 10,0	9
Нестойкие (Н)	> 10	10

Из данных табл. 9 следует, что тантал существенно превосходит ниобий по устойчивости в кислотах: тантал обладает совершенной устойчивостью в минеральных кислотах всех концентраций на холоду и при нагревании, тогда как ниобий устойчив при обычной температуре, но пониженностоек или нестойк в концентрированных соляной и серной кислотах при нагревании до 75 – 175°С. Следует

Таблица 9. Скорость коррозии ниобия и тантала в растворах минеральных кислот и щелочей [7, 55, 56]

Реагент	Металл	Концентрация реагента, %	<i>t</i> _{исп.} , °С	Скорость коррозии, мм/год	Оценка стойкости	Состояние образца
			4	5	6	7
HCl	Nb	18 – 37	19 – 26	< 0,003	BC, 2	Без изменения
	Nb	37	110	0,1	ПС, 5	Хрупок
HNO ₃	Ta	Любая	25 – 110	< 0,001	СС, 1	Без изменения
	Nb	Конц.	25 – 100	< 0,001	СС, 1	То же
	Ta	Конц.	25 – 100	< 0,001	СС, 1	– " –
Царская водка То же H ₂ SO ₄	Nb	{ 3 объема конц. HCl и 1 объем конц. HNO ₃	100	0,02	C, 4	Сильно травлен
	Ta		100	0,0000	СС, 1	Без изменения
	Nb		100	0,006	BC, 3	Без изменения
	Nb		21	< 0,001	CB, 1	То же
	Nb		98	0,002	BC, 2	– " –
	Nb	Конц.	75 – 85	0,55	ПС, 6	Хрупок

1	2	3	4	5	6	7
H ₄ PO ₄	Nb	Конц.	175	35	НС, 10	Полностью растворен
	Ta	Конц.	19 - 26	0,0000	СС, 1	Без изменения
	Ta	Конц.	175	0,0001	СС, 1	То же
	Nb	85	21	0,0000	СС, 1	" "
	Nb	85	100	0,0034	С, 4	Хрупок
	Ta	85	145	0,0000	СС, 1	Без изменения
	Ta	85	180 - 210	0,0003	СС, 1	То же
	Nb	13 - 25	20 - 100	0,0000	СС, 1	" "
	Ta	13 - 25	20 - 100	0,0000	СС, 1	" "
	Nb	5	21	0,0011	ВС, 2	Локально корродирует при контакте с воздухом
Аммиак	Nb	5	100	2,3	МС, 8	Хрупок
	Nb	Конц.	100	> 3	МС, 9	" "
	Ta	5	100	0,0032	ВС, 2	Локально корродирует при контакте с воздухом
NaOH	Ta	Конц.	100	> 3	МС	" "

отметить стойкость ниобия и тантала в царской водке при 20 – 100°C.

В разбавленных растворах едкого натра (~ 5 % NaOH) при обычной температуре ниобий устойчив, однако при 100°C – малостоек. Тантал остается устойчивым в таких растворах и при 100°C. В концентрированных растворах NaOH оба металла малостойки. Коррозия в щелочных растворах сопровождается охрупчиванием металлов вследствие насыщения водородом.

Присутствие относительно небольшого содержания ниобия (~ 5 %) в тантале существенно снижает коррозионную стойкость тантала в соляной и серной кислотах [56].

Коррозия в жидких металлах. Ниобий и тантал достаточно стойки в расплавах натрия и калия высокой чистоты при 1000 – 1300°C, в литии – при 1000°C. Присутствие примеси кислорода в металлах выше 0,01 % резко повышает скорость коррозии. Добавки раскислителей (магний, титан, цирконий) снижают скорость коррозии [29].

Ниобий и тантал устойчивы в расплавах магния при температуре до 1150°C, цинка до 900°C, олова до 600°C, свинца до 1000°C, висмута до 1000°C (ниобий) и до 1800°C (тантал). Тантал практически устойчив в расплавах редкоземельных металлов до 1700°C, в вакууме или инертном газе, что используют в технологии получения этих металлов [56].

4. Области применения и экономика

Области преимущественного применения тантала и ниобия существенно отличаются.

Основное количество производимого тантала (примерно 55 – 65 %) используют в производстве электролитических конденсаторов и в электровакуумной технике. Остальное расходуют в производстве твердых (карбид тантала) и жаропрочных сплавов, химическом машиностроении. Ниобий преимущественно используют в черной металлургии (в виде феррониобия) для легирования сталей (примерно 70 – 80 %), меньшая (однако постепенно возрастающая) доля приходится на применение его в виде металла в тех же областях, что и тантала, а также в жаропрочных и сверхпроводниковых сплавах. Находят применение также некоторые соединения тантала и ниобия: оксиды, диселениды и др.

Ресурсы тантала во много раз меньше, чем ниобия, соответственно масштабы их потребления сильно отличаются (табл. 10). Несмотря на конъюнктурные спады в отдельные годы наблюдается общая тенденция роста потребления обоих металлов. Так, мировое потребление ниобия будет возрастать на 8 – 10 % в год и составит в 1990 г.

Таблица 10. Потребление тантала [57, 59] и ниобия [60] в капиталистических странах

Страны	Годы							
	1975	1979	1980	1981	1982	1983	1980	1985
	Потребление тантала				Потребление ниобия			
США	392	653	845	576	454	440	3350	3380
Страны Западной Европы	145	276	147	238	111	203	5119	5940
Япония	63	194	172	135	125	116	1620	1890
Прочие страны	—	—	—	—	—	—	1341	1300
Всего	600	1146	1164	849	690	759	11430	13510

15900 т, в 1995 г. 18200 т [57, 58]. Согласно прогнозам, в 1987 г. потребление тантала составит 1165 т, а к 2000 г. возможно достигнет ~ 2400 т.

Электривакуумная техника и электротехника

В тантале сочетаются весьма ценные свойства (высокая температура плавления, низкое давление паров и малая скорость испарения при 1500 – 2000°С, высокая эмиссионная способность и способность поглощать газы), позволяющие изготавливать из него детали электривакуумных приборов. Способность поглощать газы используют для поддержания глубокого вакуума в радиолампах и других электронных приборах. Из танталовых листов и проволоки изготавливают аноды, сетки мощных генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала, пружины и другие детали электривакуумных приборов. Кроме чистого тантала, для тех же целей применяют танталониобиевые сплавы.

Важное значение приобрело применение тантала для изготовления электролитических конденсаторов. Здесь использована способность тантала к образованию устойчивой оксидной пленки при электролитическом анодном окислении. Оксидная пленка устойчива в кислых электролитах. Удельное электросопротивление пленки Ta₂O₅ высокое ($7,5 \cdot 10^{12}$ Ом · см); диэлектрическая постоянная пленки 27,6 [61]. Танталовые элементы конденсаторов изготавливают из танталовой фольги толщиной ~ 0,013 мм или из танталового порошка, из которого прессуют и спекают в вакууме при ~ 2000°С пористые таблетки (пористость 30 – 50 %). Объемно-пористые конденсаторы более распространены, так как их емкость выше, чем изготовленных из фольги, вследствие большей удельной поверхности, от которой зависит емкость C , мкФ: $C = 8,86 \cdot 10^{-8} (\epsilon A/h)$, где ϵ – диэлектри-

ческая постоянная; A – площадь, см²; h – толщина оксидной пленки, см. Толщина оксидной пленки, создаваемой анодным окислением в различных электролитах (серная, борная или щавелевая кислота), зависит от напряжения. Так, при напряжениях 100 и 240 В оксидные пленки имеют толщину 150 и 360 нм соответственно.

Объемно-пористые конденсаторы изготавливают с жидким или твердым электролитом (диоксидом марганца). В первом случае пористую таблетку помещают внутрь цилиндрической металлической капсулы жидким электролитом (например, раствором хлористого лития). Анодом служит танталовый элемент, катодом – капсула. В случае применения твердого электролита таблетку после анодного окисления пропитывают раствором Mn(NO₃)₂ и нагревают для превращения нитрата в MnO₂. После многократного повторения операции на пленке Ta₂O₅ образуется покрытие из MnO₂. Затем таблетки покрывают электропроводным покрытием из коллоидного углерода и помещают в металлическую капсулу. Схема твердого электролитического конденсатора показана на рис. 11. Более стабильными показателями отличаются конденсаторы с твердым электролитом, но по сравнению с жидкостными они имеют более низкое напряжение (50 В против 125 В) [62].

Танталовые конденсаторы с твердым электролитом отличаются высокой емкостью при малых размерах, высоким сопротивлением изоляции (в 2 – 3 раза выше, чем у алюминиевых конденсаторов),

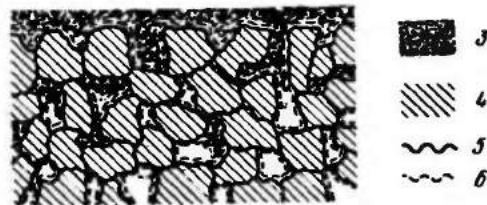
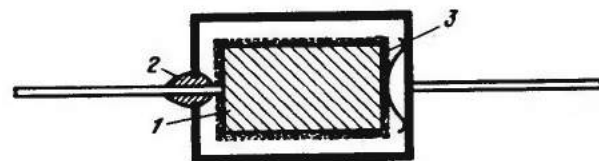


Рис. 11. Твердый танталовый электролитический конденсатор: 1 – пористый анод из диэлектрического оксида с полупроводниковым покрытием; 2 – изолирующий припой; 3 – графит; 4 – тантал; 5 – диэлектрический оксид; 6 – полупроводниковое покрытие

стойкостью пленки. Их можно применять в широком интервале температур: от -80 до $+200^{\circ}\text{C}$.

Разработаны и изготавливаются объемно-пористые конденсаторы из ниобиевых порошков, которые несколько уступают танталовым по электрофизическим параметрам (емкости, токам утечки, рабочим напряжениям), но значительно дешевле.

Химическое машиностроение

Коррозионная стойкость ниобия и особенно тантала в кислотах и других средах в сочетании с высокой теплопроводностью и пластичностью делает их ценными конструкционными материалами для аппаратуры в химическом и металлургическом производстве.

Применение ниобия и тантала в этой области ограничивается их дефицитностью и высокой стоимостью. В 1981 г. из общего потребления тантала в США 10 % израсходовано в форме листов и труб для изготовления химической аппаратуры [63].

Атомная энергетика

Ниобий обладает сочетанием свойств, удовлетворяющих требованиям атомной энергетики к конструкционным материалам: высокой температурой плавления, хорошей обрабатываемостью, коррозионной стойкостью и сравнительно малым сечением захвата тепловых нейтронов (примерно $1,15 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$).

При температуре до 900°C ниобий слабо взаимодействует с ураном и пригоден для изготовления защитных оболочек для урановых тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) энергетических реакторов, трубопроводов, перегревателей, деталей насосов [69]. При этом возможно использование жидких металлических теплоносителей — натрия или сплава натрия с калием, с которыми ниобий не взаимодействует до 700°C .

Жаропрочные сплавы

Ниобий входит в качестве легирующей добавки в некоторые жаропрочные сплавы на основе никеля и кобальта, известные в зарубежной литературе под названием "super alloys". Основные компоненты этих сплавов — никель, кобальт и хром, легирующие добавки — титан, вольфрам, молибден, ниобий, алюминий, железо [64]. Их используют для изготовления деталей авиационных двигателей, лопаток газовых турбин и др.; они пригодны для эксплуатации при температурах $800 - 1000^{\circ}\text{C}$. Сплавы сочетают жаропрочность с жаростойкостью и хорошо обрабатываются.

В жаропрочных никелевых сплавах добавки ниобия распределяются между основными фазами — многокомпонентным никелевым твердым γ -раствором и упрочняющей фазой $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$, оказывая

них упрочняющее действие. Кроме того, ниобий входит в состав карбидной фазы $\text{Me}(\text{C}, \text{N})$, где Me — титан, цирконий, ниобий и другие тугоплавкие легирующие элементы, которые положительно влияют на свойства сплавов, препятствуя развитию процессов межзеренного проскальзывания [70, 71].

Среди советских никелевых сплавов этой группы, содержащих ниобий, сплавы марки ХН70МВТЮБ (ЭИ598) и ЭИ698. Эти сплавы имеют предел длительной прочности σ_{100} при 800°C 250 и 300 МПа соответственно. В некоторых сплавах содержание ниобия достигает 10 %. От 1 до 4 % ниобия вводят в состав некоторых литейных жаропрочных сплавов.

В жаропрочных кобальтовых сплавах роль добавок ниобия сводится главным образом к образованию карбидной фазы, оказывающей положительное влияние на стабильность структуры при высоких температурах и характеристики жаропрочности [72]. К другим группам жаропрочных сплавов относятся сплавы на основе α -титана, молибдена и вольфрама, а также сплавы на основе ниобия и тантала.

В титановых сплавах ниобий служит изоморфным β -стабилизатором и используется для легирования наиболее жаропрочных псевдо- α -сплавов (сплав ВТ-18 и его модификации) [73]. Основное назначение добавки ниобия в этих сплавах — легирование α -фазы с целью повышения ее прочности и жаропрочности.

В жаропрочных молибденовых и вольфрамовых сплавах основное назначение небольших добавок ниобия — повысить прочность и жаропрочность этих материалов при высоких температурах без существенного снижения их низкотемпературной пластичности. Небольшие добавки ниобия (0,15 — 0,25 %) к высокопрочным молибденовым сплавам типа ЦМ-5 (система $\text{Mo} - \text{Zr} - \text{C}$) эффективно снижают их температуру перехода из пластичного в хрупкое состояние, повышают температуру начала рекристаллизации и характеристики прочности и жаропрочности при $1100 - 1500^{\circ}\text{C}$. Положительное влияние добавок ниобия связано с измельчением частиц карбидной фазы (Zr, Nb)₂ C и их более однородным распределением по телу зерен молибденового твердого раствора [74, 75]. Жаропрочные сплавы на основе ниобия предназначены для работы при температурах до $1100 - 1250^{\circ}\text{C}$. Упрочняющими элементами в жаропрочных сплавах на основе ниобия служат вольфрам, молибден, цирконий. Так, отечественный сплав марки ВН-4 содержит, %: Mo 9,5, Zr 1,5, C 0,3, Ce , La 0,05, остальное ниобий. При 1100°C сплав имеет $\sigma_{100} = 280 \text{ МПа}$.

Высокой жаропрочностью обладает сплав ниобия с 15 % ($\text{W} + \text{Mo}$), 1,5 % Zr , 0,12 % C . Жаропрочные сплавы на основе ниобия применяются в наиболее термически напряженных узлах скоростных самолетов, ракет и космических аппаратов, для изготовления лопаток

газовых турбин. В этой же области используют жаропрочные сплавы на основе тантала, но в ограниченной степени вследствие его дефицитности. Легирующими добавками, повышающими жаропрочность тантала, служат вольфрам, молибден, гафний, рений. Так, разработаны сплавы $Ta + 10\% W + 2,5\% Mo$; $Ta + 8\% W + 2\% Hf$ и др. для рабочих температур 1300 – 1650°C и выше [28, 64]. В сплавах на основе тантала ниобий используется главным образом как легирующий элемент, в меньшей степени по сравнению с другими тугоплавкими металлами снижающий коррозионную стойкость тантала, а также его технологическую пластичность [76]. Подробнее о свойствах сплавов системы Ta – Nb см. в гл. 6. Все жаропрочные сплавы на основе ниобия и тантала при эксплуатации в окислительной атмосфере защищают покрытиями (см. гл. 5 и 6).

Твердые сплавы

Карбид тантала TaC, иногда в смеси с NbC входит в состав некоторых марок твердых сплавов WC – TiC – Co. Содержание TaC в сплавах колеблется от 3 до 12%. Так, советский сплав ТТ8К6 содержит, %: WC84, TiC7, TaC3, Co6, сплав ТТ20К9 содержит, %: WC71, TiC8, TaC12, Co9. Частичная замена карбида титана карбидом тантала улучшает механические свойства сплавов. При комнатной температуре повышается их статическая и усталостная прочность. При повышенных температурах повышается твердость, термостойкость и износостойкость при обработке металлов резанием [65]. В производстве твердых сплавов в США в 1983 г. было израсходовано 10% тантала от общего потребления [66].

Сверхпроводниковые сплавы

Некоторые соединения и сплавы ниобия отличаются относительно высокой температурой перехода в состояние сверхпроводимости: NbN 12,5 К, твердые растворы NbN – NbC 17,8 К, интерметаллид Nb₃Sn 18 К, твердые растворы ниобий – цирконий и ниобий – тантал. Сверхпроводящие сплавы Nb – 25 ÷ 35% Zr, а также интерметаллид Nb₃Sn используют для создания мощных малогабаритных электромагнитов. Соленоид из проволоки интерметаллида с внутренним диаметром 8,1 мм, высотой 45 мм при температуре жидкого гелия имеет напряженность магнитного поля 100 кЭ. Интерметаллид Nb₃Sn хрупок. В связи с этим разработана технология изготовления достаточно прочной проволоки (или ленты), которая состоит в покрытии проволоки слоем олова и последующем диффузионном отжиге изготовленного из проволоки соленоида при 950°C. В процессе отжига образуется интерметаллид Nb₃Sn [67]. В этой области в капиталистических странах ежегодно потребляется 100 т ниобия [60].

Производство сталей

Эта область потребляет 75 – 85% добываемого в мире ниобия. Внимание к ниобию как к легирующему элементу было привлечено в 1933 – 1934 гг. в связи с открытием действия его добавок на свойства нержавеющей хромоникелевых сталей. Присадка ниобия в количестве, в 6 – 8 раз превышающем содержание углерода в стали, устраняет межкристаллитную коррозию и предохраняет сварные швы от разрушения. Другая важная группа сталей, в которые вводят ниобий – низколегированные стали повышенной прочности, используемые, в частности, для изготовления магистральных газопроводов северного исполнения, в судостроении, автомобилестроении, железнодорожном транспорте и др. К ним относятся советская марка стали 09Г2ФБ (аналог американской HSLA), содержащая, %: Nb 0,02 – 0,05, V 0,04 – 0,08, N до 0,015 и C до 0,1. Упрочнение достигается карбонитридными фазами ниобия и ванадия. Разработан ряд других марок сталей этого типа с присадками ниобия, а также теплоустойчивых и жаропрочных сталей с присадками ниобия от 0,25 до 1,3% [68].

Ниобий вводят в сплав в форме феррониобия (60 – 66% Nb). Мощность заводов по выплавке феррониобия в капиталистических странах оценивается в 25 тыс.т (из них в Бразилии 15 тыс.т., США 2 – 3 тыс.т, Западной Европе и Японии 3 – 5 тыс.т).

Другие области применения

Тантал в форме проволоки и листов применяют в костной и пластической хирургии (скрепление костей, "заплаты" при повреждении черепа, наложение швов и др.). Металл совершенно не раздражает живую ткань. Листы тантала толщиной 0,1 – 0,5 мм применяют для изготовления труб, служащих нагревателями в высокотемпературных вакуумных печах и тепловых экранов печей.

Находят применение некоторые соединения ниобия и тантала. Высокоочищенный оксид Nb₂O₅ вводят в состав оптического стекла (очковые линзы и др.). Метаниобаты и танталаты натрия и лития используют в производстве пьезодатчиков. Диселенид NbSe₂ вводят в качестве твердой смазки в некоторые композиты, используемые в узлах трения. В органическом синтезе фтористые комплексные соли и оксиды применяют в качестве катализаторов.

СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

1. Минералы и руды тантала и ниобия

Тантал и ниобий относятся к малораспространенным элементам. Содержание в земной коре ниобия $2 \cdot 10^{-3}$, тантала $2,5 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Известно более 50 минералов ниобия и тантала, представленных в основном сложными оксидами, среди которых важнейшими являются группы тантало-ниобатов и титано-тантало-ниобатов. В минералах в различных соотношениях содержатся ниобий и тантал, железо и марганец, титан, цирконий, щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные элементы, уран, торий, олово, свинец, сурьма, висмут и др. (табл. 11). Их состав, структура, свойства и условия образования детально рассмотрены в капитальном труде [1], а также в справочнике [2].

Минералы указанных выше двух групп относят к классу сложных оксидов, состав которых условно можно выразить формулой $A_m B_p O_q$, где A и B — ряд катионов близких размеров. К группе A относятся катионы с большими ионными радиусами (0,09 — 0,11 нм) — кальций, натрий, иттрий, лантаноиды, торий, уран и радиусами среднего размера — марганец, железо (II), магний. В группу B входят элементы с относительно малыми ионными радиусами (не выше 0,07 — 0,08 нм) — титан, ниобий, тантал, алюминий, кремний и др. Кислород в некоторых минералах частично замещается гидроксильной группой или фтором. Большей частью структура минералов сложена из различно сочлененных октаэдров из атомов кислорода, в центре которых расположены атомы титана, ниобия, тантала. Октаэдры обычно в той или иной мере искажены, что приводит к понижению класса симметрии. Ниже рассмотрены свойства нескольких промышленно наиболее важных минералов.

Колумбит-танталит. Общая формула отвечает соединению AB_2O_6 , где A — железо, марганец; B — ниобий, тантал. Представляет собой изоморфный ряд от чисто ниобиевых к танталовым разновидностям и характеризуется переменным соотношением железа и марганца. Пределы содержания основных компонентов приведены в табл. 12. Если в составе преобладает ниобий, минерал называют колумбитом, если тантал — танталитом. Элементарная ячейка минералов — ромбоэдрическая, пространственная группа $R\bar{3}m$. Структура построена из слоев A - и B -октаэдров. Одноименные по заселению октаэдры в слое соединены ребрами в цепочки, связанные через общие вершины. Один слой A -октаэдров связан (через вершины) с двух сторон с соседними слоями B -октаэдров, образуя пакет $ВАВ$ (рис. 12).

Таблица 11. Состав важнейших тантало-ниобиевых минералов [1]

Минерал	Формула	Состав, % (по массе)	Плотность, г/см ³
1	2	3	4
<i>Тантало-ниобаты</i>			
Колумбит	(Fe, Mn)(Nb, Ta) ₂ O ₆	Nb ₂ O ₅ 40,5 — 76,6; Ta ₂ O ₅ 0,8 — 41,5; MnO 0,1 — 16,25; FeO + Fe ₂ O ₃ 1,5 — 18,5	5,3 — 6,6
Танталит	(Fe, Mn)(Ta, Nb) ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅ 38,5 — 85,5; Nb ₂ O ₅ 0,2 — 36,9; MnO 0,8 — 14,9; FeO + Fe ₂ O ₃ 0,01 — 14,0	6,7 — 8,3
Воджинит	(Mn, Fe)(Ta, Sn) ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅ 53,5 — 71,0; Nb ₂ O ₅ 1,5 — 16,0; SnO ₂ 8,5 — 13,2; MnO 6,0 — 13,0; FeO + Fe ₂ O ₃ 1,5 — 8,0	7,18 — 7,81
Симпсонит	AlTaO ₄	Ta ₂ O ₅ 60 — 73,5; Nb ₂ O ₅ 0,3 — 6,5; TiO ₂ до 0,8; Al ₂ O ₃ 18,6 — 20,6; FeO + Fe ₂ O ₃ до 3,65	5,9 — 7,3
Торолит	Sn(Nb, Ta) ₂ O ₇	Nb ₂ O ₅ 66,0 — 73,0; Ta ₂ O ₅ 0 — 4,5; SnO ₂ 21,0 — 25,00; FeO + Fe ₂ O ₃ 10,0	7,6 — 7,9
<i>Титанотантало-ниобаты</i>			
Пирохлор	(Na, Ca, Th, TR) ₂ · (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆ · (OH, F)	Nb ₂ O ₅ 50,0 — 71,5; Ta ₂ O ₅ до 4,0; 4,1 — 5,4 TiO ₂ до 6,0 — 8,0; CaO 10,0 — 18,5; Na ₂ O 3,0 — 7,5; TR 0,5 — 4,0; UO ₂ + UO ₃ до 3,5; ThO ₂ до 2,0 — 3,0; FeO + Fe ₂ O ₃ до 2,0 — 3,0	4,1 — 5,4
Пандаит (Ba, Sr пирохлор)	(Ba, Sr, Ca, TR) ₂ · (Nb, Ti) ₂ O ₆	Nb ₂ O ₅ 67,0; TiO ₂ 4,0; BaO 12,5 — 14,0; SrO 6,5; CaO 1,5; TR 2,0; SiO ₂ 1,0	4
Микролит	(Na, Ca, Th, TR) ₂ · (Ta, Nb, Ti) ₂ O ₆ · (OH, F)	Ta ₂ O ₅ 68,0 — 80,0; Nb ₂ O ₅ 0,5 — 5,5; CaO 9,0 — 15,5; Na ₂ O 1,0 — 4,0	5,9 — 6,4
Лопарит	(Na, Ca, Sr, TR) · (Nb, Ta, Ti)O ₃	(Nb, Ta) ₂ O ₅ 5,5 — 12,8; TiO ₂ 35,5 — 43,5; CaO до 7,5; Na ₂ O 6,5 — 9,5; TR 27,5 — 45,5; Th 0,5 — 0,6; FeO + Fe ₂ O ₃ до 3,0	4,7 — 5,0
Ильменорутит	(Ti, Fe, Nb, Ta)O ₂	TiO ₂ 36,2 — 66,3; Nb ₂ O ₅ до 42,66; Ta ₂ O ₅ до 36 (стриверит); Fe ₂ O ₃ + FeO до 20	4,6 — 5,1
Стрюверит	(Ti, Fe, Ta, Nb)O ₂		5,3 — 5,5
<i>Титанотантало-ниобаты, содержащие уран</i>			
Гатчеттолит	Урансодержащий пирохлор	Nb ₂ O ₅ 24,5 — 43,5; Ta ₂ O ₅ 10 — 28; TiO ₂ 7,0 — 12,5; CaO 6,5 — 13,0; UO ₂ + UO ₃ 12,0 — 23,0; Na ₂ O до 3,0 — 4,0; TR до 2,0; FeO + Fe ₂ O ₃ 1,5 — 3,5	4,5
Бетафит	(U, Ca, Th, Ce) · (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆ · nH ₂ O	Nb ₂ O ₅ 32,0 — 46,0; Ta ₂ O ₅ до 4,0; TiO ₂ 9,5 — 17,5; CaO 4,5 — 10,5; TR до 6,0; UO ₂ + UO ₃ 17,0 — 28,5; FeO + Fe ₂ O ₃ до 4,0	3,75 — 5,2

1	2	3	4
Фергусонит	(Y, Er, Ce, U) · (Nb, Ta, Ti)O ₄	Nb ₂ O ₅ 32,8 – 50,1; Ta ₂ O ₅ 0,35 – 6,5; TiO ₂ до 2,5; CaO 0,2 – 2,0; TR 35,0 – 50,0; UO ₂ + UO ₃ до 6,0; ThO ₂ до 4,5; FeO + Fe ₂ O ₃ 0,1 – 1,5	5,5 – 6,8
Эвксенит	(Y, Ce, U, Ca, Th) (Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆	Nb ₂ O ₅ 27,5 – 39,5; Ta ₂ O ₅ до 3,0; TiO ₂ 17,0 – 25,0; TR 20,0 – 30,0; UO ₂ + UO ₃ 8,0 – 14,5; ThO ₂ до 3,0; FeO + Fe ₂ O ₃ до 4,0	4,5 – 5,9
Эшинит	(Ce, Ca, Th) · (Ti, Nb) ₂ O ₆	Nb ₂ O ₅ 23,8 – 32,5; Ta ₂ O ₅ 0 – 6,9; TiO ₂ 21,2 – 24,0; TR 14,0 – 20,2; ThO ₂ 11,2 – 17,5; CaO 2,3 – 2,7; FeO 2,2 – 4,3	5,2
Самарскит	(Y, Er, Ce...U) ₄ · [(Nb, Ta) ₂ O ₇] ₃	Nb ₂ O ₅ 26,0 – 45,0; Ta ₂ O ₅ 11,5 – 28,0; TiO ₂ 1,2 – 5,5; TR 13,5 – 19,5; UO ₂ + UO ₃ 10,0 – 17,0; FeO + Fe ₂ O ₃ 8,5 – 14,8	5,6 – 5,8
Поликраз	(Y, Ce, Ca, U, Th) · (Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆	Nb ₂ O ₅ 18,5 – 27,5; Ta ₂ O ₅ до 5,5; TR 19,0 – 35,0; UO ₂ + UO ₃ 5,0 – 12,0; ThO ₂ до 3,5; FeO + Fe ₂ O ₃ до 5,0	4,6 – 5,9

Параметры элементарных ячеек минералов ряда колумбит-танталит имеют пределы колебаний в зависимости от состава образцов: $a = 0,5133 \div 0,5054$ нм; $b = 1,445 \div 1,405$ нм; $c = 0,5762 \div 0,5683$ нм [1]. Цвет минералов черный, буровато-черный, красновато-бурый. Твердость по шкале Мооса: колумбита 4,3 – 6,5; танталита 6,5 – 7,2. Микротвердость колумбита 2400 – 8000, танталита 8000 – 10700 МПа.

Минералы слабомагнитны [удельная магнитная восприимчивость $(22,1 - 37,2) \cdot 10^{-6}$ см³/г]. Диэлектрическая проницаемость колумбита 10 – 12, танталита 7 – 8. Плотность минералов находится в линейной зависимости от соотношения ниобия и тантала, что позволяет ориентировочно определить состав минерала по формуле: $\rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 33,3 \gamma - 171, \%$ (по массе).

Воджинит – оловомарганцевый танталит – (Mn, Fe) (Ta, Sn)₂O₆. Значительное содержание олова (до 12 %) приводит к изменению структуры, свойственной колумбиту-танталиту, снижению симметрии до моноклинной. Пространственная группа $C2/c$, параметры ячейки: $a = 0,952$, $b = 1,147$, $c = 0,510$ нм; $\beta = 91^\circ 18'$. Цвет минерала красновато-бурый до черного, микротвердость 7660 – 10800 МПа. Минерал приобрел промышленное значение в связи с открытием и освоением в Канаде пегматитового месторождения Берник-Лейк [1].

Пирохлор. Общая формула минерала $A_2B_2X_7$, где A – крупные

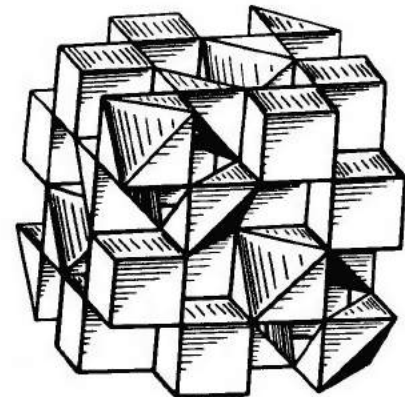
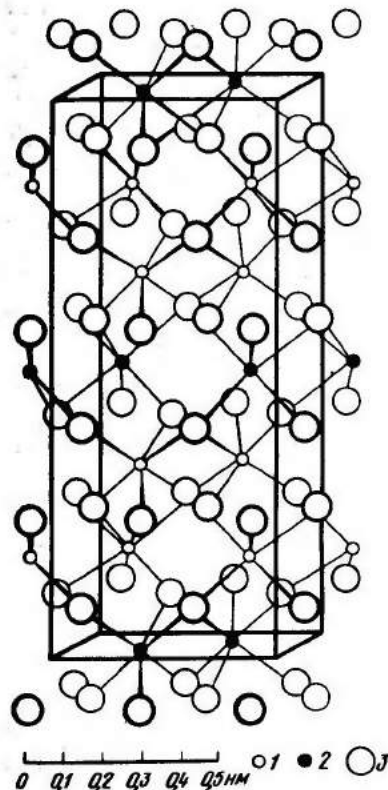


Рис. 12. Структура колумбита – танталита:

1 – ниобий (или тантал); 2 – железо (или марганец); 3 – кислород

Рис. 13. Структура пирохлора в полиэдрах ионов (по Н.В.Белову)

ионы Ca, Na, TR, Y, Th, U⁴⁺, Fe²⁺ и др.; B – ионы Nb, Ta, Ti, Fe³⁺, Zr, Al, Si; X – ионы O, OH⁻, F⁻. Колебания состава значительны (см. табл. 12), преобладает ниобий, содержание тантала низкое ($\leq 4\%$ Ta₂O₅). Минерал обладает кубической кристаллической решеткой, которая может быть выведена из решетки флюорита, половина кубических полиэдров (координационное число 8) в которой преобразована в октаэдры (координационное число 6). В сохранившихся кубах располагаются катионы группы A , а в октаэдрах размещаются атомы элементов группы B (Nb, Ta, Ti и др.). Пространственная группа $Fd3m$, параметр элементарной ячейки a изменяется в пределах 1,038 – 1,057 нм в зависимости от состава минерала. На рис. 13 представлена структура пирохлора в полиэдрах ионов. Цвет пирохлора темно-бурый, красновато-бурый, темно-красный до черного, желтовато-зеленый. Микротвердость 5390 – 7640 МПа. Минерал немагнитен (диамагнитный), удельная магнитная восприимчивость его $(4,67 - 5,07) \cdot 10^{-6}$ см³/г.

Пирохлор в настоящее время является основным промышленным источником ниобия (наиболее крупные месторождения в Бразилии и Канаде). Танталовая разновидность пирохлора — минерал микролит, имеющий ту же кубическую структуру. Параметр элементарной ячейки $a = 1,041 \div 1,043$ нм. Цвет микролита желтый, бурый, микротвердость 6580 — 7530 МПа, немагнитен. Диэлектрическая проницаемость 4,8 — 5,71. Известны многие другие разновидности минералов группы пирохлора. К ним, в частности, относятся гатчеттолит, бетафит, редкоземельно-танталовый пирохлор — мариньякит, плумбопирохлор и др. [1].

Лопарит. Общая формула ABO_3 . В группе *A* — катионы Na, K, Ca, Sr, TR, Th, причем преобладают TR цериевой группы. В группе *B* — Nb, Ta, Ti, преобладает титан, отношение Nb : Ta $\approx (15 \div 20):1$. Содержание $(Nb, Ta)_2O_5$ в лопарите относительно низкое (в среднем 10 — 12 %), однако он служит в СССР промышленным сырьем для получения, наряду с редкоземельными элементами, ниобия и тантала. Колебания состава приведены в табл. 12.

Структура лопарита — кубическая (тип перовскита $CaTiO_3$), параметр ячейки $a = 0,386 \div 0,389$ нм. Цвет минерала смоляно-черный. Микротвердость 7330 — 9780 МПа, слабомагнитен, магнитная восприимчивость $(4,67 - 9,01) \cdot 10^{-6}$ см³/г, диэлектрическая проницаемость 5,70 — 7,97. Лопарит встречается в нефелиновых сиенитах, а также пегматитовых жилах.

Месторождения тантала и ниобия связаны главным образом с пегматитами. Различают гранитные пегматиты и щелочные нефелин-сиенитовые пегматиты. В первых концентрируются преимущественно минералы танталит и колумбит, во вторых — минералы группы пирохлора, лопарита и др. Кроме коренных (жильных) месторождений, известны россыпи, в которых концентрируется танталит и колумбит.

Примерно с 1955 г. большое значение как источник ниобия приобрели пирохлоровые руды карбонатитовых месторождений. Основными нерудными минералами в них являются калыцит, доломит, анкерит, некоторые силикаты (флогопит, форстерит), апатит и магнетит. Кроме чисто ниобиевых пирохлоров, в карбонатитах встречаются и танталосодержащие пирохлоры (гатчеттолит), а также редкоземельные минералы — фторкарбонаты (бастнезит, паризит). Карбонатитовые месторождения пирохлоровых руд Бразилии и Канады в настоящее время являются основными источниками производства ниобиевой продукции. Представления о ресурсах ниобия и тантала в эксплуатируемых месторождениях и рудах в развитых капиталистических и развивающихся странах дают данные табл. 12 и 13, заимствованные из работы [3]. Запасы ниобия оцениваются в 28 млн.т (около 20 млн.т металла). Из них более 96 % прихо-

Т а б л и ц а 12. Ориентировочные ресурсы ниобия в капиталистических и развивающихся странах [3, 4]

Месторождение	Генетический тип и минералы	Nb ₂ O ₅ в руде, в среднем, %	Запасы Nb ₂ O ₅	
			тыс.т	% к итогу
<i>Канада</i>				
Ока (Квебек)	Карбонатиты	0,35	790	2,8
Джеймс-Бей (Онтарио)	пирохлор	0,52	320	1,1
Сент-Оноре (Квебек)	То же	0,5	500	1,8
Другие	—"	0,26 — 0,86	350	1,3
Итого			~2000	7,0
<i>США</i>				
Цуадерхорн (Колорадо)	Карбонатиты, пирохлор	0,25	100	0,3
<i>Бразилия</i>				
Араша-де-Барейро (Минас-Жерайс)	То же	3,4 — 3,4	11000	38
Талпра (Минас-Жерайс)	—"	3,5	7000	25
Катинао (Гойас)	—"	—	5000	17
Итого			~23000	80
<i>Норвегия — Сёв</i>				
(Телемарк)	Карбонатиты, пирохлор	0,2 — 0,5	140	0,5
<i>Нигерия</i>				
Плато Джос	Граниты и кора выветривания, колумбит	0,02 — 0,2	100 — 150	0,4
Долина Каффо	Граниты, пирохлор	0,26	360	0,9
Итого			~500	1,8
<i>Заир</i>				
Маново (Шаб) и Северное Лулулу (Киву)	Пегматиты, колумбит и танталит	—	580	2,1
Луши (Киву)	Карбонатиты, пирохлор	0,55 — 1,34	400	1,4
Бинго (Киву)	Карбонатиты, пирохлор	2,4 — 3,6	200	0,7
Итого			~1200	4,2
Кения-Мирма-Хила	То же	0,7	700	2,5
Танганья-Мбея	—"	0,3 — 0,8	400	1,4
Уанда-Сукулу (Восточная провинция)	—"	0,25	500	1,8
Всего			~28000	100

Т а б л и ц а 13. Месторождения и ориентировочные ресурсы тантала в развитых капиталистических и развивающихся странах [3]

Страна	Месторождение	Генетический тип	Минералы	Запасы, тыс. т	
				Ta ₂ O ₅	Ta
Канада	Берник-Лейк	Пегматиты	Воджинит, танталит, тапиолит, микролит	4	3
США	Бер-Валли (Айдахо)	Аллювиальные россыпи	Эвксенит	2-3	2
	Блек-Хиллс (Южн. Дакота)		Танталит		
Бразилия	Плато Барборема Назарену (Минас-Жерайс)	Пегматиты	Танталит, Джалмаит	10	8
Португалия	Вендала и др.	—	Танталит	3-4	~3
Нигерия	Плато Джос	Граниты	Колумбит-танталит	10*	8
Заир	Провинция Шабу, Киву и Восточная	Пегматиты	Танталит и колумбит	45	37
Руанда, Бурунди	—	—	Танталит	~2,5	2
Южная Родезия	Бинита	Пегматиты	Танталит микролит	5-7	5
Мозамбик	Алту-Лигонья	—	Танталит, микролит	10	8
Уганда	Кариба и др.	—	Танталит	.	.
АРЕ	Абу-Даббад и др.	Танталоносные граниты	Танталит-колумбит-танталит	10	8
Индия	Бахар и др.	Пегматиты	Танталит*	3-5*	3
Таиланд, Малайзия	—	Россыпи	—	15*	12
Австралия	Гринбушес и др.	Пегматиты, россыпи	—	3-4	3
Другие страны	—	Пегматиты	—	5-10	6
Итого				~120**	100

*С учетом тантала в шлаках оловозаводов.

** Без учета запасов АРЕ.

дится на пирохлоры и только 4 % на колумбиты и колумбит-танталиты в гранитах, пегматитах и россыпях. Примерно 80 % ресурсов находятся в Бразилии, около 7 % в Канаде.

Вероятные ресурсы тантала 100 тыс. т. Из них в пегматитах и связанных с ним россыпях 76 %; гранитах, связанных с ними корах выветривания и россыпях — 8 %, аллювиальных, элювиальных и "древних" россыпях — 16 %. Из общих запасов тантала на Север-

Америку приходится 4 %, Южную Америку 10 %, Западную — 3 %, Африку 65 %, Азию 15 %, Австралию 3 % [3].

Значительную долю (более 50 %) в используемом танталовом сырье составляют шлаки оловянных заводов ряда стран (Таиланда, Малайзии, Нигерии, Заира и др.). Содержание в шлаках Ta₂O₅ находится в пределах от 4 до 12 %, кроме того, они содержат Nb₂O₅, часто в больших количествах, чем Ta₂O₅ [5, 10].

2. Рудные концентраты

Как видно из табл. 12, руды ниобия содержат от десятых долей до 3,5 — 4,5 % Nb₂O₅ (карбонатитовые пирохлоровые руды Бразилии). Руды тантала, содержащие танталит, микролит и другие минералы, обычно бедней. Промышленное значение имеют руды, содержащие сотые доли процента Ta₂O₅.

Минералы ниобия и тантала обладают высокой плотностью — от 4,5 до 8,3 г/см³ (см. табл. 11). В связи с этим основной метод обогащения руд — гравитационный (отсадка, концентрационные столы, винтовые сепараторы), обеспечивающий эффективное отделение легких минералов пустой породы — кварца, полевых шпатов, кальцита и др. от минералов ниобия и тантала. Для доводки черновых концентратов до требуемых кондиций применяют флотогравитацию и флотацию (для удаления сульфидов, апатита и др.), электромагнитный и электростатический методы сепарации, иногда химическую обработку. Для руд, содержащих радиоактивные минералы, применяют радиометрическую сортировку кускового материала с целью удаления в отвал части пустой породы.

При гравитационном обогащении руд, вследствие склонности минералов тантала и ниобия к переизмельчению, значительны потери с хвостами, особенно при переработке коренных руд с тонкой вкрапленностью минералов. С целью повышения извлечения используют преимущественно для пирохлоровых руд флотацию танталовых и ниобиевых минералов из тонких классов и хвостов гравитационного обогащения.

В Бразилии на предприятии "Араша-де-Барейро" (фирма КБММ) флотационный метод используют непосредственно для обогащения руды (после удаления магнетита магнитной сепарацией и удаления тонких шламов) [7].

Методы и схемы обогащения руд тантала и ниобия детально освещены в работе С.И.Полькина [6]. Используемые методы обогащения в зависимости от типа руд и их минералогического состава приведены в табл. 14. Данные о составе производимых в зарубежных странах колумбитовых и танталитовых концентратов приведены в табл. 15. Ниже приведен типичный состав канадских пирохлоровых концент-

Т а б л и ц а 14. Классификация тантало-ниобиевых руд по методам обогащения [6]

Типы руд	Тантало-ниобиевые минералы	Минералы породы и сопутствующие	Методы обогащения	фактически применяемые разрабатываемые
Коренные	Танталит, колумбит, микролит, симпсонит, гетчетолит и др.	<i>Тантало-колумбитовые руды</i> Полевые шпаты, кварц, сподумен, берилл, амблигонит, лепидолит, касситерит и др.	Гравитация (отсадка, столы, винтовые сепараторы) с доводкой черных концентратов электромагнитной и электростатической сепарацией	Флотация для доизвлечения Та и Nb из шламовых фракций и для доизвлечения Li, Be и других ценных элементов
Россыпи	Колумбит, танталит	Кварц, гранат, роговые обманки, магнетит, касситерит, рутил, ильменит, циркон, монацит, золото и др.	То же	То же
В петматитах	Пирохлор, ильменорутил, колумбит	<i>Пирохлорные руды</i> Нефелин, альбит, микролин, эгирин, сфен, апатит, ильменит, хлорит, пирит, пироотцин, гематит	Гравитационные методы с доводкой черновых концентратов электромагнитной и электростатической	Флотация пирохлора из тонкокрашенных руд, флотация на столах и винтовых сепараторах
В карбонатах	Пирохлор, колумбит, гетчетолит	Кальцит, доломит, сидерит, апатит, сфен, магнетит, ильменит, циркон, касситерит, пирит	<i>Витальной и флотацией (буль-филов, апатита)</i> Гравитация крупновкрапленного пирохлора и флотация из мелких фракций	Флотация пирохлора анионными и катионными собирателями. Обжит руды, ташение извести, доводка пирохлорового концентрата
Лопарит	Лопарит	<i>Лопаритовые руды</i> Нефелин, эгирин, апатит	Гравитация с доводкой черновых концентратов электромагнитной сепарацией и флотацией	Флотация. Первичное обогащение на струйных сепараторах. Радиометрическая сортировка исходной руды
Эвксенит, фергусонит, полкраз, самарскит и др.	Эвксенит, фергусонит, полкраз, самарскит и др.	<i>Титано-тантало-ниобаты, содержащие уран</i> Гранат, магнетит, ильменит, циркон, монацит	Гравитационные методы	Флотация и радиометрическая сортировка

Т а б л и ц а 15. Состав колумбитовых и танталитовых концентратов, % (по массе) [6]

Оксиды	Танталит		Колумбит — Нигерия	Колумбит, танталит*	
	Западная Австралия	Южная Африка		Канада	США
Nb ₂ O ₅	12,4 — 15,1	27,0	57,5 — 50,6	55,1/23,3	54,1
Ta ₂ O ₅	69,6 — 68,6	46,4	5,6 — 12,4	12,9/41,4	18,2
FeO	1,89 — 1,44	14,1	17,2 — 12,6	9,5/4,5	10,0
MnO	12,7 — 14,2	3,5	2,4 — 7,1	8,3/8,5	7,1
TiO ₂	0,3 — 0,4	0,4	6,8 — 9,2	11,7/0,2	—
SnO ₂	0,9 — 0,5	Следы	6,2 — 2,7	0,2/15,1	0,1

* В числителе — колумбит, в знаменателе — танталит.

ратов, % (по массе): Nb₂O₅ 57,0; Ta₂O₅ 0,29; CaO 12,7; SrO 1,74; Fe_{общ} 6,29; TiO₂ 3,27; SiO₂ 2,82; Al₂O₃ 0,72; Na₂O 5,01; ZrO₂ до 1,0; ThO₂ 0,85; F 2,67.

Особенность бразильских пирохлоров месторождения Араша-де-Барейро высокое содержание в них BaO (см. табл. 11, минерал панданит). В табл. 16 приведен состав бразильских флотационных концентратов и их состав после химической доводки, описанной выше. Богатые бразильские концентраты с низкой концентрацией примесей фосфора, серы, свинца, служат для вылавки феррониобия, содержащего 63 — 66 % Nb.

По действующим в СССР техническим требованиям пирохлоровые концентраты, используемые для выплавки феррониобия, должны содержать не менее 37 % (Nb, Ta)₂O₅ и не более 0,0032 % P, 0,005 % S, 0,005 % C, 0,32 % SiO₂, 0,35 % TiO₂.

Т а б л и ц а 16. Состав бразильских пирохлоровых концентратов предприятия "Араша-де-Барейро" фирмы КБММ [7]

Компонент	Флотоконцентрат, %	Концентрат после химической доводки, %	Компонент, %	Флотоконцентрат, %	Концентрат после химической доводки, %
Fe ₂ O ₃	2 — 8	2 — 8	Pb	0,2 — 1,0	0,01 — 0,05
SiO ₂	0,1 — 0,5	0,1 — 0,5	BaO	15 — 18	1 — 3
ThO ₂	2 — 3	2 — 3	CaO	0 — 0,2	15 — 20
U ₂ O ₅	0,05 — 0,10	0,05 — 0,10	H ₂ O	5 — 7	0,1 — 0,3
P	0,3 — 0,8	0,05 — 0,10			

лопаритовых концентратах содержание (Nb, Ta)₂O₅ должно быть > 8 %, что соответствует ≥ 90 % минерала в концентрате. Они подлежат на химическую переработку. Согласно техническим требованиям, в танталитовых концентратах I сорта должно быть не менее 50 % Ta₂O₅ и не более 10 % Nb₂O₅, в концентратах II сорта — не менее 40 % Ta₂O₅. Колумбитовые концентраты I сорта должны содержать не менее 60 % Nb₂O₅, II сорта — не менее 50 % Nb₂O₅.

С целью обеспечения удовлетворительного извлечения из руды (до 70 %) в случае сложных, труднообогатимых руд, ограничиваются выводом из цикла обогащения бедных промпродуктов, содержащих 2 — 10 % (Nb, Ta)₂O₅, которые направляют на химическую переработку. Масштабы производства ниобиевых и танталовых концентратов зависят от колебаний потребления (табл. 17 и 18).

Как видно из табл. 18, основной производитель ниобиевых концентратов — Бразилия, танталовых — Австралия и Бразилия.

Т а б л и ц а 17. Производство ниобиевых концентратов в капиталистических странах, т ниобия в сырье [8]

Страна	Годы			
	1980	1981	1982	1983
Бразилия	12655	14515	11943	10866
Канада	1633	1905	2193	1270
Нигерия	225	180	82	64
Заир	10	14	9	9
Всего	14650	16692	14316	12247

Т а б л и ц а 18. Производство танталовых концентратов, т тантала в сырье [9]

Страна	Годы			
	1980	1981	1982	1983
Бразилия	127	135	77	68
Канада	104	102	77	—
Австралия	64	86	104	68
Тайланд	85	75	9	11
Нигерия	34	22	11	14
Заир	9	21	9	9
Всего	443	470	287	173

По данным работы [10], из общего производства танталового сырья в 1985 г., равного 585 т (по содержанию тантала), 135 т приходится на танталовые концентраты, а 450 т — на оловянные шлаки (~78 %).

Глава 3

ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ИЗ РУДНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

1. Способы переработки рудных концентратов

Рудные концентраты и шлаки, содержащие тантал и ниобий, перерабатывают на соединения трех типов.

1. Оксиды Ta_2O_5 и Nb_2O_5 различной степени чистоты. Технический оксид ниобия преимущественно используют для выплавки феррониобия. Оксиды высокой чистоты служат исходными соединениями для производства металлов, карбидов ниобия и тантала, синтеза ниобатов и танталатов, применяемых в пьезокерамике, производстве оптического стекла и других областях техники.

2. Фторониобат и фторстанталат калия — K_2NbF_7 и K_2TaF_7 . Комплексные фториды, выделяемые из плавиковокислых растворов, служат исходными соединениями в некоторых способах получения ниобия и тантала.

3. Пентахлориды $TaCl_5$ и $NbCl_5$. Они являются конечными продуктами в технологических схемах, в которых используется способ хлорирования исходного сырья. Низкие температуры кипения ($NbCl_5$ 247,6°C, $TaCl_5$ 231,4°C) позволяют для их разделения и очистки использовать ректификационные методы. Хлориды применяют для производства металлических тантала и ниобия, а также получения высокочистых соединений, в частности оксидов.

Выбор технологической схемы переработки концентратов определяется их минералогическим и химическим составом, соединениями, которые необходимо получить, и требованиями к их чистоте.

Используемые схемы можно классифицировать по способам разложения исходного сырья на три группы.

1. Сплавление (или взаимодействие с водными растворами) концентратов с щелочными реагентами (NaOH, KOH, Na_2CO_3 или K_2CO_3) с образованием ниобатов и танталатов натрия или калия и получением, в конечном итоге, технической смеси оксидов $(Ta, Nb)_2O_5$. Они поступают затем на операции разделения тантала и ниобия и выделения конечных продуктов — фтористых комплексных солей или

оксидов каждого из элементов. Разложение щелочными реагентами применяют при переработке танталитовых и колумбитовых концентратов.

2. Разложение минеральными кислотами:

а) на основе фтористоводородной кислоты: HF, HF + H_2SO_4 . Способ универсальный, применим к концентратам любого типа и шлакам оловозаводов. В результате разложения тантал и ниобий извлекаются в раствор, из которого, преимущественно методом экстракции, разделяют элементы и получают чистые конечные продукты;

б) на основе серной кислоты: H_2SO_4 или смесь H_2SO_4 + $(NH_4)_2SO_4$. Способ применяют для разложения концентратов, содержащих минералы группы пирохлора, лопарит (танталит и колумбит трудно разлагаются серной кислотой). Ниобий и тантал извлекаются в сернокислые растворы, из которых в результате ряда переделов получают индивидуальные соединения элементов или смеси оксидов ниобия и тантала.

3. Хлорирование сырья:

а) хлорирование хлором в присутствии углерода (уголь, кокс) рудных концентратов любого типа (преимущественно низкосортных и сложных по составу) с получением конденсата хлоридов и оксохлоридов тантала и ниобия. Способ применим также для шлаков оловозаводов;

б) хлорирование хлором феррониобия (или ферротантало-ниобия) с получением конденсата пентахлоридов $NbCl_5$ и $TaCl_5$, которые можно разделить ректификацией или переработать с получением других соединений.

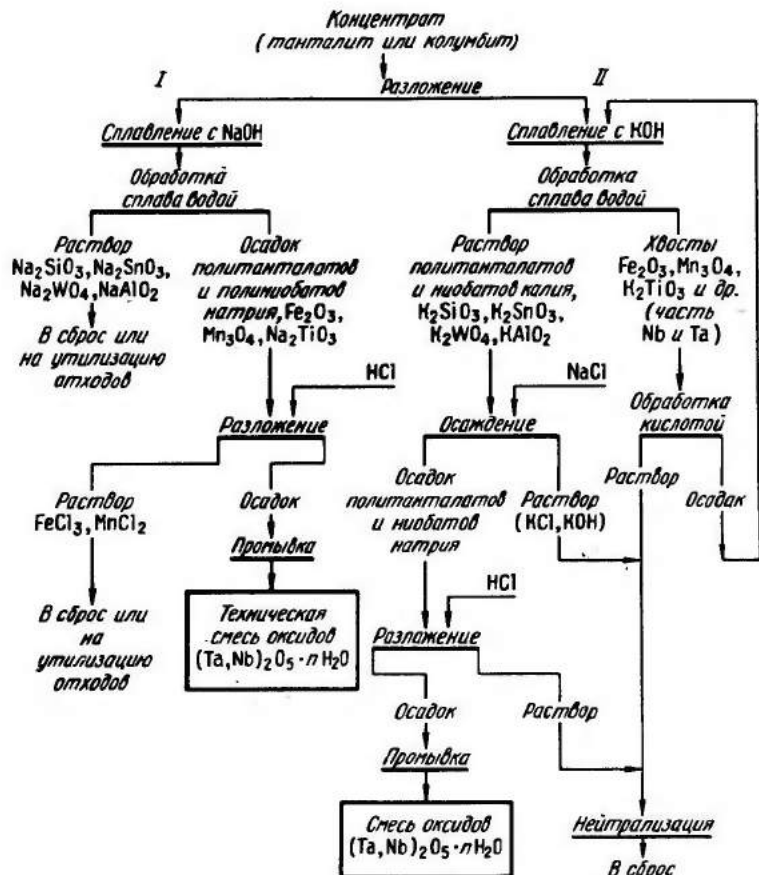
Некоторые другие способы разложения, например сплавление с $KHSO_4$ или $K_2S_2O_7$, с KHF_2 , используют в аналитической практике, и они не имеют промышленного значения.

Ниже рассматривается технология переработки различных типов концентратов ниобия и тантала.

2. Переработка богатых танталитовых и колумбитовых концентратов

Разложение сплавлением с гидроксидами или карбонатами натрия и калия

Ранее (примерно до 1950 г.) сплавление с едким натром или едкой известью было основным способом разложения танталит-колумбитовых концентратов на отечественных и зарубежных предприятиях. Использовали также сплавление с едким кали или поташом (K_2CO_3), что приводит к схеме, существенно отличающейся от схемы, в которой концентрат разлагается сплавлением с натриевой щелочью (рис. 14).



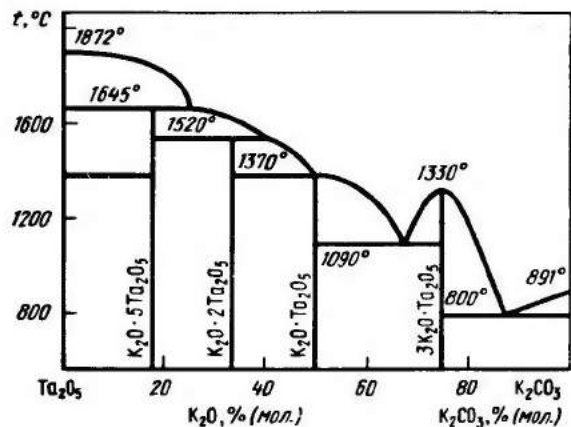
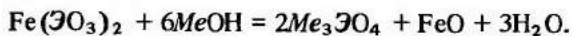


Рис. 17. Диаграмма плавкости системы $K_2O(K_2CO_3) - Ta_2O_5$ [9]

В процессе сплавления танталита (колумбита) с избытком щелочи (NaOH или KOH) при температурах 750 – 800°C минералы разлагаются с образованием ортосолей ниобия и тантала по приближенной реакции:



Аналогично реагируют $Mn(ЭO_3)_2$.

При сплавлении в присутствии окислителя (кислород, введение селитры) образуются оксиды Fe_2O_3 и Mn_2O_4 , причем оксид железа присутствует в расплаве в составе феррита $Me_2O \cdot Fe_2O_3$. В результате последующей обработки плава водой орто-соли гидролитически разлагаются с образованием полисолей приведенного выше состава.

Различия схем при сплавлении концентратов с NaOH или с KOH определяются тем, что в первом случае политанталат и полиниобат натрия остаются в осадке вместе с оксидами железа и марганца, тогда как большая часть примесей кремния, олова, вольфрама, алюминия извлекается в раствор в составе силиката, станната, вольфрамата и алюмината натрия. Последующая обработка осадка соляной кислотой при нагревании приводит к растворению оксидов железа и марганца и получению технической смеси оксидов тантала и ниобия.

Во втором случае (сплавление с KOH) при обработке плава водой большая часть ниобия и тантала извлекается в раствор в составе растворимых политанталатов и полиниобатов калия. Оксиды железа и марганца и титанат калия остаются в хвостах водного выщелачивания. Вместе с ниобием и танталом в щелочной раствор переходит большая часть примесей, перечисленных выше. При добавлении в раствор хлорида натрия ниобий и тантал полно осаждаются

в виде малорастворимых политанталатов и полиниобатов натрия. Осаждение последних соляной кислотой приводит к получению смесей оксидов ниобия и тантала.

Сплавление с едким кали целесообразно использовать в тех случаях, когда необходимо получить более чистую смесь оксидов тантала и ниобия. По этому варианту из концентрата состава, %: Ta_2O_5 16,1; Nb_2O_5 16,1; TiO_2 6,5; SiO_2 9,9; FeO 6,1; MnO 5,3; SnO_2 4,4; WO_3 3,7; WO_3 0,2 получали смесь оксидов с содержанием, %: $(Ta, Nb)_2O_5$ 99,2; TiO_2 0,36; Fe_2O_3 0,01; SnO_2 – следы; SiO_2 и MnO были обнаружены [11]. При сплавлении с NaOH из концентрата примерно того же состава смесь оксидов имеет состав, %: $(Ta, Nb)_2O_5$ 96 – 99; SnO_2 0,1 – 0,5; SiO_2 до 0,5; TiO_2 0,5 – 1,0; $FeO + MnO$ до 1,0.

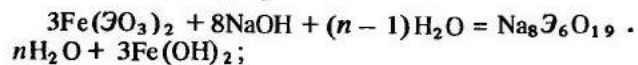
Недостаток способа сплавления концентратов с едким кали – низкое прямое извлечение тантала и ниобия в растворы (не выше 80 %). Это объясняется частичным образованием в процессе водного выщелачивания метасолей $KTaO_3$ и $KNbO_3$, которые нерастворимы в воде и остаются в осадке вместе с оксидами железа и марганца. После обработки осадка соляной кислотой (для удаления большей части железа и марганца) осадок возвращается на операцию сплавления. В нем содержатся метасоли, которые соляной кислотой, как выше отмечалось, не разлагаются.

Промышленная реализация способов сплавления танталониобиевых концентратов с щелочными реагентами (преимущественно с NaOH) на отечественных и зарубежных предприятиях (например, фирмы "Фэнстил", СИА) аналогична [12 – 15]. Концентрат сплавление с едким натром в стальных тиглях, помещаемых в газовый или шахтную электрическую печь. Примерный расход щелочи 300 кг на 100 кг концентрата (что отвечает 6 – 8-кратному избытку к необходимому по реакции). С целью снижения температуры плавки и вязкости расплава в щелочь добавляют иногда ~ 10 % соды. В расплав щелочи при 400 – 500°C постепенно при перемешивании вводят концентрат, измельченный до крупности 0,1 мм (более тонкий помол ведет к повышенному пылеуносу). По мере загрузки порций концентрата повышают температуру печи, доводя ее до 800°C. После выдержки при максимальной температуре в течение 20 – 30 мин плав вливают в воду [12]. При сплавлении необходим хороший местный отсос, так как выделяющиеся пары воды уносят частицы плава, что приводит к образованию устойчивого щелочно-пылевого аэрозоля. Аналогично проводят сплавление концентрата с KOH. Как видно из схемы (рис. 14), конечные продукты переработки концентратов по способу сплавления с щелочами – смеси оксидов $(Nb, Ta)_2O_5$. Они затем поступают на переделы разделения ниобия и тантала с получением чистых конечных продуктов.

Автоклавный способ разложения растворами щелочей

Недостатки способов сплавления со щелочами состоят в большом расходе реагентов (3 кг/кг концентрата), быстром выходе из строя плавильных тиглей, трудностях работы со щелочными плавами. Эти недостатки в большой мере устраняются при разложении танталитовых (колумбитовых) концентратов растворами щелочей.

Исследования А.Н.Зеликмана и М.А.Орехова показали, что при температурах 150 – 200°C 35 – 45 %-ные растворы NaOH или KOH реагируют с танталитом (колумбитом) в две стадии. На первой стадии образуются политанталаты и полиниобаты, которые затем переходят в метасоли [16]:



где Э – Ta или Nb.

Аналогично протекает разложение солей марганца, а также взаимодействие танталита или колумбита с растворами едкого кали. Следует при этом учитывать возможность образования (в зависимости от условий обработки и концентрации щелочи) политанталатов и полиниобатов различного состава (см. выше). Последовательность реагирования танталита (колумбита) с растворами щелочей по приведенным реакциям находится в согласии с данными изучения взаимодействия Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с растворами KOH и NaOH при температурах выше 100°C [17 – 20].

Регулируя условия (температуру, концентрацию щелочи, время обработки), можно провести разложение с получением в основном политанталатов и полиниобатов или с образованием метасолей. Последние практически не разлагаются соляной кислотой. Так, при 150°C и концентрации щелочи 45 % вторая реакция протекает медленно и в основном образуются полисоединения. При 200°C и концентрации щелочи 30 – 35 % быстро (за 2 – 3 ч) происходит полное разложение с образованием метасолей. Несмотря на высокое содержание связанного Na_2O в осадках после кислотной обработки, второй вариант проще в осуществлении. Щелочные растворы после отстаивания пульпы содержат мало примесей и могут быть возвращены на операцию выщелачивания. В этом случае при разложении стандартного танталитового концентрата расход щелочи не превышает 0,5 кг/кг концентрата, что в шесть раз ниже, чем при сплавлении.

Из концентрата состава, %: Ta_2O_5 41,0; Nb_2O_5 23,4; FeO 11,0; MnO 7,3; TiO_2 3,0; SiO_2 2,0; SnO_2 3,36 после разложения раствором NaOH и обработки осадка 15 %-ной HCl при Т:Ж = 1:1 при 80 – 90°C в течение 30 мин был получен продукт, содержащий, %: (Ta, Nb) $_2\text{O}_5$ 77,2; Na_2O 11,4; FeO 1,9; MnO 0,68; TiO_2 1,6; SnO_2 0,14;

Fe_2O_3 1,89. Получаемые осадки, содержащие метасоли тантала и ниобия, легко растворяются при 20°C в 10 – 15 %-ной плавиковой кислоте, взятой в количестве, достаточном для образования $\text{H}_2(\text{Ta}, \text{Nb})\text{F}_7$.

Преимущества предварительного разложения концентрата растворами едкого натра по сравнению с прямым его растворением в смеси плавиковой и серной кислот (см. ниже) следующие: 1) снижает расход плавиковой кислоты; 2) плавиковокислые растворы содержат мало примесей, что упрощает экстракционную очистку и разделение тантала и ниобия.

В случае применения для разложения концентратов растворов едкого кали целесообразно проводить процесс в условиях, обеспечивающих преимущественное образование хорошо растворимых политанталатов и полиниобатов калия. Это возможно путем резкого увеличения скорости протекания первой стадии (образование калиевых полисолей), которое достигается введением в автоклав окислителя – кислорода. При проведении двустадийного разложения танталитового концентрата растворами KOH (33 – 37 %) при 200°C и давлении кислорода 0,4 – 0,5 МПа до 92 % тантала и ниобия переходят в полисоли типа $\text{K}_8(\text{Ta}, \text{Nb})_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Вследствие малой растворимости гексасолей в концентрированных растворах KOH в охлажденной пульпе тантал и ниобий находятся в твердой фазе. Это позволяет маточные растворы, содержащие KOH, возвращать на разложение концентрата, вследствие этого расход едкого кали не превышает 0,9 – 1,0 кг/кг концентрата.

Основываясь на высокой растворимости гексасолей в воде и очень малой – в концентрированных растворах KOH, можно получить чистые соединения тантала и ниобия из осадков после автоклавного разложения концентратов. Осадки выщелачивают водой (Т:Ж = 1:4 ÷ 5) для извлечения гексасолей в раствор. Затем после упаривания и добавления KOH до концентрации 27 % осаждают гексасоли тантала и ниобия. Последние разлагают соляной кислотой для получения смеси чистых оксидов тантала и ниобия. Из танталитового концентрата приведенного выше состава получена смесь оксидов, которая содержала, %: FeO 0,08; MnO не обн.; TiO_2 < 0,05; SiO_2 < 0,05; Al_2O_3 0,01; SnO_2 не обн. [16].

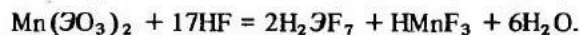
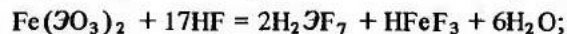
Разложение плавиковой кислотой

В настоящее время это основной способ переработки танталитовых и колумбитовых концентратов, используемых в отечественной и зарубежной практике [21]. В результате обработки измельченного концентрата плавиковой кислотой при нагревании происходит полное растворение танталита (колумбита).

Тантал и ниобий находятся в растворах в форме комплексных кислот, состав которых зависит от концентрации HF. Для ниобия с

увеличением концентрации HF характерен переход от оксофторониобиевой к фторониобиевым формам: $\text{H}_2\text{NbOF}_5 \rightarrow \text{H}_2\text{NbF}_7 \rightarrow \text{HNbF}_6$, а для тантала — от H_2TaF_7 к HTaF_6 . При концентрациях HF примерно в интервале 20 — 40 % преобладающая форма $\text{H}_2\text{ЭF}_7$.

Можно полагать, что железо и марганец также присутствуют в растворах в составе комплексов HFeF_3 и HMnF_3 . В соответствии с этим растворение минералов можно описать реакциями:



Кроме ниобия, тантала, железа и марганца в раствор переходят другие элементы, содержащиеся в сопутствующих минералах олова, титана, кремния и вольфрама в составе комплексных кислот: H_2SnF_6 , H_2TiF_6 , H_2SiF_6 , H_2WF_6 .

Таким образом, при разложении концентратов плавиковой кислотой получаются растворы, сильно загрязненные посторонними элементами, что раньше затрудняло выделение из них чистых соединений тантала и ниобия. В связи с разработкой в 50-х годах экстракционных методов извлечения и разделения тантала и ниобия, а также их отделения от других элементов выявились преимущества разложения танталита (колумбита) плавиковой кислотой, при котором технологическая схема значительно короче (меньше операций), чем при сплавлении концентратов со щелочами.

Разложение концентратов плавиковой кислотой ведут в стальных реакторах, покрытых свинцом и выложенных графитовыми плитами. Мешалки можно изготовлять из сплава монель (сплав никеля с 27 — 29 % Cu). Рудный концентрат, измельченный до $< 0,074$ мм, разлагают 60 — 70 %-ной HF при нагревании до 90 — 100°C. Расход кислоты зависит от состава концентрата и основного минерала (соотношения в нем $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$, а также от режима обработки. Расход 70 %-ной HF составляет 1,2 — 2,5 т/т концентрата. Для повышения скорости и полноты вскрытия обычно применяют смесь плавиковой и серной кислот. Так, на предприятии фирмы GFE (ФРГ) на 100 кг 72 %-ной HF вводили ~17 кг концентрированной H_2SO_4 [21]. Следует отметить, что присутствие H_2SO_4 благоприятно для последующего селективного экстракционного извлечения тантала и ниобия из растворов. Нагревать пульпу можно графитовыми электронагревателями.

В процессе разложения часть плавиковой кислоты испаряется. Это требует хорошего местного отсоса у аппарата и поглощения HF в скруббере, орошаемом известковым молоком. Для полного вскрытия иногда требуется двукратная обработка концентрата. В конце разложения пульпу разбавляют водой. Фильтрацию ведут на гумми-

рованных фильтр-прессах, применяя хлопчатобумажную ткань или ткань из перхлорвинила. Растворы направляют на экстракционный отдел.

3. Комплексная переработка лопаритовых концентратов

Рудные концентраты лопарита содержат, %: Nb_2O_5 8,45 — 8,55; Ta_2O_5 0,55 — 0,57; TiO_2 36,2 — 36,5; Ln_2O_3 28,6 — 31,2; CaO 5,9 — 7,9; Fe_2O_3 1,6 — 3,0; Al_2O_3 0,8 — 4,7; SiO_2 2,5 — 5,9; ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 9,9; P 0,15, а также ThO_2 0,2 — 0,7 [22].

В промышленной практике используют два основных способа переработки лопаритового концентрата — хлорирование и сернокислотный.

Способ хлорирования

Первые исследования способа хлорирования проведены в 1936 — 1940 гг. Г.Г.Уразовым и И.С.Морозовым [23, 24]. В послевоенные годы в результате исследований сотрудников Гиредмета и других организаций способ был разработан и реализован в промышленной практике [25 — 30].

Различия в давлении паров образующихся хлоропроизводных позволяют разделить основные компоненты концентрата. Хлоропроизводные тантала, ниобия и титана, имеющие сравнительно низкие точки кипения или возгонки (табл. 19), в процессе хлорирования уносятся газами и улавливаются в конденсационных устройствах; высококипящие хлориды редкоземельных металлов, натрия, кальция и др. остаются в хлораторе, образуя плав хлоридов.

Концентрат хлорируют в присутствии восстановителя (древесноуголь, нефтекокса). Хлорирование оксидных составляющих протекает с образованием CO и CO_2 :

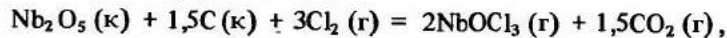
Оксид ниобия реагирует с хлором преимущественно с образова-

Т а б л и ц а 19. Температуры плавления и кипения некоторых хлоридов, °C

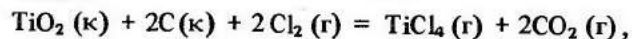
Хлорид	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$	Хлорид	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$
NbCl_5	204,2	247,6	SiCl_4	-67	58
NbOCl_3	Сублимирует	400	LaCl_3	850	1750
TaCl_5	216,5	231,4	CeCl_3	800	1730
TaOCl_3	-23	137	CaCl_2	772	2027
FeCl_3	304	319	NaCl	800	1465
AlCl_3	Сублимирует	180	ThCl_4	770	922
POCl_3	2	105	KCl	770	1407

нием оксохлорида $NbOCl_3$ и частично $NbCl_5$, большая часть Ta_2O_5 переходит в $TaCl_5$ и в меньшей мере в $TaOCl_3$.

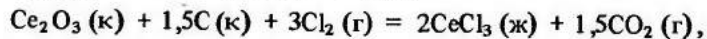
Другие элементы образуют соответствующие высшие хлориды ($LnCl_3$, $CaCl_2$, $NaCl$, KCl , $ThCl_4$ и др.). Основные реакции, протекающие при хлорировании:



$$\Delta G_{1000K}^0 = -417 \text{ кДж/моль оксида};$$

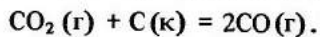


$$\Delta G_{1000K}^0 = -273 \text{ кДж/моль оксида};$$

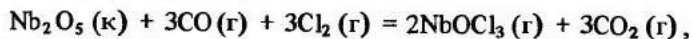


$$\Delta G_{1000K}^0 = -1610 \text{ кДж/моль оксида}.$$

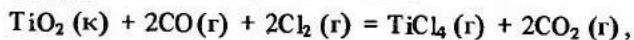
Образующийся диоксид углерода реагирует с углеродсодержащим восстановителем по реакции Будуара:



Хлорирование оксидов происходит также с участием оксида углерода, например, по реакциям



$$\Delta G_{1000K}^0 = -407 \text{ кДж/моль оксида};$$



$$\Delta G_{1000K}^0 = -292 \text{ кДж/моль оксида}.$$

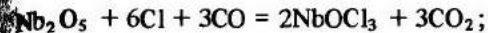
Роль углерода сводится не только к связыванию кислорода в CO_2 или CO , но также состоит в активировании процесса хлорирования.

Косвенно активирующее влияние углеродсодержащего восстановителя (при хлорировании брикетированной шихты) доказывает наблюдаемая зависимость скорости хлорирования от его адсорбционных свойств. Предполагается, что хлорирование протекает через образование на поверхности углеродистого материала активных (нестойких) соединений, например радикалов типа $COCl$ или хлоруглеродных соединений C_xCl_y , (особенно при сравнительно низких температурах хлорирования), а также активированных молекул хлора (ион-радикал типа Cl_2^+), атомарного хлора [31 – 34]. Исходя из этого, можно представить следующие стадии хлорирования Nb_2O_5 в тесной смеси с углем (например, в брикетах):

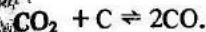
I стадия – хемосорбция молекул хлора с образованием атомарного хлора:



II стадия – хлорирование Nb_2O_5 атомарным хлором при участии CO :



III стадия – реакция Будуара:



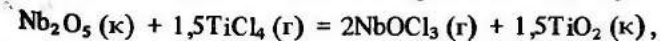
Приведенная схема I – III разъясняет различия в скорости хлорирования оксида смесью хлора и CO в присутствии угля и без него: во втором случае в реакции не участвует атомарный хлор, поэтому скорость процесса ниже. Косвенным подтверждением участия атомарного хлора в реакции хлорирования оксида является половинный порядок реакции по давлению хлора при температурах ниже $500^\circ C$, когда процесс протекает в кинетической области [33].

При температуре выше $800^\circ C$ особенности углеродных материалов ускорять хлорирование оксидов, определяемые удельной поверхностью, степенью графитизации, насыщенностью адсорбированными молекулами кислорода, воды, углеводородных остатков, в значительной мере нивелируются. Хлорирование через стадию восстановления оксида до низковалентного состояния характерно для высокотемпературных процессов. Оксид ниобия начинает восстанавливаться до низшего оксида уже при $700^\circ C$ [35]. Низшие оксиды ниобия, титана, других переходных элементов реагируют с хлором активнее, чем высшие оксиды [28].

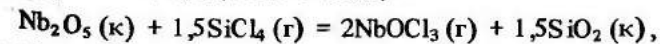
Находит также объяснение наблюдаемое резкое различие в соотношении $CO : CO_2$ в газовой фазе в зависимости от условий хлорирования. Если скорость хлорирования лимитируется стадией газификации, состав газовой фазы близок к равновесному составу реакции хлорирования (т.е. в газовой фазе содержится преимущественно CO_2). Если же скорость процесса лимитируется стадией хлорирования оксида, состав газов близок к равновесному для реакции Будуара, и, следовательно, при $800 - 900^\circ C$ в газовой фазе преобладает CO .

В работах [33, 36, 37] дана критическая оценка некоторых других, менее обоснованных представлений о механизме хлорирования.

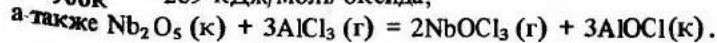
По убывающей способности к взаимодействию с хлором оксиды могут быть расположены в следующий ряд: $K_2O > Na_2O > CaO > FeO > Ln_2O_3 > Nb_2O_5 > TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2$. Поэтому в процессе хлорирования возможно протекание реакций вторичного взаимодействия между оксидами и хлоридами, например:



$$\Delta G_{900}^0 = -4 \text{ кДж/моль оксида};$$



$$\Delta G_{900K}^0 = -209 \text{ кДж/моль оксида},$$



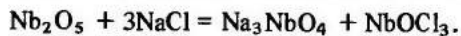
Механизм (стадии) хлорирования оксидного минерального сырья в расплаве солей изучен недостаточно. В отличие от хлорирования брикетированных шихт в хлораторах, с расплавом в составе паровой смеси преобладает CO_2 над CO (объемное соотношение $\text{CO}_2 : \text{CO} = (10 \div 20) : 1$). Следовательно, первичная реакция хлорирования протекает с образованием CO_2 , который удаляется из расплава, успевая лишь в некоторой степени прореагировать с частицами восстановителя.

Как и при хлорировании в системе твердое тело — газ, при хлорировании в расплаве углеродистый материал выполняет две функции: восстановительную и активирующую (адсорбция хлора и предположительно активных хлоруглеродных комплексов, переносимых через расплав к поверхности хлорируемого оксида). Солевой расплав ускоряет перенос участвующих в процессе веществ к реакционным поверхностям и отвод от них продуктов взаимодействия. Поэтому скорость хлорирования оксидов в расплаве выше, чем в системе хлор — твердая шихта.

Очевидно, что с поверхностью углеродистого восстановителя могут вступать во взаимодействие только растворенные в расплаве хлориды CO_2 .

Растворимость хлора при 850°C в расплавах $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2$ составляет $(2,8 \div 4,9) \cdot 10^{-2}$ г/л. При отсутствии хлоридов железа и других элементов переменной валентности (марганца, церия, хрома) адсорбция хлора объясняется образованием в расплаве комплексных ионов Cl_3^- .

Предложены различные гипотетические схемы, раскрывающие механизм (стадии) хлорирования оксида металла (ниобия) в сложной системе, содержащей газовую, жидкую и, по крайней мере, две твердые фазы (оксид ниобия и углеродистый восстановитель) [31]. Сложность процесса состоит в том, что взаимодействия могут протекать: на границе газовый пузырек — расплав (причем частицы углеродистого материала и оксида могут удерживаться на границе расплав — газ), на поверхности углеродистого материала и на поверхности оксида металла, контактирующих с расплавом. При этом следует учитывать, что растворимость Nb_2O_5 в расплаве незначительная, хотя возможно химическое взаимодействие по реакции [38]



Согласно схеме А.Б.Безукладникова [39], разработанной применительно к TiO_2 , монооксид углерода, растворимый в расплаве (растворимость CO в расплаве при $800 - 900^\circ\text{C} \sim 0,02$ г/л), восстанавливает высший оксид и переходит в CO_2 . Далее низший оксид реагирует с растворенным хлором, содержащимся в расплаве. Диоксид углерода, растворимость которого в расплаве относитель-

но высокая ($\sim 1,5$ г/л), реагирует с углеродом по реакции Будуара, образуя цикл.

Другие схемы, предполагающие образование на поверхности углеродистого восстановителя активных хлоруглеродных комплексов, циклокарбенов или активного (атомарного) хлора, переносимого через расплав к поверхности оксида, экспериментально не доказаны.

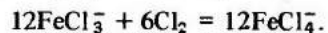
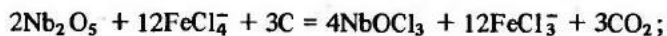
Независимо от того, какая схема реализуется, преимущественное образование CO_2 , по сравнению с CO в газовой фазе при хлорировании оксидов в расплаве объясняется тем, что реакция газификации CO_2 протекает в малой степени вследствие блокирования ступиц кокса расплавом.

При хлорировании в расплаве, в отличие от хлорирования брикетированных шихт, адсорбционная способность углеродистого материала не является основным фактором, определяющим скорость хлорирования. Существенное значение приобретает плотность углеродистого материала и его смачиваемость расплавом. Так, при хлорировании в системе газ — твердые углеродистые материалы по убывающей скорости хлорирования располагаются в ряд: древесный уголь — нефтяной кокс — графит, а при хлорировании в расплаве порядок обратный. Древесный уголь, химически наиболее активный, из-за всплытия и уноса с отходящими газами дает наихудшие результаты, графит, химически менее активный, в расплаве обеспечивает лучшие показатели вследствие хорошей смачиваемости им и высокой плотности. Это позволяет создать высокую концентрацию углерода в расплаве и его равномерное распределение в реакционном объеме. Металлургический и нефтяной коксы занимают промежуточное положение, приближаясь по показателям к графиту [40]. Скорость хлорирования закономерно уменьшается с повышением поверхностного натяжения солевого расплава*.

Значительная растворимость практически всех хлоридов тугоплавких металлов в расплаве приводит к изменению его физических свойств, снижению вязкости, поверхностного натяжения и способствует ускорению процесса. Растворимость хлоридов повышается вследствие образования комплексных соединений с компонентами расплава, например $\text{K}(\text{Na})\text{NbCl}_6$, $\text{K}(\text{Na})_2\text{ThCl}_6$, K_2TiCl_6 и др.

Установлено, что присутствие хлоридов железа (церия, хрома, марганца) ускоряет процесс хлорирования [41]. Это объясняется активирующим действием FeCl_3 , легко отдающим один атом хлора. В солевом расплаве железо входит в состав комплексных хлоридов $\text{K}(\text{Na})\text{FeCl}_4$ и KFeCl_3 . Поэтому хлорирование Nb_2O_5 с участием хлоридов железа можно представить суммарными реакциями:

* Пирог Л.А. Совершенствование технологии хлорирования лопаритового концентрата: Автореф. дис. канд. техн. наук. Пермь, 1983.



Таким образом, хлорид железа (III) выполняет роль "переносчика" хлора. Для значительного увеличения скорости процесса достаточно содержания 1 % FeCl_3 в расплаве.

Хлорирование брикетированной шихты включает процессы приготовления шихты, брикетирования, коксования (нагрева без доступа воздуха) брикетов, хлорирования их в шахтном хлораторе, раздельной конденсации хлоридов. Восстановителем служит нефтяной кокс, которого берут 20 – 30 %.

Измельченные концентрат и кокс (0,18 – 0,15 мм) смешивают в шнековых или лопасных смесителях. Измельчают и смешивают в условиях, исключающих выделение пыли, поскольку минерал слаборадиоактивен. В смесь перед брикетированием вводят связку – нефтяной или каменноугольный пек или сульфитно-целлюлозный щелок (отход бумажной промышленности). Шихта поступает на вальцовые прессы, заполняя формовочные гнезда. Давление прессования 15 – 30 МПа.

Перед прессованием смесь прогревают для размягчения связки (пека) до 80 – 120°C с помощью пара, поступающего в паровую рубашку смесителя. Примерные размеры подушкообразных брикетов 50 X 40 X 35 мм. Для повышения прочности брикетов, удаления из них влаги и летучих составляющих их нагревают без доступа воздуха при 800 – 850°C. При этом нефтяной или каменноугольный пек превращается в кокс, обеспечивая брикету механическую прочность.

Брикеты хлорируют в шахтных электропечах (ШЭП) с внутренним диаметром 4,5 – 6 и высотой 8 м, футерованных шамотным или диасовым кирпичом (рис. 18). В нижнюю часть печи введено два ряда угольных электродов (по три электрода в каждом ряду под углом 120°). Пространство между электродами заполнено насадкой из графитовых кусков, которая служит электросопротивлением, позволяющим создать температуру в печи 800 – 900°C. Регулируя высоту сыпи в печи и скорость подачи хлора, процесс можно вести за счет теплоты реакций хлорирования.

Хлор (испаренный) подают в печь через фурмы, расположенные выше нижнего ряда электродов. Хлор должен содержать минимальное количество влаги для предотвращения гидролиза продуктов хлорирования. В процессе хлорирования контролируют и регулируют автоматически расход хлора, давление газов в печи, температуру и состав отходящих газов. Соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в отходящих газах хлоратора составляет примерно 7:1, так как газы, содержащие CO_2 , контактируют с брикетами, содержащими углерод. Парогазовая смесь,

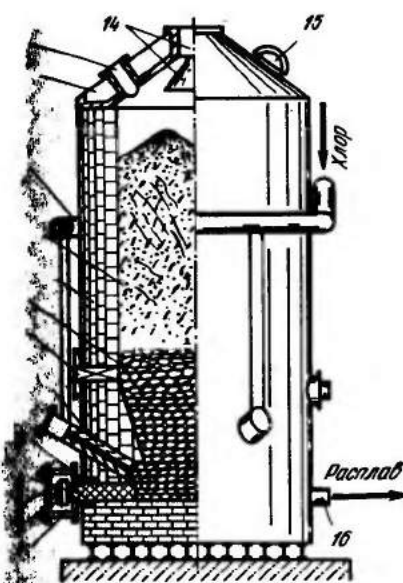


Рис. 18. Шахтная электропечь:

1 – тяги для крепления электродов; 2 – таврера; 3 – водоохлаждаемый кессон; 4 – электрод; 5 – сальниковое уплотнение; 6 – фурма; 7 – очистной лаз; 8 – угольная насадка; 9 – футеровка; 10 – шахта печи; 11 – хлорное кольцо; 12 – крышка печи; 13 – патрубок для отвода паро-газовой смеси; 14 – распределительный конус; 15 – взрывной клапан; 16 – летка для слива расплава

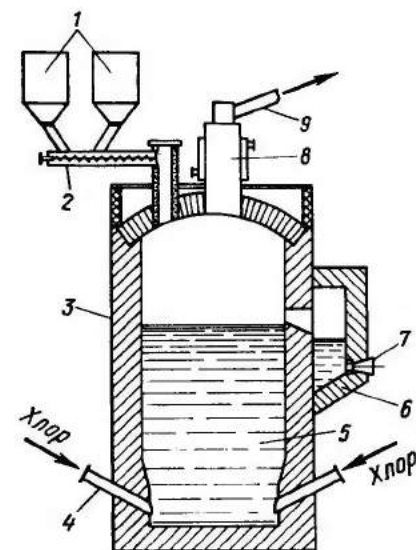


Рис. 19. Хлоратор для хлорирования лопаритового концентрата в солевом расплаве:

1 – бункера для концентрата и кокса; 2 – шнековый питатель; 3 – хлоратор, футерованный шамотным кирпичом; 4 – фурмы; 5 – расплав; 6 – сальник; 7 – летка; 8 – охлаждаемый газоход; 9 – патрубок вывода ПГС в систему конденсации

содержащая хлоропроизводные ниобия, тантала, титана, железа, алюминия, кремния, неконденсируемые газы и механически увлеченную влагу, через газоотводящий патрубок поступает в систему конденсации.

Жидкие хлориды редкоземельных металлов, кальция, натрия и др. стекают через угольную насадку в нижнюю часть печи, их периодически выпускают. Хлоридный плаз (содержит, %: P_2O_5 37 – 45, CaO 7,7 – 9,2; Na_2O 7,5 – 9,2; MgO 0,9 – 1, нерастворимого остатка около 3 % и др.) является источником получения редкоземельных металлов. Извлечение ниобия в хлориды достигает 98 – 99 %.

При хлорировании в солевом расплаве тонкоизмельченный концентрат в смеси с коксом подают в расплав высококипящих хлоридов.

ридов, через который барботируют хлор, поступающий через фурмы в нижнюю часть хлоратора [26, 42]. При хлорировании расплавленной ванна создается образующимися хлоридами редкоземельных элементов, натрия, кальция, калия, стронция. Температура затвердевания такого расплава $\sim 520^{\circ}\text{C}$.

Хлоратор представляет собой шахту прямоугольного сечения с высотой уровня расплава 3,1 – 3,2 м (рис. 19). По мере хлорирования избыточный расплав непрерывно сливается в копильник. Хлорируют при $950 - 1000^{\circ}\text{C}$ при среднем содержании концентрата в расплаве 1,5 %, углерода 5 – 6 %. В этих условиях удельная производительность хлоратора по концентрату составляет 5 – 5,5 кг/м² сечения хлоратора в сутки.

При хлорировании в расплаве соотношение $\text{CO}_2 : \text{CO} \approx 16:1$ вследствие неблагоприятных условий для протекания реакции Будуара. Пузырьки CO_2 , не успевая вступить в реакцию с частицами кокса, эскранированными расплавом, удаляются из этой реакции.

Преимущества хлорирования в солевом расплаве по сравнению с хлорированием брикетированных шихт: исключение трудоемких операций приготовления и коксования брикетов; высокая скорость процесса и соответственно высокая удельная производительность хлоратора благодаря лучшему массо- и теплообмену; непрерывность процесса; лучшее использование восстановителя.

Конденсация хлоридов. Паро-газовая смесь (ПГС) содержит хлоропроизводные ниобия, тантала, титана, железа, алюминия, кремния, а также CO_2 , CO , небольшое количество фосгена, хлора, хлористого водорода, хлоропроизводных углеводородов [43]. Температура ПГС на выходе из хлоратора $750 - 800^{\circ}\text{C}$. Конденсация – наиболее сложный этап технологии.

В промышленных условиях были испытаны три системы конденсации:

1) система отдельной (селективной) конденсации, в которой последовательно конденсируются твердые хлориды (NbOCl_3 , TaCl_5) в конденсационных камерах при $200 - 140^{\circ}\text{C}$, а затем жидкие хлориды (TiCl_4 , SiCl_4) в оросительных конденсаторах с орошением охлажденным TiCl_4 ;

2) система совместной ("тотальной") конденсации в оросительном конденсаторе с последующим отделением твердых хлоридов путем сгущения, а затем отгонки тетрахлорида титана;

3) комбинированная система, сочетающая признаки отдельной и совместной системы.

До недавнего времени основополагающей идеей, положенной в основу отдельной и комбинированной систем конденсации, являлась идея о возможности отдельного выделения из ПГС ценных компонентов на основе различия в давлении насыщенных паров ин-

дивидуальных хлоридов (оксохлоридов). Однако практическая реализация этих систем показала невозможность разделения хлоридов на чистые фракции. Тетрахлорид титана всегда содержит хлоропроизводные ниобия и тантала. Этот факт находит теоретическое объяснение в результате анализа $p - T - x$ -диаграмм разделяемых хлоридов [44].

Наиболее перспективной системой конденсации следует считать совместную ("тотальную") систему, особенно при использовании хлораторов большой единичной мощности. В этом случае получают пульпу хлоропроизводных ниобия и тантала в тетрахлориде титана. При полной конденсации всех конденсируемых составляющих получают пульпы с содержанием ~ 240 г/л твердых хлоридов. Процесс эффективен, поскольку теплоъем осуществляется в результате контакта ПГС с жидкой системой (холодным тетрахлоридом титана или пульпой на его основе).

В систему конденсации вводят солевой эрозионный фильтр (СОФ) с целью отделения хлоридов железа и алюминия. Его действие основано на образовании FeCl_3 и AlCl_3 с хлоридами натрия и калия легкоплавких комплексных солей MeFeCl_4 и MeAlCl_4 (где $\text{Me} - \text{Na, K}$), термически устойчивых и обладающих при температуре работы СОФ ($300 - 500^{\circ}\text{C}$) низким давлением паров:

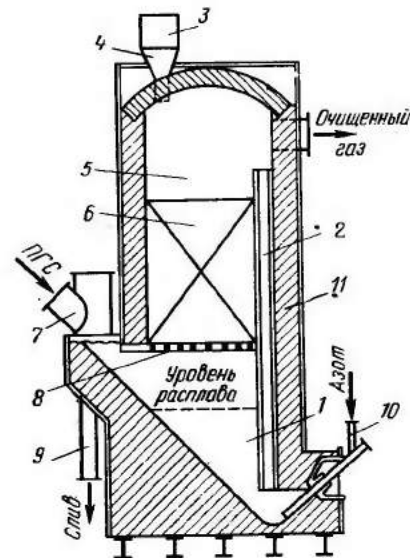


Рис. 20. Солевой эрозионный фильтр: 1 – рабочая ванна; 2 – аэролифт; 3 – контейнер; 4 – бункер для смеси расплава $\text{KCl} + \text{NaCl}$; 5 – каплеуловительная камера; 6 – насадка; 7 – ПГС; 8 – газход; 9 – решетка; 10 – распределитель азота; 11 – корпус фильтра

	NaFeCl_4	KFeCl_4	NaAlCl_4	KAlCl_4
$t_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	163	249	152	256
$P_{300^{\circ}\text{C}}, \text{Па}$	334	36,6	13,3	20

Другие составляющие ПГС (NbOCl_3 , NbCl_5 , TaCl_5 , TiCl_4) над солевыми расплавами систем $\text{NaCl}(\text{KCl}) - \text{FeCl}_3 - \text{AlCl}_3$ при температурах $300 - 500^{\circ}\text{C}$ имеют высокое давление паров и поэтому не

поглощаются расплавом СОФ. Наиболее перспективен колонный аппарат с циркуляцией расплава, содержащего хлориды щелочных металлов, с помощью аэролифта (рис. 20). Габариты аппарата, м: высота 10, ширина 3, длина 3. В СОФ, кроме FeCl_3 и AlCl_3 , улавливаются твердые частицы, содержащиеся в ПГС, — унесенные частицы концентрата, восстановитель, продукты гидролиза TiCl_4 , а также хлорид натрия. Около 40 % радиоактивных веществ (торий и продукты его распада) остается в расплаве хлоратора, а 60 % — в расплаве СОФ. Отработанный расплав солевых фильтров растворяют в воде, нейтрализуют и направляют на захоронение в бетонированные хранилища.

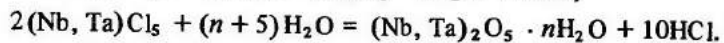
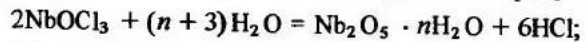
После отстаивания из уплотненного осадка в специальном аппарате испаряют тетрагидрид титана и присоединяют твердый остаток к хлоридам, уловленным в пылевых камерах. Часть пентахлоридов ниобия и тантала остается в растворенном состоянии в TiCl_4 .

Растворимость пентахлоридов ниобия и тантала в тетрагидриде титана составляет, % (по массе):

$t, ^\circ\text{C}$	0	17,5	25	40	60	70	100
NbCl_5	0,042	0,47	0,76	1,13	2,02	6,0	14,6
TaCl_5	0,5	0,75	0,93	1,41	2,50	5,8	14,0
	Данные [45]				Данные [46]		

Оксохлорид NbOCl_3 практически нерастворим в TiCl_4 . При ректификационной очистке тетрагидрида титана NbCl_5 и TaCl_5 остаются в кубовом остатке.

Конденсаты твердых хлоридов имеют следующий состав в пересчете на оксиды, % (по массе): $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ 51 — 54,3; TiO_2 1,0 — 1,8; SiO_2 0,43 — 1,4; Fe_2O_3 0,4 — 1,1; Al_2O_3 0,64 — 0,79; ThO_2 ~ 0,1; Ln_2O_3 0,9. Применяют два способа переработки конденсата — гидролитический и хлоридный. Гидролитический способ ведет к получению технической смеси гидратированных оксидов $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которую затем направляют на разделение ниобия и тантала с одновременной очисткой от примесей. Конденсат хлоридов разлагают водой при нагревании до 90 — 100 $^\circ\text{C}$, чтобы уменьшить коллоидообразование и улучшить фильтруемость продукта:



В кислый раствор переходят примеси (железо, алюминий, частично титан, лантаноиды, щелочные и щелочноземельные элементы). Промытые осадки (промывают 2 %-ной HCl с добавкой NH_4Cl) содержат 90 — 93 % $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$. Основные примеси — оксиды титана, кремния, железа.

Гидролиз хлоридов с помощью водяного пара при 200 — 250 $^\circ\text{C}$

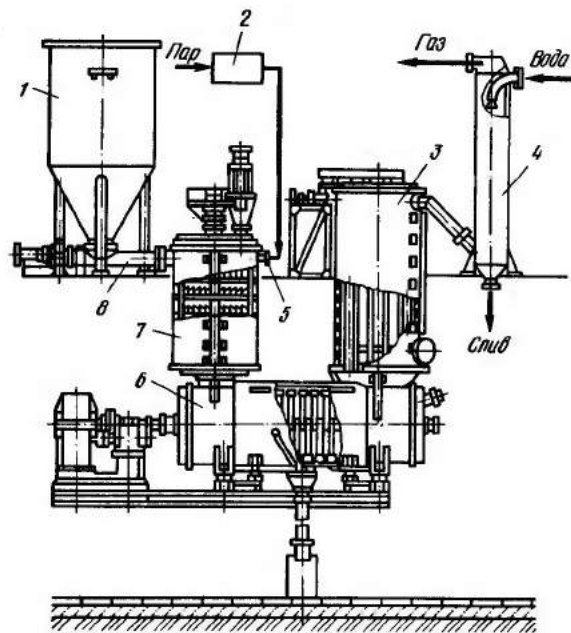
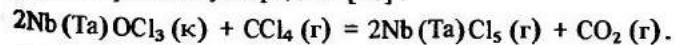


Рис. 21. Паровой гидролизер:

1 — расходный бункер; 2 — пароподогреватель; 3 — камера; 4 — скруббер; 5 — парораспределитель; 6 — смеситель; 7 — многоподовый гидролизер; 8 — дозатор

позволяет исключить операции фильтрования гидратных осадков, утилизировать соляную кислоту, сократить расход воды. Паровой гидролизер (рис. 21) представляет собой многополочный реактор с гребками; гидролизированный продукт усредняют в обогреваемом смесителе, хлористый водород улавливают в скруббере, орошаемом водой. Габариты установки, м: высота 8; ширина 5, длина 7.

Хлоридный способ предполагает получение из конденсата хлоридов смеси пентахлоридов ниобия и тантала, которые можно разделить ректификацией. Для перевода оксохлоридов ниобия и тантала (частично образующихся на стадии хлорирования сырья) в пентахлориды конденсат хлоридов дополнительно хлорируют при 350 — 400 $^\circ\text{C}$ четыреххлористым углеродом [26]:

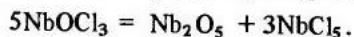


Образующиеся пентахлориды ниобия и тантала конденсируют в жидком виде при ~ 210 $^\circ\text{C}$ и направляют на ректификационное разделение с одновременной очисткой от примесей других хлоридов. Устройство для "дохлорирования" представляет собой многополоч-

ный обогреваемый аппарат с гребками, укрепленными на общем вертикальном валу, вращающемся со скоростью около 3 об/мин.

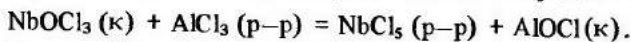
Для более полного использования объема аппарата рекомендуются двукратный избыток (по отношению к стехиометрии) CCl_4 [47, 48].

Недостаток способа "дохлорирования" конденсата хлоридов четыреххлористым углеродом – неполное извлечение в пентахлориды (~ 75 – 80 %), что требует возвращения остатка на повторное дохлорирование. Причина неполного дохлорирования – частичное разложение оксохлоридов при переходе в газообразное состояние:



Кроме того, при температуре хлорирования наблюдался частичный пиролиз CCl_4 с образованием токсичных продуктов; пары CCl_4 также ядовиты, ПДК – 20 мг/м³.

Другой способ перевода NbOCl_3 в NbCl_5 (особенно в случае применения "тотальной" конденсации) – хлорирование оксохлорида в пульпе жидкого тетрахлорида титана хлоридом алюминия [30].



При 120°C за 1 ч в 1 м³ пульпы может прохлорироваться 10,4 кг NbOCl_3 . Из пульпы при повышении температуры дистиллируют тетрахлорид титана, из твердого остатка отгоняют при 220 – 250°C конденсируют NbCl_5 , TaCl_5 , AlCl_3 . При пропускании смеси хлоридов через солевой фильтр отделяют AlCl_3 . Смесь пентахлоридов ниобия и тантала разделяют ректификацией.

Хлорная технология переработки лопаритов обеспечивает извлечение в полупродукты: в технические оксиды 93 – 94 % ниобия, 80 – 88 % тантала; в технический тетрахлорид 96,5 – 97 % титана; в солевой расплав хлоратора 95,5 – 96 % РЗЭ.

Сернокислотный способ

Сернокислотный способ основан на разложении лопаритового концентрата серной кислотой и разделении редкоземельных металлов титана, ниобия и тантала с использованием различий в растворимости двойных сульфатов этих элементов. Технологическая схема способа представлена на рис. 22 [1, 49].

Концентраты разлагают 85 – 92 %-ной серной кислотой при 150 – 180°C, расходе кислоты 2 – 2,8 т на 1 т концентрата, измельченного до крупности менее 0,074 мм. Добавление сульфата аммония (0,5 – 0,6 т на 1 т концентрата) к серной кислоте предотвращает спекание реагирующей массы и повышает извлечение в раствор ниобия и тантала. Концентраты разлагают в стальных реакторах. К концу разложения получают полусухую массу ("шлак"), которую оставляют на 2 – 3 ч для "вызревания" и охлаждения.

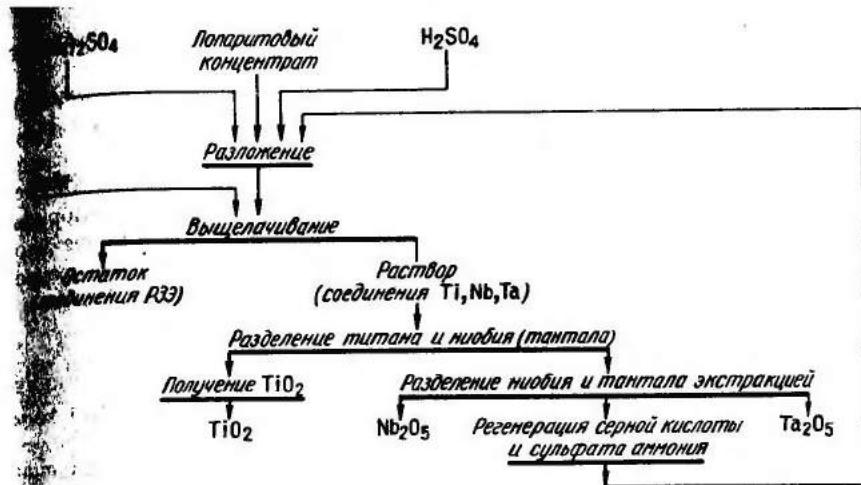
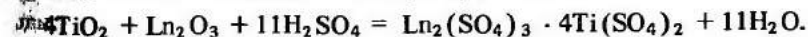
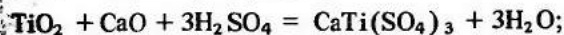


Рис. 22. Принципиальная технологическая схема сернокислотного способа переработки лопаритовых концентратов

Основные реакции процесса:

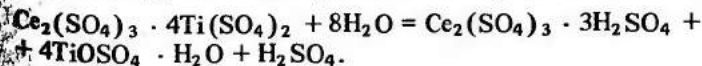


Ниобий и тантал в присутствии больших количеств титана входят в состав двойных сульфатов титана в виде изоморфной примеси.

Спек сульфатизации выщелачивают водой. Сульфатотитанат кальция легко разлагается водой (при концентрации H_2SO_4 менее 82 %) по реакции

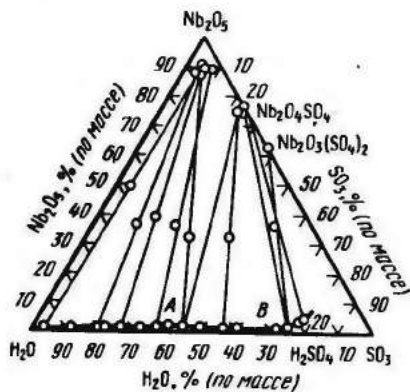


Двойные сульфаты редкоземельных элементов и титана малорастворимы в концентрированной серной кислоте и при добавлении воды разлагаются. Так, при концентрации H_2SO_4 менее 62,5 % (при 100°C) соль церия и титана разлагается по реакции



Кислые сульфаты РЗЭ реагируют с содержащимся в системе сульфатом натрия, и в составе малорастворимых двойных сульфатов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ переходят в остаток выщелачивания вместе с CaSO_4 . Осадки направляют на извлечение редкоземельных металлов. В растворе переходят титан, ниобий и тантал. Титан находится в растворе в составе TiOSO_4 , ниобий и тантал, вероятно, в составе сульфатов $\text{E}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$.

По данным Я.Г.Горощенко, в системе $Nb_2O_5 - SO_3 - H_2O$ при $20^\circ C$ образуются два сульфата $Nb_2O_4SO_4$ и $Nb_2O_3(SO_4)_2$ (рис. 23). Кроме того, имеется обширное поле оксида ниобия (точнее — фазы переменного состава на основе Nb_2O_5). В воде оба сульфата практически не растворяются; с повышением в растворе концентрации H_2SO_4 их растворимость увеличивается.

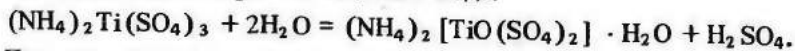


Сернокислый раствор отделяют от осадка фильтрацией, при этом предпочтительнее фильтры, работающие под давлением (фильтр-прессы, патронные фильтры), с использованием фильтрующих тканей из синтетических волокон (хлорин, лавсан и др.).

Рис. 23. Диаграмма растворимости при $20^\circ C$ в системе $Nb_2O_5 - SO_3 - H_2O$ (по Горощенко Я.Г.)

Для отделения большей части титана от ниобия и тантала используют способ осаждения сульфатом аммония малорастворимой двойной соли $(NH_4)_2 [TiO(SO_4)_2] \cdot H_2O$.

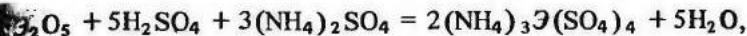
В системе $TiO_2 - SO_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ в области с малым содержанием воды [менее 20 ч. (по массе) на 100 ч. (по массе) солевой массы] образуются фазы $(NH_4)_2Ti(SO_4)_3$ и $5(NH_4)_2SO_4 \cdot 2Ti(SO_4)_2$, медленно разлагающиеся в воде:



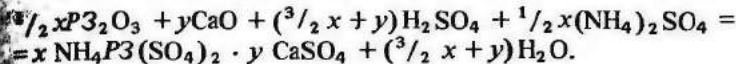
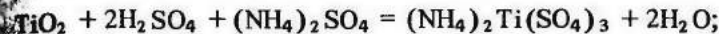
При суммарной концентрации $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ 400 – 600 г/л [например, 400 г/л H_2SO_4 и 200 г/л $(NH_4)_2SO_4$] растворимость соли равна 2,5–5 г/л. Из раствора этим способом можно выделить ~75 % титана. После выделения титана растворы направляют на извлечение и разделение ниобия и тантала методом экстракции.

Термическое разложение осадка $(NH_4)_2 [TiO(SO_4)_2] \cdot H_2O$ при $800 - 900^\circ C$ приводит к получению технического диоксида титана. Кроме того, эта соль находит непосредственное применение в кожевенной промышленности в качестве дубителя.

Другой вариант разложения лопаритового концентрата состоит в обработке смесью серной кислоты и сульфата аммония (2,78 т 85 %-ной H_2SO_4 , 1,4 т сульфата аммония на 1 т концентрата) при температурах $230 - 275^\circ C$. В этом случае в результате разложения образуются двойные сульфаты ниобия, тантала и титана с аммонием:



Zr – Nb, Ta;



Ниобий и тантал в сплавах с большой концентрацией сульфата аммония образуют двойные соли $(NH_4)_3Zr(SO_4)_4$, в которых они замещаются изоморфно на титан.

По данным Я.Г.Горощенко, в системе $Nb_2O_5 - SO_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ образуются фазы $Nb_2O_4SO_4$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$, $NH_4NbO(SO_4)_2$, $(NH_4)_6Nb_2O(SO_4)_7$ и $(NH_4)_3Nb(SO_4)_4$. Растворимость двух последних двойных сульфатов значительно возрастает с повышением температуры; они кристаллизуются после большого переохлаждения раствора. В водной области системы твердые фазы те же, что и в системе, не содержащей сульфата аммония. Аналогичные соли тантала близки по свойствам солям ниобия и образуют с ними непрерывные ряды твердых растворов.

При выщелачивании продукта разложения (плава) ниобий и тантал переходят в раствор в составе сульфатных комплексов, тогда как соединение титана гидролизуетеся и выпадает в осадок в составе труднорастворимой соли $(NH_4)_2 [TiO(SO_4)_2] \cdot H_2O$. В осадке остаются редкоземельные металлы в составе двойных сульфатов. Раствор направляют на извлечение и разделение ниобия и тантала методом экстракции.

Сернокислотный способ не обеспечивает такого четкого разделения ценных составляющих лопарита, как способ хлорирования. Извлечение ниобия, тантала и РЗМ в конечные продукты примерно такое же, как и в хлорном способе, извлечение титана ниже (~70 %). Положительная сторона сернокислотного способа — использование дешевого реагента и лучшие санитарные условия труда.

4. Переработка пироклоровых концентратов

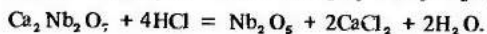
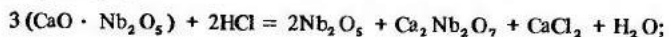
Пироклоры — основной потенциальный источник ниобия: 85 % мировых природных запасов ниобия сосредоточены в пироклоровых рудах. Типичный состав канадских концентратов, % (по массе): Nb_2O_5 57,0; Ta_2O_5 0,29; CaO 12,7; SrO 1,74; $Fe_{общ}$ 6,29; TiO_2 3,27; SiO_2 2,82; Al_2O_3 0,72; Na_2O 5,01; ZrO_2 до 1,0; ThO_2 0,85; F 2,67 [52].

Пироклоры в основном используют для выщелачивания ферро-ниобия — сплава, содержащего, %: Nb 63 – 66; Si 2 – 4; S 0,025; P 0,04; Fe остальное. Оксиды ниобия (тантала) можно получить из пироклоровых кон-

концентратов способами, применяемыми для колумбит-танталитовых и лопаритовых концентратов. Так, известна схема, включающая растворение концентрата в плавиковой кислоте с последующим экстракционным извлечением и разделением ниобия и тантала [50, 51].

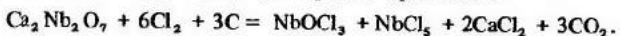
Оптимальные условия разложения концентрата: отношение концентрат/кислота (18 н.) = 1 : 2, температура 80°C, продолжительность 1 ч; перемешивание. Для экстракции ниобия из раствора используют метилизобутилкетон (МИБК), ТБФ. Оптимальные условия экстракции МИБК: концентрация III 1,5 М; H₂SO₄ 9 н.; экстракции ТБФ: 1 М HF; 7 н. H₂SO₄. Для извлечения более 99 % Nb из раствора, содержащего 210 г/л Nb₂O₅, достаточно двух ступеней. Резкстригируют ниобий дистиллированной водой в одну стадию. Из экстракта ниобий выделяют в результате нейтрализации аммиачной водой и упариванием. Последующая сушка и прокатка обеспечивает получение Nb₂O₅ чистотой ~ 99,9 %.

Предложенный недавно способ предполагает выщелачивание кальция, железа, стронция, других примесей, содержащихся в канадском пирохлоровом концентрате, соляной кислотой в автоклаве [52]. Процесс иллюстрируют уравнения реакции:



Оптимальные условия: температура процесса 200°C, продолжительность 4 ч, концентрация соляной кислоты 10 н. В этих условиях после фильтрования, промывки и сушки получен продукт, содержащий, %: Nb₂O₅ 90,36; Ta₂O₅ 0,53; CaO 0,22; SrO 0,02; Fe 0,69; TiO₂ 4,76; SiO₂ 4,42; Al₂O₃ 0,62; Na₂O 0,18; ThO₂ и U менее 0,01 % каждого.

Возможна переработка пирохлора сернокислотным способом, описанным выше применительно к переработке лопаритов [53], а также хлорированием. Метод переработки хлорированием предложен еще в 1944 г. И.С. Морозовым [28]. Последующие исследования [54 - 57] показали, что хлорирование при 500 - 600°C в присутствии углеродсодержащего восстановителя обеспечивает практически полное извлечение ниобия в хлориды (до 99,5 %). Реакция протекает по следующему суммарному уравнению:



Перспективны и экономически оправданы способы получения соединений ниобия и феррониобия из пирохлора.

5. Переработка различных промпродуктов обогащения тантало-ниобиевых руд

Из-за ряда геохимических особенностей тантало-ниобиевых руд их удовлетворительное извлечение (не ниже 70 %) при обогащении до богатых концентратов затруднено. При этом получают промпродукты, содержащие 2 - 15 % Nb₂O₅. Такие промпродукты получают при обогащении пирохлоровых, микролитовых, воджинитовых, гатчеттолитовых и некоторых других руд. Эти руды имеют сложный минералогический состав (30 - 60 минералов), низкое содержание полезных компонентов, мелкий размер вкрапленности полезных минералов. Выбор способа переработки зависит от минерального и химического состава промпродукта [58].

Восстановительная плавка. Способ заключается в концентрировании ниобия и тантала в чугунах, получаемом в результате восстановления компонентов промпродукта углеродсодержащим восстановителем в электродуговой

при температуре около 1500°C. Способ пригоден для бедных промпродуктов с содержанием (Nb, Ta)₂O₅ менее 2 %. При конвертировании чугуна (при 1250 - 1350°C) получают шлаки, содержащие 6 - 12 % (Nb, Ta)₂O₅, которые пригодны для извлечения ниобия и тантала способами химической обработки.

Хлорирование. Большое содержание примесей затрудняет переработку хлорированием бедных пирохлоровых концентратов. Изучение макрокинетики концентратов, содержащих циркон, сфен, полевые шпаты, показало, что в интервале температур 500 - 600°C достигается избирательное извлечение ниобия в хлориды. Циркон хлорируется лишь на 5 - 10 %, а общая степень хлорирования не превышает 30 - 35 %. Селективное хлорирование исключает возможность применения высокотемпературных методов и аппаратно может быть осуществлено в шахтном хлораторе с движущимся слоем или в хлораторе с псевдооживленным слоем. Из остатка хлорирования выделяют циркон, а основные возгоны гидролизуют [28].

Промпродукты, содержащие повышенное количество щелочных и щелочноземельных элементов, целесообразно хлорировать в солевом расплаве [58]. Сульфатно-пероксидный способ разработан и проверен в полупромышленном масштабе [59, 60]. Способ включает:

- сульфатизацию концентрата концентрированной серной кислотой при 300°C в течение 1 - 2 ч при расходе кислоты 1 - 2 т на т концентрата;
 - выщелачивание продукта растворами H₂SO₄ (150 - 300 г/л) с добавлением перекиси водорода (10 - 30 г/л) при т : ж = 1 : (3 ÷ 5) в течение 1 ч.
- При переработке упорных концентратов (например, гатчеттолитовых и микролит-колумбитовых) в раствор добавляют NaF для более полного извлечения тантала. Тантал и ниобий, а также титан образуют при этом растворимые пероксокомплексы H₂ЭO₂ (O₂), где Э - ниобий или тантал, и H₄TiO₉ (O₂) и пероксофторидные комплексы. В остатке выщелачивания - циркон, кварц;
- осаждение гидроксидов ниобия и тантала. При нагревании раствора при 98°C в течение 2 - 3 ч пероксокомплексы разлагаются, при этом осаждаются гидратированные оксиды (Nb, Ta)₂O₅ · nH₂O.

Пероксокомплексы титана более прочны, и титан преимущественно остается в растворе. После отделения и прокатки осадка получают продукты с содержанием 50 - 90 % (Nb, Ta)₂O₅ в зависимости от состава перерабатываемого концентрата.

Вместо осаждения гидратированных оксидов предложен вариант извлечения и разделения ниобия и тантала из сульфатно-фторидных растворов методом экстракции сульфатом триоктиламина [61].

6. Извлечение ниобия и тантала из оловянных шлаков

При восстановительной плавке оловянных концентратов наряду с металлическим оловом получают шлаки, в которых концентрируются ниобий и тантал. Оловянные шлаки являются источником более половины производимого за рубежом тантала.

По данным работ [62, 63], оловянные шлаки содержат, %: Ta₂O₅ 4,6 - 8,55; Nb₂O₅ 1,3 - 1,9; Fe₂O₃ 6,1 - 9,7; TiO₂ 2,9 - 3,55; SiO₂ 21,0 - 25,0; SnO₂ 13,3 - 16,0; MnO 0,3 - 0,7; Al₂O₃ 7,3; MgO 3,7; CaO 10,2; WO₃ 1,2; Na₂O 8,7.

При переработке методами гидрометаллургии значительную часть примесей удаляют последовательным выщелачиванием измельченного до размера частиц 56 мкм шлака соляной кислотой (отмывка титана и железа), раствором NaOH (отмывка основной части кремния). После повторной обработки соляной кислотой для перевода труднорастворимых натриевых солей ниобия и тантала в гидроксиды с помощью плавиковой кислоты выщелачивают нио-

бий и тантал. Из раствора добавлением хлорида калия осаждают фторотанталат и фторониобат калия. Первичный продукт очищают перекристаллизацией с целью отделения ниобия, олова, кремния, титана. Фторотанталат калия с целью окончательной очистки от кремния прокаливают, растворяют, кристаллизуют. Плавиковокислые растворы ниобия и тантала могут быть направлены на разделение методом экстракции.

При обработке шлака соляной кислотой (плотность 1,19 г/см³) при T : Ж = 1 : 10 в течение 4 ч, при 80 – 85°C в эмалированном реакторе с паровой рубашкой и механической мешалкой в раствор переходят железо (96 %), алюминий (92 %), магний (93 %), кальций (72 %), титан (58 %), олово (51,5 %), вольфрам (50 %). Масса шлака при этом сокращается вдвое. Фильтрование ведут на гуммированном нутч-фильтре. Влажный остаток обрабатывают 17 %-ным раствором NaOH при T : Ж = 1 : 1,2 в течение 2 ч при 80 – 85°C. При этом степень очистки от кремния достигает 87 %, попутно отделяется 87 % оставшегося вольфрама. Масса остатка сокращается на 40 %.

Для получения гидроксидов тантала и ниобия влажный продукт после щелочной обработки обрабатывают 14 %-ной HCl при T : Ж = 1 : 1,5 при 80 – 85°C в течение 1 ч. Для коагуляции добавляют серную кислоту. Фильтруют на гуммированном нутч-фильтре, промывают водой. Тантал и ниобий переводят в раствор, обрабатывая остаток концентрированной плавиковой кислотой при T : Ж = 1 : 1,5 и температуре 80 – 85°C. При этом в раствор переходят оставшиеся титан, кремний, железо, часть олова и алюминия. Раствор содержит, г/л: Ta 13,5; Nb 2,8; Ti 3,7; Fe 0,8; Si 3,4; Sn 9,4 и может быть направлен на очистку и разделение ниобия и тантала методами экстракции.

Переработка бедных оловянных шлаков (1 – 8 % Ta₂O₅) хлорированием не дала удовлетворительных результатов из-за низкого извлечения тантала и загрязнения хлоридных возгонов примесями [62, 64]. При восстановительной плавке бедных шлаков в электропечи в присутствии добавок получают кагидризованный ферросплав с содержанием до 22,9 % Ta (ферротанталониобий). Ферросплав хлорируют в расплаве NaCl – NaFeCl₄ [63].

7. Получение соединений тантала и ниобия из феррониобия

Феррониобий (ферротанталониобий) можно рассматривать как искусственно полученный концентрат.

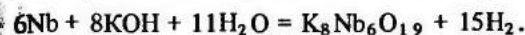
Способ хлорирования феррониобия. Феррониобий хрупок и может быть раздроблен в щековых дробилках до кусков размером 10 – 15 мм. Хлорирование металлов происходит с большим выделением тепла, и это позволяет хлорировать в слое при 700 – 800°C без подведения тепла*.

Ректификацией технического NbCl₅ был получен продукт, содержащий по отношению к ниобию, %: Ta 0,2 – 0,4; W 0,1; Fe 0,03; Zr менее 0,02. Последующей двойной ректификационной очисткой был получен пентахлорид ниобия с содержанием вольфрама и тантала менее 0,003 %. Гидролизом пентахлорида получен оксид ни-

* Зеликман А.Н., Никитина Л.С./Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978. с. 95 – 97.

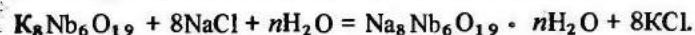
обий, содержащий более 99,98 % Nb₂O₅ и примесей, % · 10⁴, менее: W 30; Ti 40; Fe 20; Si 30; Al 30; Ni 10; Sn 1; Zr 20.

Калиевониобатный способ [65]. Измельченный феррониобий (0,1 – 2 мм) при 100°C активно реагирует с концентрированным раствором едкого кали (670 г КОН на 1 л воды) с образованием растворимых полиниобатов (или политанталатов) калия:

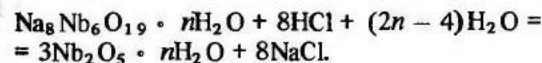


В остатке остаются Fe(OH)₂, титанат калия, малорастворимый NbO₃. Аналогично реагирует тантал. Продувая раствор, удаляют кислород. Это способствует окислению Fe(OH)₂ до Fe(OH)₃, чем облегчается последующая фильтрация раствора.

Выщелачивание ведут в реакторе из коррозионностойкой стали, постепенно добавляя в раствор феррониобий. После фильтрации, промывки остатка горячим 5 %-ным раствором КОН, объединения растворов получают растворы с концентрацией ниобия ~ 80 г/л. Добавлением твердого хлорида натрия из раствора осаждают малорастворимые гидратированные полиниобат и политанталат натрия:



В щелочном растворе остаются примеси вольфрама, молибдена, алюминия, кремния, олова. Осажденные полиниобат и политанталат хорошо отделяются от раствора фильтрованием. Осадки полисолей обрабатывают соляной кислотой, получая гидратированные оксиды:



Для облегчения фильтрации и промывки гидратированных оксидов ниобия и тантала солянокислую пульпу нейтрализуют аммиаком до pH 5 – 6. Продукт после водной промывки почти не содержит ионов Na⁺ и Cl⁻, его направляют на разделение ниобия и тантала методом экстракции. Техничко-экономическое сравнение различных схем получения химических соединений ниобия из феррониобия сделали авторы [66].

8. Разделение тантала и ниобия и очистка их соединений от примесей других элементов

Вследствие близости свойств химических соединений тантала и ниобия разделение этих элементов – сложная технологическая задача. Обзор различных методов разделения проведен Миллером [67]. Также рассмотрены лишь методы, представляющие интерес для промышленной практики. К ним относятся: дробная кристаллизация комплексных фторидов (метод Мариньяка); жидкостная экстракция; разделение с помощью ионообменных смол; ректификация хлоридов; избирательное восстановление ниобия в смеси хлоридов.

Способ дробной кристаллизации комплексных фторидов

В 1865 г. швейцарский химик Ж.Ш.Г.Мариньяк предложил способ разделения тантала и ниобия, который основан на различной растворимости фторотанталата калия K_2TaF_7 и фтороксониобата калия $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$.

Способ дробной кристаллизации до середины 50-х годов был единственным промышленным способом разделения тантала и ниобия (рис. 24). В настоящее время он вытеснен более совершенным экстракционным способом.

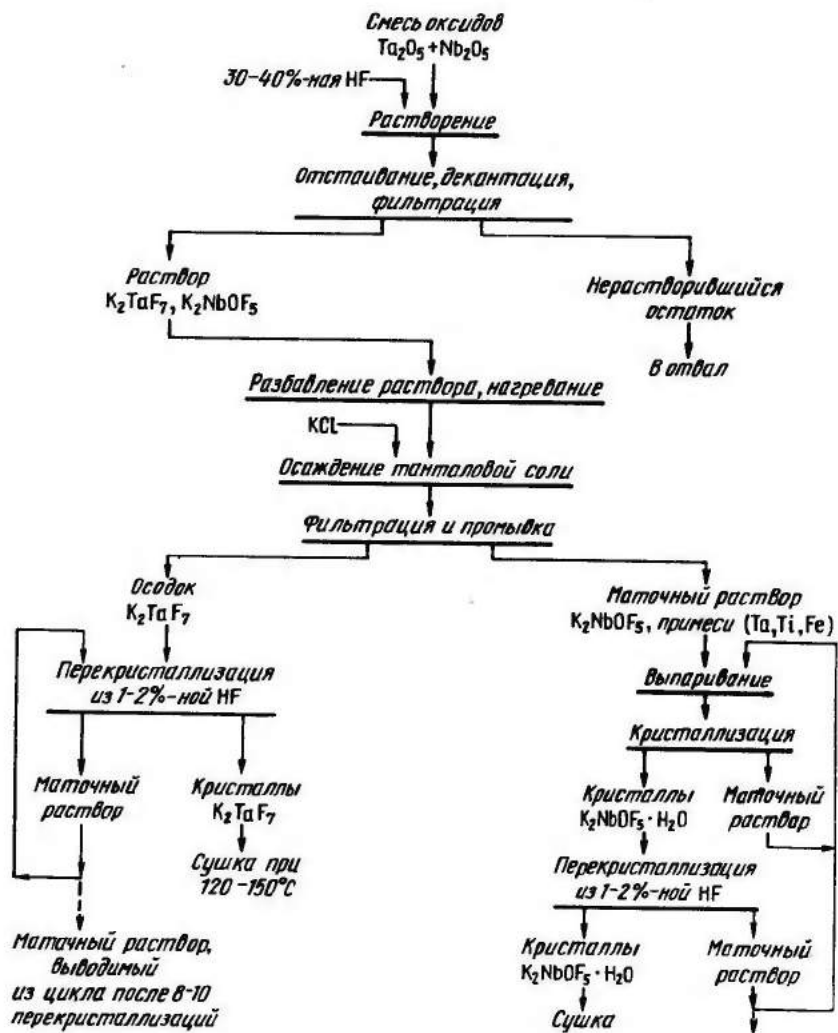


Рис. 24. Схема разделения тантала и ниобия методом дробной кристаллизации фтористых комплексных солей

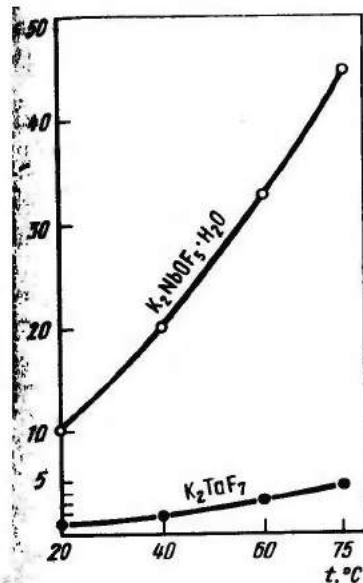


Рис. 25. Зависимость растворимости $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ и K_2TaF_7 в 1%-ном растворе HF от температуры [68]

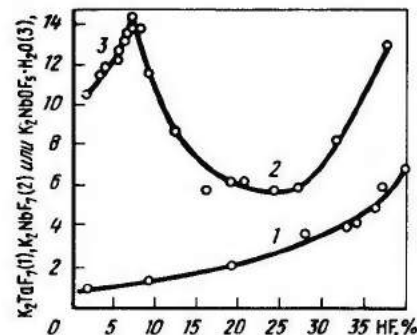


Рис. 26. Зависимость растворимости комплексных фторидов ниобия и тантала при 25°C от концентрации HF [69]

хотя и сохранил некоторое значение (см. ниже). Оптимальные условия разделения методом дробной кристаллизации базируются на физико-химических исследованиях систем $NbF_5 - KF - H_2O$ и $TaF_5 - KF - H_2O$, выполненных Г.А.Меерсоном с сотр. [68] и Г.С.Савченко и И.В.Тананаевым [69]. Как видно из рис. 25, растворимость $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в 1%-ном растворе HF в интервале 20 - 75°C в 10 - 12 раз выше растворимости K_2TaF_7 [68].

На рис. 26 приведены кривые растворимости комплексных фторидов тантала и ниобия при 25°C в зависимости от концентрации плавиковой кислоты [69].

Изотерма растворимости ниобиевых комплексных солей состоит из двух ветвей. Первая, возрастающая ветвь соответствует равновесию раствора с находящимся в твердой фазе кристаллогидратом $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$.

Раствор с концентрацией 7% HF, насыщенный по отношению к двум солям, соответствует "точке перехода". Вторая ветвь изотермы отвечает равновесию раствора с кристаллами K_2NbF_7 .

В отличие от фторониобата калия фторотанталат калия не гидролизуется в растворах, содержащих незначительное количество плавиковой кислоты. Соответственно этому при всех концентрациях HF вплоть до 45% устойчив нормальный фторотанталат K_2TaF_7 .

При концентрациях HF выше 40% наблюдается фазовый переход, связанный с превращением солей типа K_2TaF_7 в соли K_3TaF_6 .

Сопоставление кривых растворимости танталовой и ниобиевой солей (рис. 26) показывает, что дробную кристаллизацию солей тантала и ниобия наибо-

лее выгодно проводить при концентрации 1 – 7 % HF, так как в этой области (в которой устойчива соль $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$) различие в растворимости танталовой и ниобиевой соли достигает наибольшей величины.

Исследования Г.А.Меерсона с сопр. показали, что растворимость танталовой соли сильно понижается в присутствии ниобиевой соли (рис. 27) [68 – 70]. Так, растворимость K_2TaF_7 снижается до 0,05 % при концентрации ниобиевой соли 1,5 – 1,7 % при 20°C и 3,5 – 3,7 % при 60°C.

Важные или высушенные при 100 – 120°C оксиды тантала и ниобия растворяют в концентрированной (35 – 40 %) плавиковой кислоте, взятой с некоторым избытком против количества, необходимого по реакциям с образованием H_2TaF_7 и H_2NbOF_5 .

Растворение ведут в гуммированных или освинцованных чанах при нагревании до 70 – 80°C. После отстаивания осветленный раствор сливают декантацией и фильтруют через хлопчатобумажную или перхлорвиниловую ткань.

Раствор доводят до такого объема, чтобы при последующем добавлении калиевой соли концентрация K_2NbOF_5 составляла 3 – 6.0% (что ниже предела растворимости этой соли), концентрация свободной HF при этом снижается до 1 – 2 %, что создает более удобные условия работы. В нагретый раствор после его разбавления добавляют калиевую соль (KCl, иногда K_2CO_3) в количестве, необходимом для образования K_2NbOF_5 и K_2TaF_7 . Фторид калия обычно не применяют, так как он дорог и неудобен в обращении (соль сильно гигроскопична).

Из раствора выделяются игольчатые кристаллы танталовой соли, которые после охлаждения раствора отделяют фильтрацией. После перекристаллизации из 1 – 2 %-ного раствора HF кристаллы K_2TaF_7 содержат 0,1 – 0,3 % Nb и сотые доли процента примесей кремния, титана, железа. Маточный раствор, содержащий ниобий, выпаривают. После охлаждения раствора кристаллизуется соль $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, которую также очищают перекристаллизацией.

Титан, всегда присутствующий как примесь в смеси оксидов ниобия и тантала, образует соль $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, изоморфную ниобиевой соли $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. Растворимость титановой соли при 20°C составляет примерно 12 г/л, что ниже растворимости ниобиевой соли (~100 г/л). Так как соли изоморфны, то вместе с ниобиевой солью кристаллизуется и титановая соль. Вследствие этого ниобиевая соль всегда содержит примесь титана, который только частично отделяется при очистке ниобиевой соли ее перекристаллизацией.

Описанный метод обеспечивает получение чистой танталовой соли, однако ниобиевую соль достаточной чистоты получить трудно.

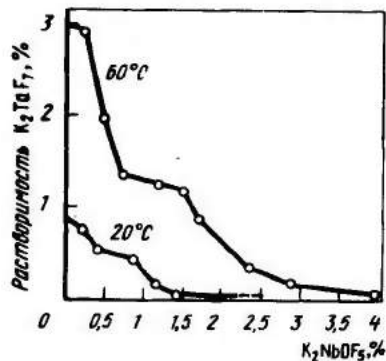
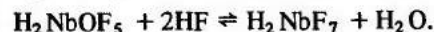
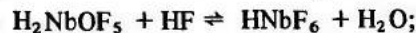


Рис. 27. Зависимость растворимости K_2TaF_7 от концентрации K_2NbOF_5 в растворе

Способ жидкостной экстракции

Экстракционный способ разделения тантала и ниобия в настоящее время наиболее распространен в промышленной практике. Способ обеспечивает получение соединений высокой чистоты и легко реализуется в крупных масштабах. Обзор экстракционных систем, изобретенных с целью разработки процессов разделения тантала и ниобия, приведен в работах [1, 67].

Экстракционное разделение тантала и ниобия с одновременной очисткой от примесей других элементов (кремний, титан, железо, марганец, вольфрам, олово и др.) обычно ведут из растворов, содержащих фтористые соединения тантала и ниобия и плавиковую кислоту. Кроме того, в растворы в ряде случаев рекомендуется вводить серную или соляную кислоту с соответствующим снижением концентрации плавиковой кислоты. В широком интервале концентраций HF (от 0,5 до ~12 моль/л) тантал находится в растворах преимущественно в составе анионов TaF_6^- , недиссоциированных молекул $HTaF_6$ и частично в виде TaF_7^{2-} , $HTaF_7^-$ и H_2TaF_7 [71, 72]. Комплексы TaF_7^{2-} появляются в растворах в заметных количествах в присутствии NH_4F (вероятно и KF). В случае ниобия при низких концентрациях кислоты (ниже 4 моль/л) доминируют гидролизированные комплексы $NbOF_5^{2-}$, $HNbOF_5^-$, H_2NbOF_5 , которые при более высокой кислотности переходят во фторокомплексы:



Для экстракционного извлечения и разделения ниобия и тантала используют нейтральные экстрагенты (кетоны, алкилфосфаты) [73, 75] и анионообменные — соли аминов, например триоктил-амин (ТОА) [61, 76, 78]. Среди нейтральных экстрагентов лучши-

Т а б л и ц а 20. Свойства экстрагентов МИБК, ТБФ и ТОА

Параметр	МИБК	ТБФ	ТОА
Химическая формула ...	$H_3C - \overset{O}{\parallel} C - C_4H_9$	$(C_4H_9O)_3PO$	$(C_8H_{17})_3N$
Температура кипения, °C	116	178 При 289°C разлагается	~340
Температура вспышки, °C	~27	145	~145
Плотность, г/см ³ ...	0,80 (20°C)	0,97 (25°C)	0,805 (20°C)
Вязкость, МПа · с ...	0,585 (20°C)	3,41 (25°C)	—
Растворимость в воде, % (объемн.) ...	1,7 – 2,2 (20°C)	0,5 (25°C)	~1

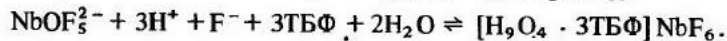
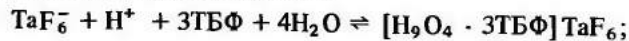
ми оказались МИБК и ТБФ, свойства которых, а также ТОА, представлены в табл. 20.

В ряде работ показана возможность использования для экстракционного разделения ниобия и тантала других кетонов: циклогексанона $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{O}$ [79] и метилфенилкетона (ацетофенона) $\text{CH}_3 - (\text{CO}) - \text{C}_6\text{H}_5$ [80]. Это доступные и дешевые экстрагенты. Недостаток циклогексанона – высокая растворимость в воде, что ведет к значительным потерям экстрагента, недостаток ацетофенона – высокая вязкость, неприятный запах.

ТБФ благоприятно отличается от МИБК относительно высокой температурой кипения и воспламенения, а также меньшей растворимостью в воде. Его недостаток – высокая плотность и вязкость. Поэтому ТБФ иногда разбавляют легким инертным разбавителем (керосином или ксилолом). Среди других нейтральных экстрагентов перспективны для разделения ниобия и тантала сульфоксиды, в том числе нефтяные сульфоксиды (НСО) [81].

ТБФ и МИБК экстрагируют фторидные комплексы тантала и ниобия из растворов с концентрацией выше 4 – 5 н. по гидратно-сольватному типу, т.е. с участием ионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$ или H_3O_4^+ , с протонами которых связываются три молекулы ТБФ или МИБК своими активными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$. Это приводит к образованию большого катиона состава $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 3\text{S}]^+$, к которому присоединяются комплексные анионы ЭФ_6^- или НЭФ_7^- , где Э – тантал или ниобий, S – кет или ТБФ [82].

Тантал хорошо экстрагируется ТБФ и МИБК из слабокислых и из сильнокислых растворов, тогда как ниобий экстрагируется только при концентрации HF более 4 моль/л (рис. 28 и 29). Это объясняется присутствием ниобия в слабокислых растворах в составе оксофторидных комплексов. Вследствие этого реакции экстракции тантала и ниобия отличаются:



Соответственно отличаются зависимости коэффициентов распределения D_{Ta} и D_{Nb} от концентрации водородных ионов:

$$D_{\text{Ta}} = K_{\text{Ta}} [\text{H}^+]_{\text{водн}} [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^3;$$

$$D_{\text{Nb}} = K_{\text{Nb}} [\text{H}^+]_{\text{водн}}^3 [\text{F}^-]_{\text{водн}} [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^3,$$

где K_{Ta} и K_{Nb} – константы равновесия реакций экстракции.

При концентрации HF < 4 моль/л $D_{\text{Nb}} \ll D_{\text{Ta}}$, так как $K_{\text{Ta}} \gg K_{\text{Nb}}$. Вследствие этого ниобий экстрагируется в малой степени. Однако с возрастанием концентрации HF (и соответственно $[\text{H}^+]$ -ионов) D_{Nb} быстро увеличивается в соответствии с приведенным выше

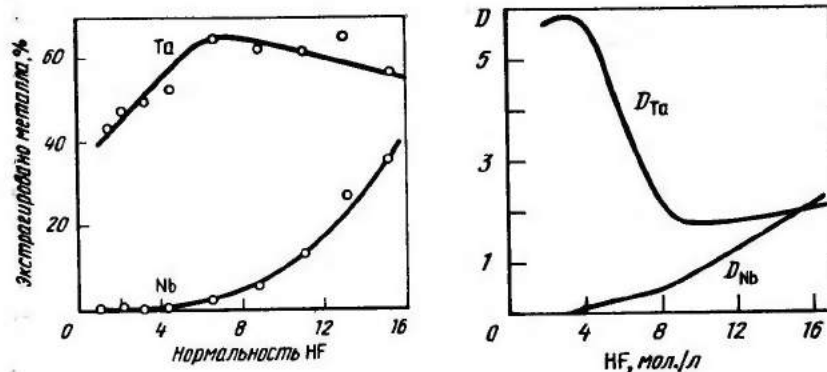


Рис. 28. Зависимость степени экстракции тантала и ниобия метилизобутилкетон от концентрации HF [73]. Исходная вводная фаза: Ta – 16 г/л; Nb – 19,2 г/л

Рис. 29. Зависимость коэффициентов распределения D тантала и ниобия при экстракции ТБФ от концентрации HF (сверхнеобходимой для образования TaF_5 и NbF_5) [74]. Исходный водный раствор: Ta 0,208 моль/л, Nb – 0,602 моль/л

уравнением. Максимум на кривой $D_{\text{Ta}} = f[\text{HF}]$ (рис. 29) объясняется конкурирующим извлечением в органическую фазу фтористоводородной кислоты, образующей с ТБФ сольват ТБФ · HF. Из рис. 28 и 29 ясно, что на стадии экстракции тантал и ниобий можно разделить при низкой кислотности (2 – 3 моль/л HF), избирательно экстрагируя тантал. Однако это целесообразно лишь в случае чистых исходных растворов, с низким содержанием посторонних примесей.

Из растворов, полученных в результате обработки концентратов или полупродуктов, содержащих ряд сопутствующих элементов (железо, марганец, титан, олово, вольфрам, кремний), рекомендуется на стадии экстракции совместно извлекать тантал и ниобий при высокой кислотности с целью их отделения от перечисленных выше элементов, коэффициенты распределения которых низкие.

Ниже приведены коэффициенты распределения ниобия, тантала и примесей при экстракции ТБФ из растворов с концентрацией HF 10 моль/л и H_2SO_4 12 моль/л [75]:

	Nb(V)	Ta(V)	Fe(II)	Mn(II)	Ti(IV)	Sn(IV)
Содержание в исходном растворе, г/л	2	2	10	2	10	2
$D = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}$	183	119	0,001	0,017	0,02	0,005

Последующее разделение тантала и ниобия осуществляется на стадии реэкстракции. Таким образом, схема разделения включает три стадии:

1) совместная экстракция тантала и ниобия ТБФ и МИБК из растворов с концентрацией 5 – 8 н. HF и 4 – 5 н. H₂SO₄;

2) избирательная реэкстракция ниобия водой; при этом в водную фазу вместе с ниобием переходит большая часть HF, содержащейся в экстрагенте;

3) реэкстракция тантала водными растворами солей, например фтористого аммония.

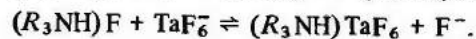
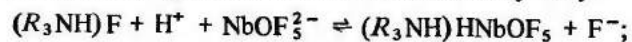
Экстракционное разделение проводят в каскаде аппаратов типа смеситель-отстойник, или в пульсационных колоннах.

Из реэкстрактов осаждают добавлением растворов аммиака чистые гидратированные оксиды ниобия и тантала, содержащие не более сотых долей процента примесей. Содержание тантала в Nb₂O₅ и ниобия в Ta₂O₅ менее 0,03 %.

Производственная реализация экстракционного разделения тантала и ниобия с использованием МИБК на заводе фирмы Ва-Чанг в Олбени описана в работе [83], на предприятии "Фэнстил" в [13], на заводе фирмы GFE (Нюрнберг-Дус) – в [21].

В ряде работ показана возможность экстракционного разделения ниобия и тантала с использованием солей триоктиламина или технической смеси солей третичных аминов [61, 76, 77]. Растворы соли TOA в углеводородном разбавителе экстрагируют ниобий и тантал из плавиковокислых растворов (3 М HF) со сравнительно высокими коэффициентами распределения, причем $D_{Ta} > D_{Nb}$.

Экстракция протекает по анионообменному типу:



Раствор, полученный после вскрытия танталитового концентрата плавиковой кислотой, содержал ~ 90 г/л Ta₂O₅, 65 г/л Nb₂O₅ и 2 М HF. В результате контакта с 0,5 М раствором TOA в диэтилбензоле в органическую фазу извлекаются тантал и ниобий. Из экстракта избирательно реэкстрагируется ниобий контактом с азотной кислотой концентрации 100 г/л, затем тантал водным раствором аммиака (при этом осаждается Ta₂O₅ · nH₂O) [76].

Авторы работы [61] избирательную экстракцию тантала раствором 10 %-ного TOA в спирте (фракция C₆ – C₉) применили к бедным по танталу растворам, полученным при переработке промпродуктов по сульфатно-пероксидному способу (см. выше). Из раствора состава, г/л: Ta₂O₅ 0,2; Nb₂O₅ 8,8; TiO₂ 5,6; H₂SO₄ 220; F⁻ 20 при отношении объемов O : B = 1 : 10 за один контакт в экстрагент переходит большая часть тантала. Последний реэкстрагируется

%-ным раствором NH₄F. Из реэкстракта был выделен аммиачной водой танталовый концентрат, содержащий, %: Ta₂O₅ 16,5; Nb₂O₅ 6; TiO₂ 4,7. Из рафината, содержащего ниобий, последний был выделен в результате нагревания раствора в течение 2 ч при 90 – 95°C. Ниобиевый концентрат содержит, %: Nb₂O₅ более 90; Ta₂O₅ 0,15; TiO₂ 2,5.

Разделение тантала и ниобия с помощью ионообменных смол

Известна возможность разделения тантала и ниобия, а также их отделения от сопутствующих соединений железа, титана, кремния с использованием анионитов различной основности и строения. При этом преимущественно используются растворы, содержащие HF или смеси кислот H₂SO₄ – HF или HCl – HF, в которых ниобий и тантал находятся в составе комплексных анионов. Авторы работ [84 – 86] разрабатывали способы, пригодные для решения задач аналитической химии и разделения микроколичеств элементов (например, протактинича, ниобия и тантала). Были проведены также исследования технологической направленности [87]. Так, Н.П.Колонина и С.М.Чернобров [88, 89] разработали ионообменный способ применительно к растворам, полученным из технической смеси гидроксидов, содержащей, %: Nb₂O₅ 68,65; Ta₂O₅ 2,95; TiO₂ 1,4; Fe₂O₃ 1,5; SiO₂ 1,3. Исходные растворы, полученные растворением технической смеси гидроксидов в плавиковой кислоте, содержали, г/л: Nb 185 – 210; Ta 10 – 12; Ti 1,7; Fe 9; Si ~ 2,5 и избыточной HF 1 – 3.

Использовали среднеосновный анионит ЭДЭ-10П в хлорид-форме. Его полная динамическая обменная емкость по ниобию, танталу и титану составляла 460, 590 и 110 мг/г соответственно. Средство к иониту убывает в ряду TaF₆⁻ > TiF₆²⁻ > NbOF₅²⁻. Поэтому при десорбции (элюировании) ионов, сорбированных в верхней части слоя смолы, прежде всего вымывается ниобий, затем титан и тантал. Эффект разделения можно усилить, применяя для десорбции ниобия, титана и тантала растворы кислот различной концентрации. Так, железо, а затем ниобий десорбируют смесью 35 г/л HCl + 1 г/л HF; титан и кремний – 84 г/л HCl; тантал – смесью 180 г/л HCl + 10 г/л HF (рис. 30). В процессе элюирования в первую фракцию фильтрата вначале извлекают железо, затем до 80 % ниобия, свободного от примесей титана и тантала; вторая фракция содержит остаток ниобия и весь титан и кремний; в третью фракцию извлекают чистый тантал. Из растворов аммиаком осаждали оксиды ниобия и тантала. Полученный Nb₂O₅ содержал, %: Ta₂O₅ < 0,03; TiO₂ < 0,003; Fe 0,01 – 0,04 и SiO₂ 0,03. Ta₂O₅ не содержал примесей ниобия и титана (в пределах чувствительности спектрального анализа).

Наиболее четкое разделение достигалось при использовании не более 40 % емкости смолы и при скорости фильтрации на стадии элюирования 1,2 м³ / (м³ · ч).

Ряд исследований по разработке ионообменного разделения ниобия и тантала выполнены В.С.Пахолковым с сотр. [90, 91]. Ими предложены два способа разделения. В первом после сорбции ниобия и тантала из растворов H₂SO₄ + HF или HCl + HF на смолах типа ЭДЭ-10П или АН-2Ф (слабоосновный анионит) ниобий вымывается раствором 2 н. NH₄Cl, а тантал – раствором 4 н. NH₄Cl + 0,5 н. HF.

Второй способ, который авторы считают более выгодным в технологическом отношении, состоит в разделении тантала и ниобия на стадии сорбции (фронтальный метод с использованием сильноосновных смол АВ = 17 × 8 или АМП [91, с. 90]). При фильтрации через слой смолы 0,1 М раствора, содержащего тантал и ниобий (отношение 1 : 1) и 1 н. HF + 2,5 моль/л H₂SO₄ (или 1 моль/л HCl) на смоле сорбируется тантал (до проскока) и лишь немного

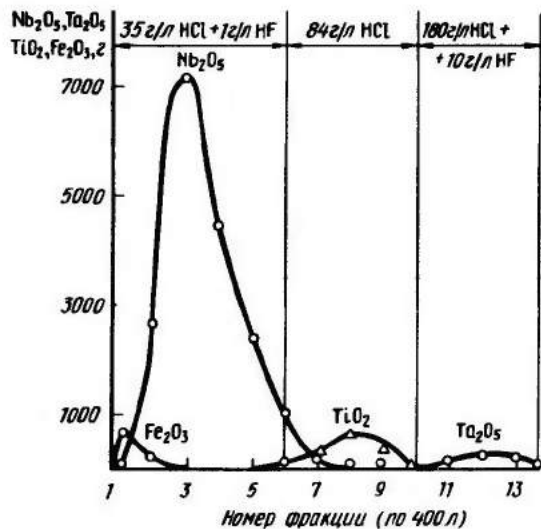


Рис. 30. Кривые последовательного вымывания элементов при разделении тантала и ниобия с использованием анионита ЭДЭ-10П

ниобия. Для удаления последнего ионит промывали 2 н. HCl. Затем десорбировали тантал растворами 4 н. NH₄Cl + 0,5 н. HF или 5 н. HCl + 1,0 н. HF. Этот способ целесообразно использовать при очистке ниобия от небольших количеств тантала.

В работе [92] показана перспективность использования для эффективного разделения тантала и ниобия сильноосновной смолы АМ-Пп (ионогенные группы



При сорбции из растворов, содержащих, г/л: Та 1,05; Nb 2,39; HF 60; H₂SO₄ 200, получены значения $D_{Ta} = 479 \pm 31$, $D_{Nb} = 79 \pm 2,2$, $\beta = 60,6$.

В заключение следует отметить, что ионообменные методы, вследствие их малой производительности по сравнению с методами жидкостной экстракции не получили распространения в технологии переработки рудного сырья.

Разделение галогенидов ниобия и тантала методами ректификации

Разделение пентахлоридов. Изучение равновесия жидкость — пар показывает, что смесь NbCl₅ — TaCl₅ образует почти идеальный раствор, следующий закону Рауля. При нормальном давлении относительная летучесть в системе NbCl₅ — TaCl₅ составляет около 1,34. Подсчитано, что для разделения пентахлоридов ниобия и тантала на

продукты 99,9 %-ной чистоты необходима колонна с 48 теоретическими тарелками. Основные примеси (титан, кремний, алюминий и др.) легко отделяются от ниобия и тантала, так как различие в летучестях их хлоридов достаточно велико.

По данным Л.А.Нисельсона, величины относительной летучести в системах, образуемых TaCl₅ и некоторыми примесями (при 1,01 · 10⁵ Па), составляют: TiCl₄ 7,4; AlCl₃ 4,8; WCl₆ 13,3; WOCl₄ 1,17; MoCl₅ 2,7; MoO₂Cl₂ 7,9.

На эффективность процесса разделения пентахлоридов ниобия и тантала и их очистку от примесей влияет химическая форма нахождения соединений элементов в разделяемой смеси. Хлорид железа (III) в процессе разделения хлоридов распадается:



Малолетучий хлорид железа (II) накапливается в аппарате и нарушает теплопередачу и массообмен. Выделяющийся хлор — причина коррозии аппаратуры. Присутствие в разделяемой смеси хлоридов оксохлорида ниобия также нежелательно из-за высокой температуры сублимации. Поэтому оксохлорид ниобия должен быть дохлорирован по какому-либо известному способу: пропусканием в смеси с хлором через угольную насадку, взаимодействием с четыреххлористым углеродом, хлоридом алюминия или другими способами.

Ректификация хлоридов ниобия и тантала осложняется высокой агрессивностью рабочей среды. Особенно агрессивны паро-жидкостные потоки с повышенным содержанием пентахлорида тантала, в которых обычные конструкционные материалы совершенно неустойчивы. Для изготовления контактных элементов ректификационных тарелок рекомендованы хромоникелевые стали, например, 12Х25Н16Г7АР, 20Х23Н18, а также эмалирование элементов колонны [93].

Результаты укрупненных опытов по ректификационной очистке и разделению (Nb, Ta)Cl₅ приведены в работе [94].

Технологическая схема включает: 1) предварительную ректификацию, при которой отделяют практически все сопутствующие примеси от суммы пентахлоридов ниобия и тантала; 2) основную ректификацию (получение чистого пентахлорида ниобия и концентрата пентахлорида тантала); 3) ректификацию танталовой фракции (получение чистого пентахлорида тантала).

Разделение пентахлоридов ниобия и тантала в одной колонне возможно, но невыгодно при содержаниях пентахлоридов тантала в смеси 3 — 6 % от суммы хлоридов. Ректификацию хлоридов проводили на тарельчато-ситчатой колонне, выполненной из коррозионностойкой стали марки 121Х18Н9Т (рис. 31). В колонне 40 реальных тарелок: объем куба 0,2 м³, диаметр колонны 100 мм.

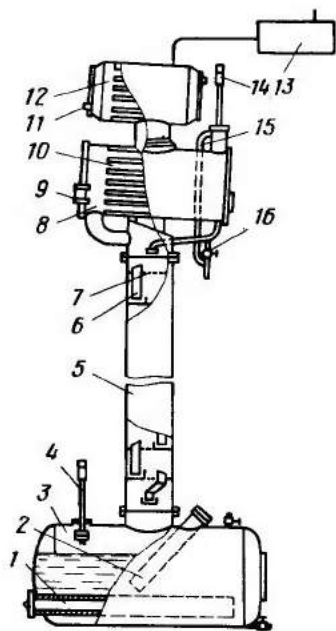


Рис. 31. Схема колонны из коррозионно-стойкой стали для ректификации хлоридов ниобия и тантала:

1 - основной электронагреватель куба; 2 - пусковой электронагреватель; 3 - куб колонны; 4 - датчик манометра; 5 - ректификационная колонна; 6 - переливная патрубков; 7 - дырчатая тарелка; 8 - конденсатор; 9 - смотровое стекло; 10 - труба конденсатора; 11 - штуцер подачи воды; 12 - холодильник паров теплоносителя; 13 - система регулирования давления; 14 - датчик манометра; 15 - линия сброса давления в колонне; 16 - кран отбора дистиллята

Очистку пентахлорида ниобия можно иллюстрировать следующим примером. 225 кг технических пентахлоридов, содержавших, %: (Nb + Ta) 34; Ti 0,35; Al 0,4; Si 0,005; Fe 4,5, остальное хлор, загрузили в куб колонны. Было получено в сумме 189 кг пентахлоридов ниобия и тантала, содержавших, %: Ta 4; Fe 0,002; Ti < 0,01; Si < 0,01; Al < 0,01 (металлы в сумме металлов). Кубовый остаток содержал 54,5 % Fe и весил 25 кг.

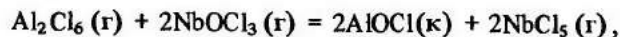
Смесь очищенных пентахлоридов (90,7 кг) с 3,8 % Ta в сумме Nb + Ta разделяли на фракции:

- 1) танталовую (91 % Ta от его исходного количества при концентрации во фракции 79 % Ta);
- 2) промежуточную, составлявшую 6 %, с концентрацией 0,76 % Ta;
- 3) ниобиевую, составлявшую 66 % от загрузки и содержавшую 0,01 % Ta, 0,002 % Fe; титан, кремний, алюминий не обнаружены.

Как установлено, ректификационное разделение пентахлоридов ниобия и тантала успешно можно проводить в колоннах насадочного типа [78]. Для получения наиболее чистых партий NbCl₅ ректификационную очистку предложено сочетать с термической или адсорбционной.

Термохимическая очистка заключается в пропускании паров пентахлорида ниобия через колонный аппарат с инертной насадкой

(кварц) при 500 – 800°C. При этом изменяется химическая форма примесных элементов и облегчается очистка другими способами. Так, трихлорид железа разлагается с образованием малолетучего дихлорида железа. Хлорид алюминия, реагируя с примесью оксохлорида ниобия



образует малолетучий оксохлорид алюминия [95].

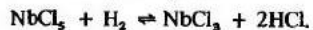
При адсорбционной очистке пентахлорид ниобия пропускают через слой адсорбента (например, уголь БАУ). Примеси удаляются благодаря образованию рядом хлоридов соединений внедрения (клатратов) с углем. Так, при 270°C при использовании угля БАУ с удельной поверхностью 600 м²/г, размером зерен 0,5 – 1 мм, удельной нагрузкой по паровому потоку 1,28 – 0,31 кг/(м² · с) степень очистки составила: от FeCl₃ 230 – 86, от AlCl₃ 29 – 10, от MoCl₅ 35 – 20 при использовании адсорбента до 90 % [96].

Разделение пентафторидов. Величина относительной летучести пентафторидов ниобия и тантала (1, 17) меньше, чем пентахлоридов. Однако температурный диапазон жидкого состояния при нормальном давлении у NbF₅ (155,5°C) и TaF₅ (134,9°C) выше, чем у NbCl₅ (43,4°C) и TaCl₅ (14,9°C). Давление пара при температуре плавления у пентафторидов ниобия и тантала (399 и 931 Па) значительно ниже по сравнению с соответствующими величинами у пентахлоридов (32585 и 37240 Па). Это более удобно в технологии ректификационного разделения, особенно при оформлении конденсационного узла установки. В работе [97] описана лабораторная установка для ректификационного разделения смеси NbF₅ и TaF₅. Показатели разделения пентафторидов сопоставимые с показателями разделения пентахлоридов достигаются при использовании колонн в 2 раза большей высоты и в 2,3 раза большего диаметра.

Разделение селективным восстановлением соединений ниобия

Соединения ниобия в химическом отношении менее прочны, чем аналогичные соединения тантала, что положено в основу ряда методов разделения этих элементов.

Селективное восстановление хлоридов [98]. Пары пентахлоридов ниобия, тантала и водород нагревали при 400 – 500°C. Пентахлорид ниобия восстанавливался до трихлорида:



Константа равновесия реакции при 500°C:

$$K_p = p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{NbCl}_5} = 1,98.$$

При пятикратном (от теоретического) количестве водорода максимальный выход NbCl₃ при 500°C равен 74 %.

В качестве восстановителя пентахлорида ниобия можно использовать алюминий, железо, ниобий и другие металлы. Пентахлорид ниобия восстанавливается до NbCl₃ при 400°C. Пентахлорид тантала в этих условиях с металлическим ниобием не взаимодействует и может быть отогнан из смеси вместе с непрореагировавшим NbCl₅. Эффект разделения ниобия и тантала иллюстрирует табл. 21. Низший хлорид ниобия затем восстанавливали водородом до металла при 645 – 675°C.

Т а б л и ц а 21. Разделение ниобия и тантала в результате селективного восстановления $NbCl_5$ металлическим ниобием [99]

$TaCl_5$, мг	$NbCl_5$, мг*	Nb, мг	$TaCl_5$		Ta	
			$TaCl_5 + NbCl_5$ в исходной смеси	100 %	Ta + Nb в полученном Nb	100 %
66	1492,5	290,5	4,4		0,11	
237,8	1580,4	321	13,08		0,65	
341,6	1676	333	16,09		0,18	

* Исходный $NbCl_5$ содержал 0,06 % Ta.

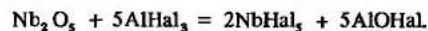
Т а б л и ц а 22. Равновесие в системах $Nb_2O_5 - NaAlCl_4$ и $Ta_2O_5 - NaAlCl_4$

$t, ^\circ C$	$P_{NbOCl_3}, Па$	$t, ^\circ C$	$P_{TaCl_5}, Па$
Система $Nb_2O_5 - NaAlCl_4$		Система $Ta_2O_5 - NaAlCl_4$	
305	1237	610	665
335	2394	640	1330
355	4455	670	1596
375	7049	700	3724
408	8645		

Другой метод заключается в воздействии хлорида аммония на смесь пентахлоридов ниобия и тантала. Хлорид ниобия в итоге восстанавливается водородом, выделяющимся вследствие диссоциации аммиака. Последний образуется в результате диссоциации NH_4Cl .

Методы разделения ниобия и тантала, основанные на избирательном восстановлении соединений ниобия, промышленного применения пока не нашли.

Методы, основанные на реакциях обмена. Галогенидные соединения алюминия (хлориды, бромиды или иодиды) избирательно взаимодействуют с Nb_2O_5 , образуя соответствующий летучий галогенид ниобия:



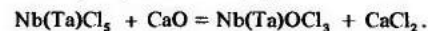
После фракционной сублимации тантал концентрируется в остатке.

Интересно различие во взаимодействии Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с хлоралюминатами щелочных металлов:

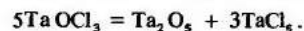


Первая реакция в сопоставимых условиях начинается при температурах на 300° ниже, чем вторая. В табл. 22 приведено давление пара $NbOCl_3$ и $TaCl_5$, соответствующее равновесию при различной температуре.

Пентахлориды ниобия и тантала можно разделить, используя их различное отношение к CaO. В результате взаимодействия с CaO получаются соответствующие оксохлориды



$TaOCl_3$ неустойчив и разлагается с образованием нелетучего оксида:



$NbOCl_3$ более устойчив и с CaO реагирует в незначительной степени. Из исходной смеси $NbCl_5 + TaCl_5$ (1 : 1) извлекают до 75 % летучего ниобийсодержащего продукта с примесью менее 0,02 % тантала [100].

К этой же группе относится способ разделения, основанный на различном отношении пентахлоридов ниобия и тантала к хлоридам щелочных металлов (преимущественно к KCl). $TaCl_5$ при контакте с KCl образует термически более устойчивое гексахлоросоединение $KTaCl_6$, по сравнению с аналогичным соединением ниобия. Так, при испарении смеси пентахлоридов ниобия и тантала при $229^\circ C$ и однократном контакте их паров с хлоридом калия, нагретым до $342^\circ C$ [отношение $Nb(Ta)Cl_5 : KCl$ составляло 2 : 1], содержание тантала в смеси снизилось в три раза [101].

9. Получение соединений тантала и ниобия

Получение оксидов

Оксиды ниобия и тантала Nb_2O_5 и Ta_2O_5 — устойчивые соединения, обладающие амфотерными свойствами. Получаются нагреванием на воздухе металлов, их низших оксидов, карбидов, нитридов или гидратированных оксидов $\mathcal{E}_2O_5 \cdot nH_2O$.

Растворимость Nb_2O_5 в воде $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л при $170^\circ C$.

Ниже приведена растворимость при $20^\circ C$ Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в минеральных кислотах:

Кислота	Концентрация кислоты, г/л	Растворимость Nb_2O_5 , г/л	Концентрация кислоты, г/л	Растворимость Ta_2O_5 , г/л
HCl	451	4,83	292	3,48
H_2SO_4	900	7,60	784	1,80
HF	418	775	302	1282

Гидратированные оксиды $\mathcal{E}_2O_5 \cdot nH_2O$ образуются в химических операциях при разбавлении ниобий (тантал) содержащих растворов или нейтрализации растворов NH_4OH .

Оксид ниобия (V), полученный из гидроксида, представляет собой белый порошок. В зависимости от способа получения и последующей термической обработки его плотность может составлять от 4,3 до 5,2 г/см³. Поскольку диссоциация становится заметной уже при $1150^\circ C$, нагревание оксида при этой температуре приводит к появлению кислородных дефектов решетки, и цвет его становится темно-желтый, как у оксида цинка [102].

По данным авторов работ, Nb_2O_5 имеет три модификации [103 – 106], по данным [107 – 108] — две модификации.

Брауэр [109] сообщает, что аморфная пятиокись начинает кристаллизоваться в низкотемпературной форме (*T*-форма) при 500°C. При более высоких температурах скорость кристаллизации возрастает, и при 830°C происходит превращение в среднетемпературную форму (*M*-форму). При еще более высоких температурах образуется высокотемпературная модификация (*H*-форма). Эти три фазы обнаружили и другие исследователи [103 – 104].

Позднее модификации *T*, *M* и *H* стали обозначать как γ , β и α . При более тщательном изучении системы Nb – O установлено, что, хотя и существуют три модификации, β - и α -фазы, по существу, аналогичны, а поэтому переход следует рассматривать как превращение γ -фазы в α -фазу. Определены температуры фазовых превращений из аморфной в γ -фазу (435°C) и из γ - в α -фазу (830°C). Плотность этих фаз при 25°C равна 4,63; 5,17; 4,65 г/см³ соответственно.

Кроме того, обнаружена также метастабильная ϵ -фаза, которая кристаллизуется из расплавленной Nb₂O₅ без переохлаждения и самопроизвольно и экзотермично превращается в α -модификацию при 830 – 1200°C [110]. Однако в температурном интервале 830 – 1400°C устойчива только α -фаза ($t_{пл} \approx 1500^\circ\text{C}$). Низкотемпературная δ -фаза, о которой упоминалось в работе [107], по-видимому, является кристаллической разновидностью γ -модификации [103]. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации Nb₂O₅ (α -форма) определена Гейтхоузом и Уэдсли [111], авторы применили метод рентгенографической съемки монокристаллов, полученных плавлением Nb₂O₅ и выдержанных при 1000°C. Высокотемпературная форма Nb₂O₅ относится к моноклинной сингонии, пространственная группа *P2*; элементарная ячейка содержит 14 формульных единиц; параметры: $a = 2,116$; $b = 0,3882$; $c = 1,935$ нм, $\beta = 119^\circ 50'$. Двадцать семь атомов ниобия находятся в экстаэдрической координации и один – в тетраэдрической. Такая структура способствует образованию дополнительных фаз. Имеются данные, что помимо стехиометрического оксида в области от NbO_{2,33} до NbO_{2,5} (от Nb₂O_{4,66} до Nb₂O₅) существует ряд близких по составу фаз [102]. Так, Новин и Магнели [112] получили и идентифицировали соединения NbO_{2,46} и NbO_{2,40}.

Описанные выше основные полиморфные фазы стехиометрической Nb₂O₅ – *T*(γ), *M*(β), *H*(α) получены в виде поликристаллических продуктов термической обработки Nb₂O₅ при различных режимах на воздухе или в среде кислорода. Монокристаллы этих модификаций длиной до нескольких миллиметров можно получить также с помощью транспортных реакций в присутствии хлора и пентахлорида ниобия по уравнению [113 – 114]:



В соответствии с габитусом кристаллов эти модификации обозначают буквами *B*, *N* и *P*. Порошки всех этих фаз дают характерные, хорошо определяемые рентгенограммы. Модификации *B* и *P* были получены также Лейвзом и др. [115, 116], которые обозначили их как ξ и η . Структура η -Nb₂O₅ имеет удлиненную тетрагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 0,3896$; $c = 2,543$ нм [117].

Груен [118] описал еще одну модификацию Nb₂O₅, которую он обозначил как *R*-Nb₂O₅. Эта фаза получена несколькими способами и обычно встречается как примесь в других модификациях

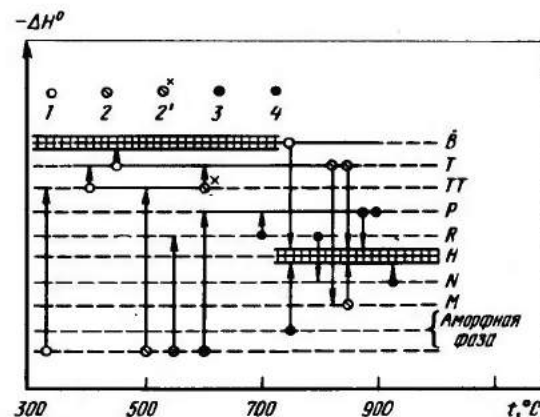


Рис. 32. Превращение модификаций Nb₂O₅ при нагревании на воздухе; сплошные горизонтальные линии – температурные интервалы устойчивости Nb₂O₅; вертикальные стрелки – переходы, регистрируемые ДТА. Исходные образцы:

1 – из NbO окислением на воздухе при 320°C; 2 – из аморфной ниобиевой кислоты, полученной из хлоридного или сульфатного раствора; 2' – то же, но полученной диспергированием *TT*-модификации; 3 – из аморфной ниобиевой кислоты с высоким содержанием HCl; 4 – химической транспортной реакцией

Nb₂O₅. Она стабильна на воздухе при 550 – 650°C, при 700 – 750°C постепенно превращается в *P*-модификацию.

Относительная устойчивость модификаций Nb₂O₅ иллюстрирует рис. 32 [119]. Видно, что в интервале 300 – 730°C наиболее устойчива *B*-модификация, в интервале 730 – 1000°C – *H*-модификация. Остальные известные модификации термодинамически неустойчивы и могут быть переведены в устойчивые *B*- или *H*-модификации нагреванием, перекристаллизацией в гидротермальных условиях [120] или трибохимическим путем.

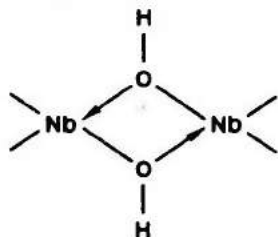
Предполагается, что ряд модификаций Nb₂O₅ не является "истинными" модификациями, а принадлежит семейству фаз с общей формулой Nb_{6n-2}X_{16n-6} ($n = 1, 2, 3$), где *X* – анион (ионы кислорода, гидроксила, хлорид-, фторид-ионы и др.) [120]. Имеются экспериментальные подтверждения, что некоторые одновалентные анионы, например хлорид-ион или гидроксил-ион, входят в кристаллическую решетку *TT*-модификации, замещая ион кислорода [121]. При нагревании на воздухе выше 600°C *TT*-модификация высвобождает OH⁻ или Cl⁻-ион и переходит в *T*-модификацию.

Кристаллическая модификация фаз, находящихся в контакте с исходными для получения Nb₂O₅ веществами, определяет модификацию получаемой Nb₂O₅. Так, при термическом разложении Nb₃O₇Cl

модификация получаемой Nb_2O_5 определялась модификацией добавленной зародышевой фазы, которой служил оксид ниобия (V) [122].

Получение $Nb(Ta)_2O_5$ из хлоропроизводных ниобия (тантала). Предложены следующие способы: 1) гидролиз в водных растворах (жидкофазный способ); 2) гидролиз водяным паром (парофазный способ); 3) взаимодействие с кислородом или с кислородсодержащим газом. Первые два способа нашли промышленное применение.

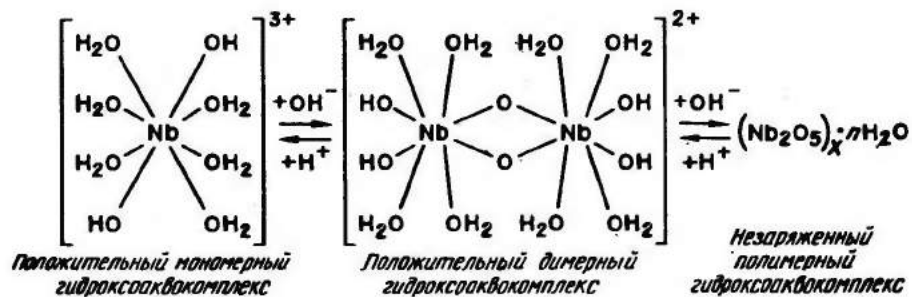
Гидролиз в водных растворах. Гидролиз конденсата твердых хлоропроизводных ниобия, тантала, алюминия, железа и др., полученных при переработке лопаритовых концентратов, рекомендован при $T : Ж = 1 : 13$ и температуре $100^\circ C$. Для уменьшения количества адсорбированного железа осадок промывали 2 %-ной HCl с добавкой NH_4Cl [28]. Большая склонность к гидролизу обусловлена сильным сродством ниобия (тантала) к кислороду. В разбавленных водных растворах существуют аква- и гидроксокомплексы. По мере углубления процесса гидролиза повышается степень полимеризации соединений за счет вытеснения слабо связанных молекул воды сильно связанными OH -лигандами с образованием оловых мостиков:



полимеризация идет до тех пор, пока не образуются нерастворимые частицы [123 – 125].

Состояние ниобия в солянокислых растворах выражается в общем виде формулой $(Nb[OH]_x Cl_y [OH]_z)^{5-(x+y)}$.

Равновесия в водном солянокислом растворе:



Наличие той или иной формы в растворе зависит от концентрации ниобия (тантала), хлорид-ионов, ионов водорода, температуры, длительности выдержки растворов и др. [126 – 128]. Степень и скорость гидролиза возрастают с повышением температуры, а повышение концентрации ниобия (тантала), ионов водорода подавляет гидролиз. Так, растворимость гидроксида ниобия в концентрированных растворах объясняется образованием комплексного иона $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$ [127].

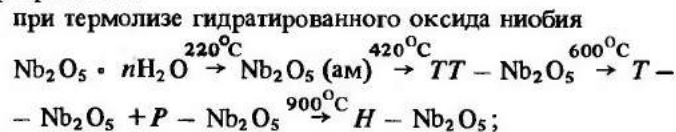
В результате гидролиза хлоропроизводных ниобия (тантала) в конечном счете образуется гидроксид, при последующей прокатке которого получают оксид ниобия (тантала) Э_2O_5 . До сих пор нет единого мнения о составе и свойствах гидроксидов, хотя можно считать общепринятым представление о гидроксидах металлов как о полимерных образованиях, в которых ионы металлов связаны диоловыми мостиками [129]. Образование оловых соединений (оляция) часто сопровождается оксольацией (превращением оловых групп в мостиковые оксогруппы), замещением анионами или одновременно обоими процессами. Превращение диоловых мостиков в оксомостики, сопровождающееся отщеплением молекул воды, начинается на стадии осаждения гидрогеля, идет при его старении в растворе, сушке и усиливается при нагревании. Состав гидроксидов поэтому непостоянен [130].

В работе [131] приведены данные об обезвоживании гидроксида ниобия при нагревании. Обезвоживание заканчивается при $400^\circ C$. При нагревании пентаоксида ниобия найдены три монотропных эффекта, соответствующие температурам 233° (эндотермический – указывает на максимум потери воды из гидрата), $470^\circ C$ (экзотермический – характеризует начало перехода аморфного в кристаллическое состояние), $600^\circ C$ (экзотермический – соответствует появлению M -формы Nb_2O_5). Отмечается совместное существование двух форм Nb_2O_5 (M и T) при температуре выше $700^\circ C$.

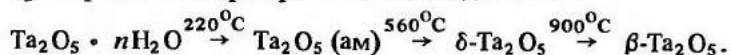
Недостатки жидкофазного способа гидролиза: а) трудность фильтрации и высокая сорбционная способность получающихся осадков гидроксидов, ведущая к загрязнению продукта; б) необходимость громоздкой аппаратуры для гидролиза, фильтрации, сушки и прокатки.

Низкотемпературный паровой гидролиз (реакции в системе твердое – пар). Особенность процесса гидролиза твердого пентахлорида (или оксохлорида) ниобия водяным паром – уплотнение слоя продукта гидролиза во времени и с увеличением температуры, что объясняется протеканием процесса полимеризации в структуре первичных частиц [312]. В интервале $50 - 130^\circ C$ процесс лимитирует внутренняя диффузия. Температурная зависимость скорости реакции имеет минимум при $130^\circ C$. Выше этой тем-

пературы скорость гидролиза возрастает, что обусловлено частичным протеканием реакции в газовой фазе. В интервале 130 – 180°C реакция протекает в кинетическом режиме. Установлено, что в процессе парофазного гидролиза образуется гидратированный оксид ниобия (тантала); содержащие ОН-групп в осадках менее 0,4 мол/моль Nb_2O_5 [133, 134]. Последовательность химических и структурных превращений:



при термоллизе гидратированного оксида тантала:



Содержание хлорид-ионов в продукте, прокаленном при 900°C, не превышает 0,1 % (по массе).

Преимущества способа низкотемпературного парового гидролиза по сравнению с гидролизом в водных растворах: а) упрощение технологической схемы, поскольку исключены операции фильтрования, сушки, размола продукта; б) образующаяся при гидролизе соляная кислота более концентрирована и может быть утилизирована; в) применение пара вместо воды ведет к получению более чистого продукта; г) получается более дисперсный оксид; д) достигается уменьшение производственных площадей.

Чистота получаемых оксидов ниобия и тантала определяется чистотой гидролизующихся хлоридов.

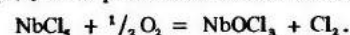
Высокотемпературный паровой гидролиз (реакция в системе пар – пар). При взаимодействии парообразных хлоридов ниобия и тантала с парами воды при 300 – 1100°C получаются ультрадисперсные частицы оксидов [135, 136]. При реализации способа обеспечиваются условия, при которых скорость образования центров кристаллизации превышает скорость их роста. Это достигается саморегулированием процесса, так как скорость роста частиц уменьшается вследствие истощения атмосферы реагентом в результате одновременного образования большого числа зародышей. Продукт гидролиза (700°C), уловленный при температуре в приемнике 500°C, содержал 0,05 % (по массе) хлора, имел размер частиц 0,9 – 1,4 мкм, насыпную массу 0,5 – 0,7 г/см³.

Высокотемпературный гидролиз можно осуществить в факеле или кипящем слое. Достоинства способа: высокая скорость процесса; получение ультрадисперсного порошка, что определяется спросом ряда потребителей; на стадии испарения хлоридов достигается их очистка от ряда примесей. Недостаток высокотемпературного гид-

ролиза – трудность аппаратного оформления системы пылеулавливания. Агрессивная среда хлористого водорода при высокой температуре приводит к износу аппаратуры. Значительный пылеунос снижает выход продукта.

Взаимодействие с кислородсодержащим газом (способ "сжигания"). При реализации способа возможна регенерация хлора, осуществление замкнутого по хлору цикла переработки сырья.

По данным Д.В.Дробота и др. [137], при взаимодействии $NbCl_5$ с кислородом в интервале температур 300 – 450°C единственным конденсированным продуктом реакции является $NbOCl_3$:



Константа равновесия реакции и ее температурная зависимость описывается уравнениями:

$$K_p = P_{NbOCl_3} \cdot P_{Cl_2} / P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{NbCl_5},$$

$$\lg K_p = -9160 / T + 14,3.$$

При температуре выше 450°C образуются $NbOCl_3$, Nb_2O_5 и Cl_2 , соотношение между которыми определяется температурой. Выше 950°C степень превращения $NbOCl_3$ приближается к 100 %, твердая фаза состоит из Nb_2O_5 , а в отходящих газах содержится до 40 % хлора.

Для достижения высокой температуры горения хлорида к кислороду добавляют горючие газы (углеводороды, водород). В других случаях кислород нагревают низкотемпературной плазмой [138]. Авторы этой работы оксиды тугоплавких металлов, в частности Nb_2O_5 , получали на установке с плазменной струей, возбуждавшейся высокочастотным генератором мощностью 40 кДж/с, и состоявшей из разрядной камеры, прямоточного реактора, узла подачи хлоридов с регулируемым расходом, пылевой камеры и системы приема продуктов реакции. Оптимальная температура нагрева кислорода 2000 – 6000 К. Средний размер частиц Nb_2O_5 составлял в разных партиях 0,45 – 0,78 мкм.

Достоинства плазмохимического метода: возможность получения ультрадисперсных порошков оксидов, интенсивное протекание процесса. Недостатки

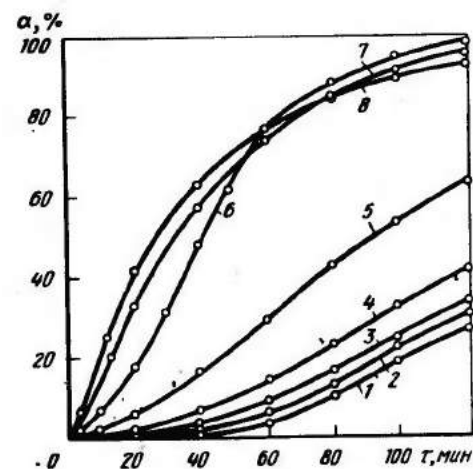


Рис. 33. Зависимость степени взаимодействия $\alpha NbCl_5$ с NO_2 от продолжительности τ при температурах, °C: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100; 5 – 125; 6 – 150; 7 – 175; 8 – 200

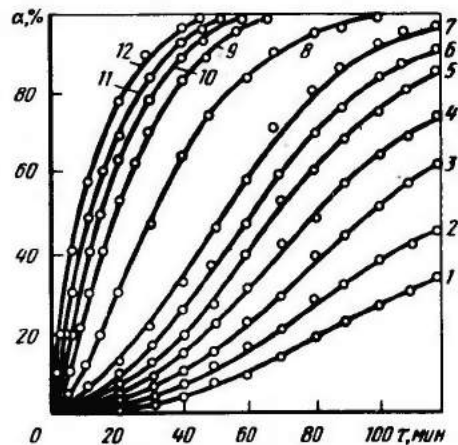
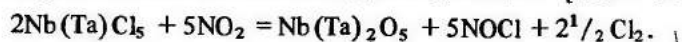


Рис. 34. Зависимость степени взаимодействия α TaCl_5 с NO_2 от продолжительности τ при температурах, $^{\circ}\text{C}$: 1 - 25; 2 - 50; 3 - 75; 4 - 100; 5 - 125; 6 - 150; 7 - 175; 8 - 190; 9 - 200

метода: значительный пылеунос частиц оксидов; износ аппаратуры, вызванный агрессивностью среды при высокой температуре.

Ультрадисперсные порошки оксидов при сравнительно низких температурах 175 - 500 $^{\circ}\text{C}$ можно получить взаимодействием пентахлоридов ниобия и тантала с диоксидом азота [139 - 140]:



Как видно из рис. 33 и 34, кинетические кривые взаимодействия NbCl_5 и TaCl_5 с NO_2 в интервале температур 25 - 200 $^{\circ}\text{C}$ имеют S-образную форму. Замедление процесса при высоких степенях превращения объясняется ростом оболочек новой фазы. В случае взаимодействия NbCl_5 с NO_2 при 175 - 200 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 34, кривые 7, 8) понижение степени взаимодействия с ростом температуры связано с летучестью пентахлорида ниобия при этих температурах с частичным протеканием процесса в газовой фазе. При этом происходит образование устойчивого менее летучего оксохлорида NbOCl_3 . В случае взаимодействия TaCl_5 с NO_2 образование оксохлоридов не наблюдали. Зависимость $\lg j = f(1/T)$ представлена двумя линейными участками с изломами при 170 $^{\circ}\text{C}$ для TaCl_5 и при 130 $^{\circ}\text{C}$ для NbCl_5 (рис. 35). Значения кажущейся энергии активации при $\alpha = 4\%$ в области низких температур составили для NbCl_5 и TaCl_5 6630 и 8890 Дж/моль, в области высоких температур ~ 51350 и 99840 Дж/моль соответственно.

При температуре ниже 130 $^{\circ}\text{C}$ для NbCl_5 и 170 $^{\circ}\text{C}$ для TaCl_5 скорости реагирования пентахлоридов j (мг/м) с NO_2 контролируются внутренней диффузией. В области 130 - 200 $^{\circ}\text{C}$ для NbCl_5 и 170 - 200 $^{\circ}\text{C}$ для TaCl_5 процесс протекает в области, переходной от внутривещной к кинетической:

$$j_{\text{NbCl}_5} = 3,13 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{51350}{RT}} C_{\text{NO}_2}^{1,42};$$

$$j_{\text{TaCl}_5} = 8,15 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{99840}{RT}} C_{\text{NO}_2}^{1,3},$$

где R - газовая постоянная, Дж/(моль \cdot К); C_{NO_2} - концентрация NO_2 , % (объемн.). Продукты взаимодействия, полученные в указанных выше температурных интервалах, рентгеноаморфны, имеют окраску от слегка желтоватой до белой. При прокатке продукты могут быть переведены в кристаллические необходимой модификации. Размер частиц оксидов - около 0,5 мкм. Аморфные оксиды химически активны и пригодны для синтеза ниобатов и танталатов.

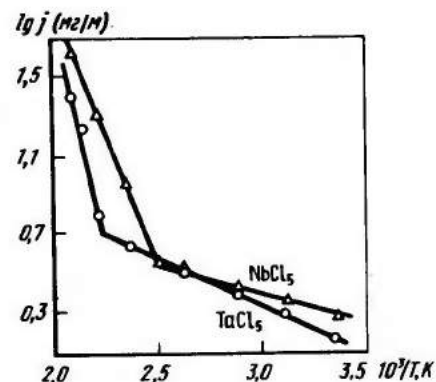
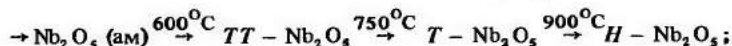
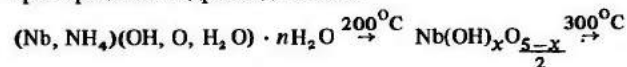


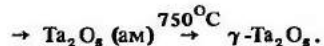
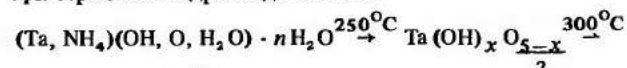
Рис. 35. Зависимость $\lg j = f(1/T)$

Другие способы получения оксидов из хлоридов. При взаимодействии пентахлоридов ниобия (тантала) с растворами аммиака концентрацией более 1 моль/л получается маловодный гидроксид [141]. Большая скорость образования гидроксида из пентахлорида объясняется присоединением OH-групп к атому металла. Твердофазный процесс разрушения молекулярной структуры $\text{Nb}(\text{Ta})\text{Cl}_5$ сопровождается процессами неупорядоченного образования оловых мостиков по различным направлениям, что приводит к аморфной природе гидроксида. Последовательность химических и структурных превращений:

при термолитизе гидроксида ниобия



при термолитизе гидроксида тантала:



Достоинства способа: возможность получения легкофильтрующихся осадков гидроксида ниобия. Недостатки: трудность управления процессом гидролиза; потребность в реактивном растворе аммиака; необходимость утилизации образующегося хлорида аммония.

Получение ниобатов и танталатов

Среди ниобатов и танталатов различного состава важное значение имеют некоторые метаниобаты и метатанталаты (щелочных металлов, свинца, кадмия и др.), используемые в качестве сегнетоэлектриков.

Сегнетоэлектрики относятся к группе пьезоэлектриков, обладающих самопроизвольной поляризацией (дипольным моментом), даже в отсутствие внешнего электрического поля [143 – 146]. Они обнаруживают зависимость между величиной поляризации и напряжением поля и обладают точкой Кюри, выше которой кристаллы перестают быть сегнетоэлектриками. Вследствие этого сходства сегнетоэлектрики имеют второе название – ферроэлектрики. На рис. 36 изображена петля гистерезиса. Сегнетоэлектрики характеризуются величинами поляризации насыщения P_S , остаточной поляризации P_R (сохраняющейся, когда напряжение поля E после насыщения доводится до нуля) и коэрцитивной силы E_C , равной напряжению обратного направления, которое нужно приложить, чтобы свести поляризацию P к нулю (рис. 36). Другими характеристиками являются сегнетоэлектрическая точка Кюри T_C и диэлектрическая проницаемость ϵ_r . Последняя у сегнетоэлектриков велика (сотни и тысячи единиц). Спонтанная поляризация кристалла сегнетоэлектрика наблюдается в некотором температурном интервале, ограниченном точками фазовых переходов. Некоторые ионные кристаллы обладают разновидностью спонтанной поляризации, именуемой антисегнетоэлектрической. Вследствие различного направления векторов поляризации соседних цепочек ионов суммарная поляризация оказывается равной нулю. Такие вещества характеризуются антисегнетоэлектрическими температурами Кюри, выше которых этот эффект исчезает. Под действием электрического поля некоторые антисегнетоэлектрики могут превращаться в сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики имеют структуры типа перовскита, ильменита, пироклора, однако с пониженной симметрией, связанной с некоторым смещением ионов. Для них характерно октаэдрическое окружение ионами кислорода меньших по размеру центральных катионов (титана, ниобия, тантала и др.). Достаточно незначительного смещения центрального катиона и ионов кислорода (например, на 0,01 нм) в элементарных ячейках кристалла для возникновения суммарной поляризации.

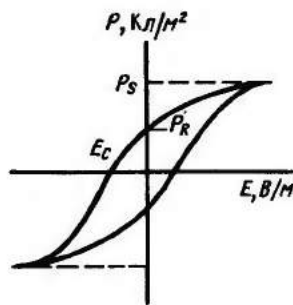


Рис. 36. Схематическое изображение сегнетоэлектрической петли гистерезиса

Все сегнетоэлектрики одновременно обладают пьезоэлектрическими свойствами. Их широко используют в гидро- и электроакустике, измерительной технике и автоматике, вычислительной технике, модуляции излучения и управления добротностью оптических квантовых генераторов (лазеров) и др. областях. В настоящее время создано специальное производство сегнетокерамики. Помимо керамических изделий (получаемых прессованием и спеканием порошков), применяют также монокристаллы сегнетоэлектриков.

Т а б л и ц а 23. Состав и свойства некоторых ниобатов- и танталатов-сегнетоэлектриков (в скобках — температура определения P_S , °C)

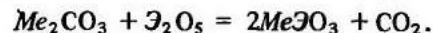
Наименование	Химическая формула	T_C , °C	Поляризация $P_S \cdot 10^{-6}$, К/см ²	Примечание
Метаниобат калия	KNbO ₃	435	30,0 (250)	Сегнетоэлектрик, тип перовскита
Метатанталат калия	KTaO ₃	-260	(?)	То же
Метаниобат натрия	NaNbO ₃	-200	12,0 (-200)	Антисегнетоэлектрик, тип перовскита
Пирониобат кадмия	Cd ₂ Nb ₂ O ₇	-88	6 (-185)	Сегнетоэлектрик, тип пироклора
Метаниобат свинца	PbNb ₂ O ₆	570	(?)	Сегнетоэлектрик, тип перовскита
Метатанталат свинца	PbTa ₂ O ₆	260	10,0 (25)	То же
Метаниобат лития	LiNbO ₃	1210	14 (350)	Сегнетоэлектрик, тип ильменита
Метатанталат лития	LiTaO ₃	665	23,0 (450)	То же

В табл. 23 приведены состав и некоторые характеристики ниобатов и танталатов, являющихся сегнетоэлектриками или антисегнетоэлектриками [144].

Сегнетоэлектрические свойства найдены также у ряда других простых и сложных ниобатов и танталатов [144]: Sr₂Ta₂O₇, PbBi₂Nb₂O₉, Pb₂(Fe, Nb)O₆, Pb₃(MgNb₂)O₉, Pb₃ZnNb₂O₉ и др.

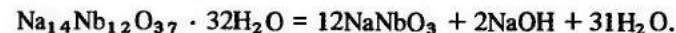
Метаниобаты и метатанталаты щелочных металлов

Основной метод синтеза метаниобатов и метатанталатов лития, натрия и калия состоит в нагревании смеси соответствующего карбоната щелочного металла с оксидами ниобия и тантала:



Кроме того, ниобаты и танталаты натрия и калия могут быть получены другими методами:

а) термическим разложением гидратированных поли-солей, например, соли Na₁₄Nb₁₂O₃₇ · 32H₂O при постепенном подъеме температуры до 500 – 600°C:



После отмывки щелочи остается мелорастворимый в воде метаниобат [147]. Подобным образом могут быть получены NaTaO₃, KNbO₃ и KTaO₃ из гидратированных поли-солей;

б) взаимодействием Nb_2O_5 или Ta_2O_5 с растворами $NaOH$ или KOH при температурах $150 - 200^\circ C$;

в) термической обработкой при $960 - 1000^\circ C$ металлоорганических соединений – смеси продукта взаимодействия пентахлоридов тантала (ниобия) и ацетата щелочного металла [148].

Метаниобаты щелочных металлов малорастворимы в воде; значения растворимости при $25^\circ C$ следующие, моль/л:

$LiNbO_3$ $2,8 \cdot 10^{-4}$; $LiTaO_3$ $1,05 \cdot 10^{-4}$; $NaNbO_3$ $5,9 \cdot 10^{-4}$;

$NaTaO_3$ $5,46 \cdot 10^{-5}$; $KNbO_3$ $8,07 \cdot 10^{-4}$; $KTaO_3$ $4,87 \cdot 10^{-5}$.

Рассматриваемые соединения практически устойчивы против действия разбавленных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Они разлагаются кипящей концентрированной H_2SO_4 и растворяются в плавиковой кислоте.

Метаниобаты метатанталат лития. Соли синтезируют нагреванием смесей карбоната лития с оксидами ниобия и тантала при $1050 - 1100^\circ C$ ($LiNbO_3$) и $1150 - 1200^\circ C$ ($LiTaO_3$) на воздухе в течение $1 - 2$ ч. Метаниобат лития плавится при $1253^\circ C$. Конгруэнтному плавлению соответствует отношение $Li_2O/Nb_2O_5 = 0,946$, что обусловлено значительной областью гомогенности, присутствующей ниобату (см. рис. 37). Плотность $LiNbO_3$ $4,61$ г/см³. Температура плавления $LiTaO_3$ $1656^\circ C$, плотность $7,454$ г/см³.

Структура $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ родственна структуре ильменита $FeTiO_3$, но не идентична ей. Обе структуры построены на основе плотнейшей гексагональной упаковки кислородных ионов, но различаются последовательностью заселенных и незаселенных октаэдров. При отнесении структуры к гексагональной сингонии параметры ячейки $LiNbO_3$ $a = 0,5147$, $c = 1,3856$ нм, $LiTaO_3$ $a = 0,5143$, $c = 1,3756$ нм. Число формульных единиц в ячейке 6. Однако приводится и ромбодрическая интерпретация структуры $KNbO_3$, для которой $a = 0,547$ нм, $\alpha = 53^\circ 43'$. В этом случае число формульных единиц в ячейке 2 [146].

Для ряда применений используют монокристаллы $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$. Их выращивают вытягиванием из расплава по методу Чохральского. Процедура получения описана в работе [145].

Метаниобаты метатанталат натрия. $NaNbO_3$ и $NaTaO_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 1422 и $1760^\circ C$ соответственно. Наиболее детально изучена структура $NaNbO_3$. Установлено по крайней мере 5 полиморфных фаз $NaNbO_3$, причем устойчивая при обычной температуре – ромбодрическая (искаженная структура перовскита) обладает антисегнетоэлектрическими свойствами (табл. 24). Пространственная группа этой фазы $R222_1$. В элементарной ячейке восемь формульных единиц. Параметры ячейки: $a = 0,5568$; $b = 0,5505$; $c = 1,5518$ нм, плотность $4,423$ г/см³.

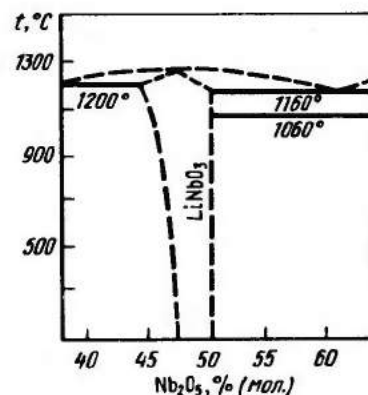


Рис. 37. Диаграмма плавкости системы $Li_2O - Nb_2O_5$ вблизи стехиометрического состава [145]

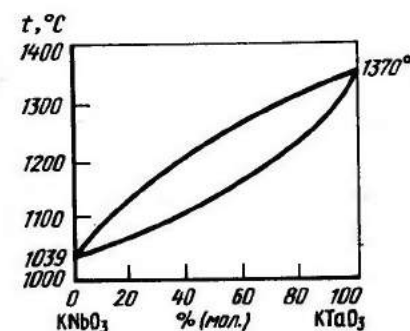


Рис. 38. Диаграмма плавкости системы $KNbO_3 - KTaO_3$

Как антисегнетоэлектрик δ -фаза $NaNbO_3$ неполярна. Однако, приложив сильное электрическое поле, можно индуцировать сегнетоэлектрическое состояние. При температуре перехода $354^\circ C$ наблюдается максимум значения диэлектрической постоянной, равный ~ 1800 . Метатанталат натрия при обычной температуре имеет ромбодрическую симметрию, однако его структура несколько отличается от $NaNbO_3$. Пространственная группа $R3m$. Параметры ячейки $a = 0,55130$, $b = 0,5494$, $c = 2 \cdot 0,3874$ нм, $\rho_{расч} = 7,127$ г/см³. $NaTaO_3$ – сегнетоэлектрик. Точка Кюри лежит вблизи $480^\circ C$. Исследованы свойства твердых растворов системы $NaNbO_3 - NaTaO_3$. С увеличением содержания тантала наблюдающийся у $NaNbO_3$ пик диэлектрической

Т а б л и ц а 24. Фазовые переходы в $NaNbO_3$ при понижении температуры [144]

Параметр	Фазовые переходы				
	α	β	γ	δ	ϵ
Температура перехода, $^\circ C$		640	562	354	-200
Симметрия.....	Кубическая	Тетрагональная	Псевдотетрагональная	Ромбическая	Моноклинная
Фаза.....	Неполярная	Неполярная	Неполярная	Антисегнетоэлектрическая	Сегнетоэлектрическая

проницаемости при 354°C смещается в область более низких температур.

Метаниобаты и метатанталаты калия. Как видно из приведенных на рис. 16 и 17 систем $K_2O - Nb_2O_5$ и $K_2O - Ta_2O_5$, соединения $KNbO_3$ и $KTaO_3$ плавятся с разложением при 1039 и 1370°C соответственно. Метаниобат калия имеет структуру типа перовскита, параметр ячейки $a = 0,40033$ нм. По структуре он аналогичен известному сегнетоэлектрику $BaTiO_3$ и претерпевает три аналогичных фазовых перехода при -10, 225 и 435°C (точка Кюри). Ниже -10°C — ромбодрическая сингония, в интервале от -10 до 225°C — ромбическая, в интервале 225 — 435°C — тетрагональная (несколько искаженная структура перовскита). $KNbO_3$ обладает сегнетоэлектрическими свойствами. При температуре выше 435°C — сингония кубическая. В точке Кюри диэлектрическая проницаемость ниобата калия достигает ~4200.

В отличие от $KNbO_3$, метатанталат калия при комнатной температуре имеет кубическую симметрию, идентичную структуре фазы $KNbO_3$ при температуре выше 435°C. Точка Кюри $KTaO_3$ -260°C — одна из самых низких среди сегнетоэлектриков. Данные о симметрии полярной фазы (ниже -260°C) отсутствуют.

Представляют интерес твердые растворы в системе $KNbO_3 - KTaO_3$ (рис. 38). С увеличением концентрации тантала в твердом растворе точка Кюри линейно убывает от 435°C для чистого $KNbO_3$ до ~50°C при содержании 55 % (мол.) $KTaO_3$ в смеси. При этом сегнетоэлектрический переход, который в чистом $KNbO_3$ представляет фазовый переход первого рода, становится переходом второго рода. Твердый раствор состава $KNb_{0,35}Ta_{0,65}O_3$ обладает при комнатной температуре высоким квадратичным электрооптическим эффектом [149].

К простым и сложным ниобатам и танталатам II и III групп относится значительное число изученных веществ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Среди них: пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ (точка Кюри -88°C), структура типа пирохлора; пиротанталат стронция $Sr_2Ta_2O_7$ (точка Кюри -80°C); метаниобат свинца $PbNb_2O_6$ (точка Кюри 570°C, одна из наиболее высоких среди сегнетоэлектриков); структура сегнетоэлектрической фазы ромбическая; параметры ячейки: $a = 1,751$; $b = 1,781$; $c = 2 \cdot 0,386$ нм; метатанталат свинца $PbTa_2O_6$ (точка Кюри 260°C), структура ромбическая; параметры ячейки $a = 1,768$; $b = 1,772$; $c = 2 \cdot 0,3877$ нм. Сегнетоэлектрическими свойствами обладают также $BaNb_2O_6$, $MnTa_2O_6$, $AlNb_3O_9$. Многочисленную группу сегнетоэлектриков представляют сложные оксиды. К ним относятся ниобат свинца-висмута $PbBi_2Nb_2O_9$ [150] и ряд сегнетоэлектриков, подобных ему, где вместо свинца элементы барий, стронций, кальций, цинкониобат свинца $Pb_3ZnNb_2O_9$, ниобаты бария-натрия $Ba_2NaNb_5O_{15}$ и др. [151]. Боль-

шей частью методы синтеза рассматриваемых соединений основаны на твердофазном взаимодействии карбонатов или оксидов соответствующих элементов (свинца, кадмия, цинка, бария и др.) с Nb_2O_5 или Ta_2O_5 [1].

Получение простых и комплексных галогенидов

Наибольший интерес представляют хлористые и фтористые соединения. Высшие галогениды ($NbCl_5$, $TaCl_5$, NbF_5 , TaF_5) служат исходными соединениями для получения металлов, их оксидов или других соединений. Предложены и исследуются процессы извлечения ниобия и тантала из рудного сырья или продуктов металлургического производства в составе летучих галогенидов, образующихся при действии галогена или галогенсодержащих соединений (HCl , CCl_4 , $AlCl_3$, HF и др.) на обрабатываемый материал. Известны следующие галогениды (табл. 25, 26) и оксогалогениды ниобия и тантала.

Пентахлориды ниобия и тантала. Пентахлориды ниобия и тантала $NbCl_5$, $TaCl_5$ получают при действии на металлы газообразным хлором (при 300 — 350°C), хлористым водородом (при 400 — 420°C). При пропускании хлора через смесь оксида (V) и угля образуется

Т а б л и ц а 25. Галогениды ниобия и тантала [1, 2, 152, 153]

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
V	NbF_5 , TaF_5	$NbCl_5$, $TaCl_5$	$NbBr_5$, $TaBr_5$	NbI_5 , TaI_5
IV	NbF_4	$NbCl_4$, $TaCl_4$	$NbBr_4$, $TaBr_4$	NbI_4 , TaI_4
III	NbF_3 , TaF_3	$NbCl_3$, $TaCl_3$	$NbBr_3$, $TaBr_3$	NbI_3
Менее III	$NbF_{2,5}$	$NbCl_{2,67}$, $TaCl_{2,5}$, $NbCl_{2,53}$	$NbBr_{2,67}$, $TaBr_{2,5}$, $TaBr_{2,53}$	$NbI_{2,67}$, $TaI_{2,53}$, $NbI_{1,83}$

Т а б л и ц а 26. Оксогалогениды ниобия и тантала [2, 152]

Степень окисления	Оксофториды	Оксохлориды	Оксобромиды	Оксоиодиды
V	NbO_2F , Nb_2O_7F , $TaOF_3$, TaO_2F	$NbOCl_3$, NbO_2Cl , Nb_2O_7Cl , $Nb_5O_{11}Cl_3$, $TaOCl_3$, TaO_2Cl , Ta_3O_7Cl	$NbOBr_3$, $TaOBr_3$, NbO_2Br , TaO_2Br	$NbOI_3$, $TaOI_3$, NbO_2I , TaO_2I
IV	—	$NbOCl_2$, $TaOCl_2$	$NbOBr_2$, $TaOBr_2$	$NbOI_2$, $TaOI_2$

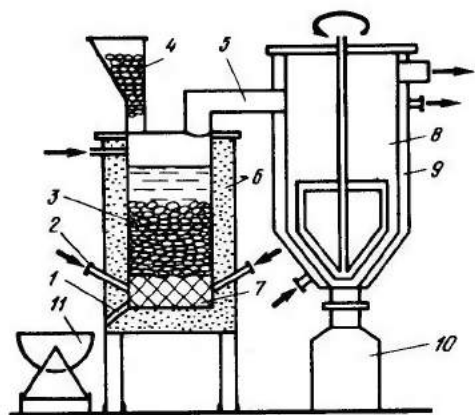


Рис. 39. Принципиальная схема аппарата для хлорирования феррониобия в солевом расплаве: 1 — лоток для слива расплава; 2 — хлорные фурмы; 3 — слой кусков феррониобия; 4 — бункер питания хлоратора; 5 — газоход; 6 — хлоратор, футерованный шамотным кирпичом; 7 — постель из кусков графита; 8 — конденсатор; 9 — воздушная рубашка; 10 — сборник хлорида; 11 — сборник расплава

1; Mo 3; Mn 0,1; Na 1; N 0,2; P 40; Pb 1; S 1; Si 2; Sn 1; PЗЭ 2; Ta (в Nb) 10; Nb (в Ta) 10; Ti 3; V 2; W 3; Zr 3; O 100.

Описан вариант очистки пентахлорида ниобия от $FeCl_3$, по которому процессу дистилляции предшествует восстановление хлорида железа (III) железным порошком.

Реакция $2FeCl_3(к) + Fe(к) = 3FeCl_2(к)$, $\Delta G_{600K}^0 = -2,52 \times 10^5$ Дж/моль осуществляется предпочтительнее, чем реакция $2NbCl_5(ж) + Fe(к) = 2NbCl_4(к) + FeCl_2(к)$, $\Delta G_{600K}^0 = -1,12 \times 10^5$ Дж/моль. Эффект очистки определяется большим различием давления пара $NbCl_5$ и $FeCl_2$.

Твердый пентахлорид ниобия (табл. 27) лимонно-желтого цвета, пентахлорид тантала — белого. Ниже приведена плотность $NbCl_5$ и $TaCl_5$ в различных агрегатных состояниях.

	Кристаллы	Жидкость при $t_{кип}$	Газ при $t_{кип}$
ρ , г/см ³ :			
$NbCl_5$	2,75	1,95	$5,64 \cdot 10^{-3}$
$TaCl_5$	3,68	2,61	$7,2 \cdot 10^{-3}$

$NbCl_5$ обнаруживает при 183°C полиморфное превращение. Кристаллы $NbCl_5$ и $TaCl_5$ относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/m$, параметры элементарной ячейки $NbCl_5$: $a = 1,824$; $b = 1,778$; $c = 0,5850$ нм; $\beta = 90,5^\circ$; $TaCl_5$: $a = 1,817$; $b = 1,768$; $c = 0,5746$ нм; $\beta = 89,7^\circ$ [160]. Структура характеризуется димерами \mathcal{E}_2Cl_{10} : атомы хлора образуют два октаэдра, имеющие общее ребро, атомы ниобия (тантала) расположены в центре октаэдра и связаны двумя мостиками из атомов хлора. Пентахлориды ниобия и тантала изоструктурны [161].

Расплав $NbCl_5$ — оранжево-красная жидкость, $TaCl_5$ — бесцветен.

Вязкость жидких пентахлоридов при $t_{кип}$: $NbCl_5$ 0,54 и $TaCl_5$ 0,75 сП, парообразных (при $t_{кип}$) соответственно 0,016 и 0,017. Поверхностное натяжение $NbCl_5$ $2,4 \cdot 10^{-4}$ Н/см и $TaCl_5$ $2,1 \cdot 10^{-4}$ Н/см [162]. Расплавы малозлектропроводны, электропроводность $TaCl_5$ $0,3 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹ · см⁻¹.

В парах пентахлориды мономерны; молекулы представляют собой тригональные бипирамиды. Атом металла в них окружен пятью атомами хлора. Расстояние Nb — Cl равно 0,229 нм, Ta — Cl 0,230 нм.

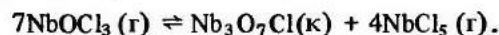
Пентахлориды при соприкосновении с влажным воздухом или водой легко гидролизуются. Растворяются в концентрированных соляной и серной кислотах, при разбавлении из растворов выпадают гидратированные оксиды $\mathcal{E}_2O_5 \cdot nH_2O$. Абсолютный этиловый и метиловый спирты, S_2Cl_2 , CCl_4 , хлороформ, эфир, CS_2 также растворяют пентахлориды. С хлоридами щелочных металлов образуют комплексные соли типа $MeNb(Ta)Cl_6$. Термическая устойчивость солей повышается от Na к Cs, что объясняется ослаблением поля внешнесферного катиона в связи с увеличением ионного радиуса и, следовательно, увеличением связи между катионом-комплексобразователем и анионом Cl^- .

Оксохлориды ниобия и тантала. Практически наиболее важны $NbOCl_3$ и $TaOCl_3$. Оксохлорид ниобия $NbOCl_3$ получается: 1) при действии газообразного хлора или четыреххлористого углерода на смесь Nb_2O_5 и древесного угля при 500 — 650°C; 2) при действии на Nb_2O_5 газообразного HCl при 400 — 700°C, хлорида алюминия (в запаянной трубке, при 230 — 400°C), пентахлорида ниобия (запаянная трубка, градиент температур 210 — 350°C); 3) воздействием на газообразный пентахлорид ниобия кислорода при 400 — 500°C; 4) термическим разложением при 100°C аддукта пентахлорида ниобия с эфиром $NbCl_5 \cdot (C_2H_5)_2O$ [155].

Форма кристаллов $NbOCl_3$ зависит от способа его получения, чаще это иглы или волокна, образующие пористый конденсат с насыпной массой около 0,1 г/см³. Габитус кристаллов объясняется кристаллической структурой оксохлорида ниобия, представляющей совокупность димеров $(NbOCl_3)_2$, связанных через группы Nb — O — Nb и образующих линейные цепочки вдоль оси с кристалла. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4_2/mnm$; $a = 1,084$; $c = 0,3958$ нм, структурный тип — собственный [163]. Рассчитанная плотность составляет 3,27 г/см³. При нагревании возгон диссоциирует:



и



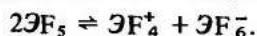
Давление пара $NbOCl_3$, измеренное при введении в систему паров $NbCl_5$ для подавления термической диссоциации (Па), описывается

в токе хлора [167]. TaOCl₃ при нагревании разлагается на TaCl₅ и Ta₂O₅.

Пентафториды ниобия и тантала (см. табл. 27). Пентафториды NbF₅ и TaF₅ образуются при взаимодействии соответствующего металла, карбида или нитрида с безводным фтористым водородом при 250°C, при взаимодействии металла с фтором (при 250°C), NbF₅ — при взаимодействии K₂NbF₇ с AlF₃ при 800°C в запаянной трубке, металлического ниобия и SnF₂ при 375 — 500°C в бомбе [155].

NbF₅, TaF₅ — плотные белые кристаллические вещества, сингония моноклинная. Параметры элементарной ячейки NbF₅ — $a = 0,962$; $b = 1,443$; $c = 0,512$, $\beta = 96,1^\circ$; TaF₅ — $a = 0,964$; $b = 1,445$; $c = 0,512$ нм; $\beta = 96,3^\circ$.

Плотность пентафторидов, г/см³: твердых NbF₅ 3,29; TaF₅ 4,98; жидких при $t_{пл}$ NbF₅ 2,6995; TaF₅ 3,8800; вязкость NbF₅ 91,41. TaF₅ 70,31 сПз. Расплавы пентафторидов электропроводны, что объясняется самоионизацией



Пентафториды ниобия и тантала сильно гигроскопичны, при наличии влаги легко гидролизуются, образуя фтористоводородную HF и пентафтороксониобиевую кислоту H₂NbOF₅ или соответственно пентахлороксотанталовую кислоту H₂TaOF₅. NbF₅ и TaF₅ — сильные Льюисовы кислоты, образуют аддукты с различными нейтральными и анионными лигандами (с эфиром, диалкилсульфидами, фторидами элементов).

Некоторые данные о бромо- и иодопроизводных ниобия и тантала приведены в табл. 28.

Особенности низших галогенидов ниобия и тантала состоят в том, что большинство из них содержат группы ниобия и тантала со связями металл — металл. Эти соединения делят на три группы.

Т а б л и ц а 28. Давление пара (Па) галогенидов ниобия и тантала ($\lg p = AT^{-1} + B$)

Вещество	A	B	Температурный интервал, К	Литературный источник
NbCl ₅ (к)	-4370	13,724	403 — 478	[181]
NbCl ₅ (ж)	-2870	10,582	478 — 523	[181]
NbCl ₄ (к)	-6870	14,512	577 — 651	[182]
NbOCl ₃ (к)	-6150	15,255	543 — 605	[171, 28]
NbF ₅ (к)	-4900	16,609	298 — 352,1	[169]
NbF ₅ (ж)	-2780	10,582	352,1 — 506	[169]
NbBr ₅ (ж)	-4085	11,542	540 — 634	[169]
TaCl ₅ (к)	-4293	13,795	463,6 — 491	[183]
TaCl ₅ (ж)	-3067	11,098	491 — 505,7	[183]

1. Тетрагалогениды ЭХ₄, большинство которых содержит группы металл — металл.

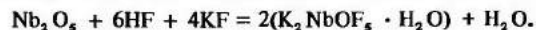
2. Фазы на основе тригалогенидов состава от ЭХ_{2,7} (Э₃X₈) до ЭХ_{3+x} содержащие группы Э₃ и Э₂.

3. Соединения с формальной степенью окисления 1,83 (Э₆X₁₁), 2,33 (Э₆X₁₄) и 2,5 (Э₆X₁₅). Эти соединения содержат группу Э₆.

Низшие галогениды получают из высших путем их восстановления водородом, алюминием, железом, соответственно металлическим ниобием и танталом [2, 184].

Комплексные фториды и оксофториды. Пентафториды ниобия и тантала образуют двойные и комплексные соли с большинством фторидов ионного типа. Соли могут быть получены взаимодействием компонентов в расплавах или водных растворах [185 — 187]. Из систем (Nb, Ta)₂O₅ — HF — MeF — H₂O (где Me — щелочной металл или аммоний) выделен ряд солей. Из слабых кислотных растворов (при концентрации HF ниже 7 %) выделены гептафторотанталат калия K₂TaF₇, пентафтороксониобат калия K₂NbOF₅ · H₂O. Из более концентрированных плавиково-кислых растворов кристаллизуется K₂NbF₇.

Пентафтороксониобат калия в свободном состоянии получают, внося KF в растворенную в разбавленной плавиковой кислоте Nb₂O₅:



Моногидрат теряет воду при температуре выше 100°C. Растворимость в воде 77 г/л при 25°C. K₂NbOF₅ · H₂O кристаллизуется в форме тонких чешуек. Кристаллы — моноклинной сингонии, $a : b : c = 0,992 : 1 : 0,980$; $\beta = 103^\circ 46'$. Атом ниобия октаэдрически координирован с атомом кислорода и пятью атомами фтора, изоморфен титановой соли K₂TiF₆ · H₂O. K₂TaF₇ имеет орторомбическую решетку с параметрами элементарной ячейки $a = 0,585$, $b = 1,267$, $c = 0,580$ нм [155]. Атом тантала в элементарной ячейке расположен в центре деформированной тригональной призмы, образованной шестью атомами фтора, а седьмой атом фтора расположен вне плоскости одной из прямоугольных граней призмы. K₂NbF₇ изоморфен. Известны другие гептафторо- и пентафтороксоосоли.

Из высококонцентрированных растворов плавиковой кислоты выделены гексафторосоли. Так, в системе K₂NbF₇ — HF — H₂O гексафторониобат калия KNbF₆ находится в равновесии с раствором при концентрации HF 40,9 — 59 %. В аналогичной системе KTaF₆ осаждается при концентрации HF не ниже 45,3 %. NaNbF₆ имеет кубическую решетку типа NaSbF₆, $a = 0,828$ нм; KNbF₆ — тетрагональную, $a = 0,518$, $c = 1,005$ нм; NaTaF₆ — кубическую решетку типа NaSbF₆, $a = 0,828$ нм; KTaF₆ — тетрагональную типа KNbF₆, $a = 0,520$, $c = 1,005$ нм [155].

В узких пределах концентрации HF и при больших избытках фторидов металлов получают октафторосоли Me₃Nb(Ta)F₈, например Na₃NbF₈, Na₃TaF₈, Ba₃(TaF₈)₂.

Известны также менее устойчивые, чем K₂NbOF₅ · H₂O, гексафтороксоосоли — K₃NbOF₆, (NH₄)₃NbOF₆, а также соответствующие соли тантала. Ион кислорода многих фтороксоосолей может замещаться на ион O₂²⁻ при обработке растворами этих солей перекисью водорода. Так, получены фторопероксоосоли: K₂NbO₂F₅ · H₂O, Na₃NbO₂F₆ · H₂O, K₃TaO₂F₆ · H₂O и др. [193].

В технологически важных композициях из фторидов и хлоридов ниобия (тантала) и щелочных металлов образуются смешанные галогенидные комплексные соединения, например K₃NbClF₆*.

* Каменская Л.А. Физико-химические исследования взаимодействия комплексных фторидов и оксофторидов ниобия и тантала с фторидами и хлоридами натрия и калия в расплавах: Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1976.

Оксоторониобаты металлов в обычных условиях более устойчивы, чем соответствующие им комплексные фториды или фторониобаты.

Фторониобиевая (фторотанталовая), оксоторониобиевая кислоты образуют комплексы с трибутилфосфатом (ТБФ), кетонами, аминами, например $[H_2O(H_2O)_3 \cdot 3S]N\dot{E}F_7$, где Э – ниобий или тантал, S – ТБФ или кетон (циклогексанон, метилизобутилкетон, ацетофенон).

Комплексные хлориды и оксохлориды. Пентахлориды ниобия и тантала при нагревании (в запаянных ампулах) с хлоридами щелочных металлов реагируют, образуя гексахлорониобаты и гексахлоротанталаты $MeNb(Ta)Cl_6$.

Давление диссоциации соединений в зависимости от температуры описывается уравнениями, приведенными в табл. 29.

Оксохлорониобаты щелочных металлов получены сплавлением хлоридов щелочных металлов и $NbOCl_3$ или в результате добавления хлоридов щелочных металлов к солянокислому раствору пентахлорида ниобия. Некоторые термодинамические данные об этих соединениях приведены в табл. 30. Оксохлорониобаты при нагревании разлагаются на хлорид щелочного металла и $NbOCl_3$.

Пентахлориды ниобия и тантала образуют с оксохлоридом фосфора аддукты состава 1 : 1, в которых связь осуществляется через атом кислорода [191]. Эти соединения плавятся, частично разлагаясь: $NbCl_5 \cdot POCl_3$ при $124,5^\circ C$; $TaCl_5 \cdot POCl_3$ при $132,4^\circ C$. При нагревании диссоциируют, в обоих случаях образуются азеотропные смеси $[NbCl_5] : [POCl_3] = 1,48 : 1$ ($t_{кип} = 263,0^\circ C$) и $[TaCl_5] : [POCl_3] = 1,15 : 1$ ($t_{кип} = 285,7^\circ C$). Кристаллы $NbCl_5 \cdot POCl_3$ гигроскопичны, имеют орторомбическую решетку с параметрами $a = 0,807$, $b = 1,623$, $c = 0,883$ нм.

Т а б л и ц а 29. Термодинамические данные о гексахлорониобатах и гексахлоротанталатах натрия и калия

Соединение	$t_{пл}, K$	$\lg p = A - B/T$ (Па)		Температурный интервал, K	ΔH диссоциации, КДж/моль, [188 – 190]
		A	B		
$NaNbCl_6$	703	14,01	5000	423 – 543	-7,95
$KNbCl_6$	669	10,43	6050	613 – 723	-28,04
$NaTaCl_6$	743	11,36	4030	448 – 623	-16,74
$KTaCl_6$	683	10,57	4820	473 – 613	-41,44

Т а б л и ц а 30. Термодинамические данные об оксохлорониобатах натрия и калия

Соединение	$t_{пл}, K$	$\lg p = A - B/T$ (Па)		Температурный интервал, K	ΔH диссоциации, КДж/моль
		A	B		
K_2NbOCl_5	759	9,20	4352	733 – 973	83,30
$NaNbOCl_4$	703	10,287	5376	588 – 653	–
$KNbOCl_4$	701	14,31	6530	573 – 693	125,16

Для других высших и низших галогенидов ниобия и тантала также характерно взаимодействие с образованием соединений, например, Me_2NbCl_6 ($Me - NH_4, Na, K, Rb, Cs$), Me_2TaCl_6 ($Me - K, Rb, Cs$) [185–187], $MeNb(Ta)Br_6$, $MeNb(Ta)I_6$ ($Me - NH_4, Na, K, Rb, Cs, Tl$) [192]. Аналогичные соединения тантала получаются с большим трудом. Так, $KTaOCl_4$ получен взаимодействием $KTaCl_6$ и Sb_2O_3 в токе хлора при $150 - 500^\circ C$. Температура плавления $KTaOCl_4$ $625^\circ C$, температурная зависимость давления диссоциации, Па: $\lg p = 9,20 - 4912/T$. Образованием оксохлорониобатов объясняется заметная растворимость $NbOCl_3$ в расплавах, содержащих хлориды щелочных металлов. Ниже приведены данные о растворимости $NbOCl_3$ при парциальном давлении около 15 Па (Коршунов Б.Г., Базаев А.К.), % (по массе):

$t, ^\circ C$	KCl – NaCl [1 : 1] (мол.)	$KMgCl_3$	$KAiCl_4$	$NaAlCl_4$
700	1,10	1,2	0,25	0,1
750	0,8	0,7	0,30	0,2
$KFeCl_4$	$NaFeCl_4$	$KFeCl_3$	$FeCl_2 - NaCl$ [1 : 1] (мол.)	
0,6	0,07	0,2	0,4	
0,4	0,04	0,1	0,3	

Г л а в а 4

ПРОИЗВОДСТВО ТАНТАЛА И НИОБИЯ

Способы получения тантала и ниобия в промышленности разнообразны:

1. Восстановление из оксидов: а) карботермический способ; б) металлотермические способы (восстановление алюминием, кальцием).

2. Восстановление из галогенидов: а) металлотермические способы восстановления комплексных или простых галогенидов; б) восстановление из галогенидов водородом.

3. Электролитические способы восстановления и рафинирования металлов в расплавленных средах.

Способы восстановления из оксидов (1а и 1б) в настоящее время стали основными в производстве ниобия. Тантал преимущественно получают восстановлением натрием из комплексного фторида (K_2TaF_7) или электролизом. Для получения металлов высокой чистоты и покрытий развиваются способы восстановления галогенидов водородом.

В связи с высокими температурами плавления ниобия ($2469^\circ C$) и тантала ($2997^\circ C$) их получают большей частью в форме порошков или спекшейся губки. В способе 1б (разработанном преимущественно для производства ниобия) вследствие большого термического эффекта реакции развивается самопроизвольный процесс с

выплавкой сплава ниобия с алюминием, из которого алюминий затем удаляют при вакуумном переплаве.

Задача получения компактных ковких ниобия и тантала осложняется тем, что эти металлы при высоких температурах активно поглощают газы (азот, водород, углеводороды). Это делает их хрупкими, и операции завершающих стадий спекания порошков и переплавки металлов для окончательного рафинирования и дегазации приходится проводить в вакууме, что осложняет технологию и конструкцию производственной аппаратуры.

1. Получение тантала и ниобия восстановлением из оксидов

Восстановление ниобия и тантала из их оксидов теоретически возможно с использованием ряда восстановителей — кальция, магния, алюминия и углерода. Однако практическое применение в промышленном производстве металлических ниобия и тантала нашли в основном два способа — карботермический и алюмотермический.

Основная трудность состоит в том, что как сами металлы, так и оксиды металлов-восстановителей являются тугоплавкими веществами, а восстановители не образуют растворов в ниобии и тантале. Поэтому в случае проведения процесса даже в области относительно высоких температур продуктом реакции является твердая смесь тонкодисперсных порошков металлов с оксидами. Переработка такой реакционной массы связана с необходимостью применения кислотного выщелачивания. Последнее сопровождается выделением водорода из-за неизбежного присутствия в реакционной массе металлического кальция или магния, вводимых с избытком $10 \pm 50\%$ по сравнению со стехиометрическими количествами для обеспечения полноты протекания процессов восстановления.

Вместе с тем, в результате восстановления в твердофазном варианте получают тонкодисперсные порошки ниобия и тантала, которые из-за развитой поверхности сильно загрязнены кислородом, азотом и другими примесями. Источником примесей являются металлы-восстановители и атмосфера. Переработка таких порошков на компактные металлы сопряжена с рядом трудностей и большими затратами. Теоретически, чтобы преодолеть эти трудности, необходимо организовать высокотемпературный процесс восстановления с расплавлением продуктов реакции и расслоением их в жидкой фазе. Однако осуществить этот процесс практически невозможно, так как при температуре плавления оксидов магния, кальция и восстановленных металлов равновесные давления паров металлов-восстановителей достигают десятков и сотен мегапаскалей. Кроме того, в области температур выше температуры кипения магния (1095°C) и кальция (1495°C) их восстановительная способность существенно снижается.

В отличие от кальций- и магниетермического восстановления, природа процессов карботермического и алюмотермического восстановления открывает возможность их осуществления с одновременным разделением металлов и оксидов элементов-восстановителей и получением металлов в компактном виде.

Карботермический способ получения ниобия и тантала

Получение ниобия. Карботермический способ получения ниобия из оксида в течение длительного времени был единственным промышленным способом получения этого металла, если не считать небольшого производства, которое осуществлялось по способу натрий-термического восстановления фторониобата калия с последующим спеканием спрессованных заготовок из порошков в вакууме.

Впервые способ получения ниобия карботермическим восстановлением оксида был предложен К.Болке [1]. Основа метода — протекающий в твердой фазе процесс при нагревании смеси высшего оксида ниобия с тонкодисперсным углеродистым восстановителем (сажа) в вакууме менее $1,33 \text{ Па}$ при температуре $1800 - 1900^{\circ}\text{C}$ по суммарной реакции



Значительный вклад в разработку физико-химических основ и создание промышленной технологии этого процесса был внесен советскими учеными — Н.П.Сажиным, О.П.Колчиным, Г.П.Швейкиным, П.В.Гельдом и рядом других [2 — 5], исследовавшими термодинамику и кинетику карботермического восстановления. Они показали, что восстановление оксида ниобия углеродом происходит ступенчато, причем на начальных стадиях протекают реакции образования диоксида ниобия NbO_2



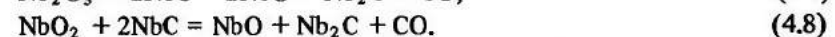
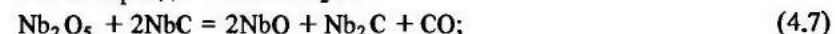
и высшего карбида ниобия NbC по суммарной реакции



через промежуточные стадии:



Затем протекают реакции образования монооксида ниобия NbO и низшего карбида ниобия Nb_2C :



На последней стадии происходит взаимодействие низшего карбида и оксида с образованием металлического ниобия (а правильнее, твердого раствора углерода и кислорода в ниобии) по реакции



В результате исследований установлено, что важнейшую роль на всех стадиях восстановления играет процесс испарения сначала высшего (при температуре более 675°C), а затем (при более высоких температурах) и низших оксидов NbO_2 и NbO , пары которых адсорбируются на частицах углерода и карбидов с образованием CO и его последующей десорбцией. Таким образом, на всех промежуточных стадиях, вплоть до образования твердого раствора углерода и кислорода в ниобии, лимитирующим звеном является скорость испарения оксидов и только на последней – скорость диффузии углерода и кислорода к поверхности металла, образования CO и его десорбции.

Из рис. 40 видно, что термодинамически наиболее трудной является реакция (4.9) взаимодействия низшего оксида и карбида ниобия. Энергия Гиббса этой реакции уменьшается с температурой, но остается недостаточной для полного протекания процесса при нормальном давлении.

Различают два вида процесса карботермического восстановления: 1) прямое восстановление по реакции (4.1) и проведение процесса в вакууме в одну стадию; 2) карбидное восстановление, которое осуществляют в две стадии, с получением сначала высшего карбида ниобия по реакции



а затем вакуумное восстановление смеси высшего карбида и оксида по реакции



(Формула карбида ниобия здесь и ранее приведена условно, так как карбид NbC обычно существует с недостатком углерода от стехиометрии и в зависимости от способа получения может содержать

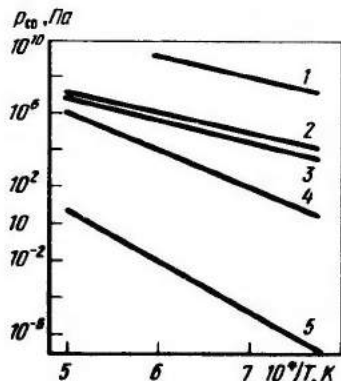
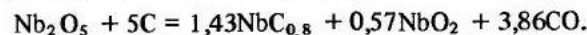


Рис. 40. Равновесные давления CO реакций карботермического восстановления ниобия: 1 – $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{C} = 2\text{NbO}_2 + \text{CO}$; 2 – $\text{NbO}_2 + \text{C} = \text{NbO} + \text{CO}$; 3 – $2\text{NbO} + 3\text{C} = \text{Nb}_2\text{C} + 2\text{CO}$; 4 – $\text{NbO}_2 + 2\text{NbC} = \text{NbO} + \text{Nb}_2\text{C} + \text{CO}$; 5 – $\text{NbO} + \text{Nb}_2\text{C} = 3\text{Nb} + \text{CO}$

некоторое количество растворенного кислорода или свободного углерода).

Кроме того, предпринимались попытки разработать двустадийный процесс по оксикарбидному варианту [5], когда на первой стадии получали не карбид NbC , а оксикарбидную смесь по реакции



Сопоставление этих вариантов показывает, что двустадийный процесс обладает рядом преимуществ, связанных с тем, что первую стадию можно осуществить при нормальном давлении в угольно-трубчатых печах сопротивления и существенно повысить производительность вакуумных печей на второй стадии восстановления, за счет более полного использования их объема и сокращения длительности вакуумтермического цикла.

Так, например, шихта, состоящая из смеси оксида Nb_2O_5 и сажи, содержит 57,2 % (по массе) ниобия, имеет в брикетированном состоянии плотность $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$ и выделяет при восстановлении около $3,4 \text{ м}^3/\text{кг}$ CO . При карбидном варианте шихта, используемая на второй стадии восстановления, содержит в 1,5 раза больше ниобия [82,4 % (по массе)], плотность ее после брикетирования составляет $\sim 3 \text{ г/см}^3$, количество выделяемого CO $1,4 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Оксикарбидный вариант по этим показателям не дает существенных преимуществ, поэтому промышленное применение нашел карбидный вариант получения ниобия в твердой фазе.

Технология получения ниобия карбидным способом заключается в том, что просеянный и измельченный оксид Nb_2O_5 тщательно перемешивают с сажой, набивают в графитовые патроны и помещают в горизонтальную трубчатую печь непрерывного действия с графитовым нагревателем, подобную применяемой в производстве карбидов для твердых сплавов. Скорость проталкивания патронов с шихтой состава $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 7\text{C}$ подбирают таким образом, чтобы они находились в зоне, нагретой до 1800°C в течение 1 – 1,5 ч. Чтобы предотвратить попадание воздуха, процесс ведут под некоторым избыточным давлением CO или смеси CO и водорода (1000 – 2000 Па), что обеспечивается гидравлическим затвором на выходе газов из печи. При подаче водорода со скоростью 200 – 300 л/ч отходящие газы состоят в основном из CO и содержат 8 – 10 % H_2 и менее 1 % CO_2 . Получаемый этим способом карбид содержит 89,3 – 89,6 % ниобия, 10,0 – 10,4 % углерода, 0,14 – 0,5 % кислорода и 0,03 – 0,06 % азота (по массе) [2].

На заводах фирмы "Ва-Чанг" (США) операцию получения карбида ниобия проводят в графитовых тиглях в вакуумных индукционных печах. Карбид ниобия измельчают до крупности 0,1 – 0,15 мм и смешивают с оксидом ниобия, вводимым в шихту с 3 – 5 %-ным избытком по сравнению со стехиометрическим по реакции (4.11).

После тщательного перемешивания шихта подвергается прессованию в брикеты на гидравлическом прессе и загружается в графитовых контейнерах в высокотемпературные вакуумные индукционные печи с графитовым нагревателем. Введение в шихту избытка оксида связано с тем, что на завершающей стадии твердофазного восстановления (реакция 4.9), наряду с удалением из шихты кислорода в виде CO, начинает развиваться процесс испарения низшего оксида NbO, что приводит к обогащению металла углеродом.

Операция вакуумного восстановления имеет решающее влияние на качество получаемого металла, сопряжена с наибольшими энергетическими затратами и по длительности проведения является лимитирующим звеном в технологии. Необходимо проводить эту операцию с соблюдением режимов, обеспечивающих сохранение значительной открытой пористости металла, создающей благоприятные условия для удаления из него кислорода и углерода в виде CO. Поэтому нагрев шихты ведут в ступенчатом режиме, предотвращающем возможность образования легкоплавких фаз, приводящих к быстрому спеканию шихты и закрытию пор.

Наиболее трудная – завершающая стадия процесса, описываемая реакцией (4.9). Как видно из рис. 40, реакция (4.9) становится осуществимой только при пониженном парциальном давлении CO.

Расчетное значение P_{CO} для реакции образования металлического ниобия составляет при 1220°C 10^{-3} Па, при 1420°C 0,1 Па [10]. Однако эти данные не учитывают дополнительную энергию связи Nb – O при образовании твердых растворов на завершающей стадии процесса.

На самом деле в твердом растворе сродство ниобия к кислороду существенно увеличивается с понижением концентрации кислорода, а равновесное давление P_{CO} существенно понижается по мере уменьшения содержания кислорода в твердом растворе. Так, например, изменение энергии Гиббса при образовании NbO при 1000°C $\Delta C_{1273 K}^0 = -351$ кДж/г-атом кислорода, а при образовании раствора, содержащего ~ 0,2 % O в ниобии, $\Delta C_{1273 K}^0 = -468$ кДж/г-атом кислорода [10].

Произведение концентраций остаточных кислорода и углерода, растворенных в ниобии, изменяется в зависимости от температуры и парциального давления CO следующим образом [11]:

$t, ^\circ\text{C}$	1700	1750 – 1800	2000
$P_{CO}, \text{Па}$	13	0,66	13
$[O] \cdot [C], \%$ (по массе)...	0,08	0,015 – 0,03	0,005

Из этих данных видно, что повышение температуры позволяет достичь более полного протекания реакции (4.9).

Однако практически повышение температуры процесса восстанов-

ления ограничено интервалом 1800 – 1900°C, так как при более высокой температуре происходит интенсивное спекание материала, сопровождающееся завариванием открытых пор и снижением скорости образования и десорбции CO. Кроме того, при температуре выше 1900°C резко возрастает равновесное давление паров углерода и его испарение с поверхности графитового нагревателя и контейнеров. В результате на поверхности брикетов происходят взаимодействия паров низших оксидов ниобия и углерода и образуется плотный слой науглероженного металла или низшего карбида ниобия, препятствующий дальнейшему выделению газообразного оксида углерода.

На практике смесь оксида и карбида ниобия при атомном отношении в ней O : C = 1,15, спрессованную в брикеты под давлением 0,1 МПа (1 т/см²), помещают в печи с графитовым нагревателем и после подъема температуры до 1900°C выдерживают при остаточном давлении 1,3 – 0,13 Па в течение 6 ч. Получаемый металл содержит, % (по массе): C 0,1 – 0,15; O 0,15 – 0,3; N 0,04 – 0,05.

На заводе фирмы "Ва-Чанг" ниобий производят в вакуумных индукционных печах. Полученные после карботермического восстановления блоки металла с 30 – 40 %-ной пористостью переплавляют непосредственно в электронно-лучевых печах, или подвергают предварительному гидрированию, измельчению, дегидрированию и спеканию в вакууме при 2300°C. Проведение операций гидрирования и измельчения позволяет обновить реакционную поверхность и провести усреднение состава металла по содержанию углерода и кислорода и скорректировать в нем соотношение углерода и кислорода перед последующими операциями спекания или плавки за счет введения сажи или Nb₂O₅.

Карботермический метод применим и для производства тантала. Американская фирма "Ва-Чанг" проводит обе операции (получение карбида тантала из Ta₂O₅ и восстановление тантала из оксида карбидов тантала) в графитовых тиглях в вакуумной индукционной печи при 2000°C. Спекшиеся танталовые блоки гидрируют при 500°C, измельчают и дегидрируют при 1000°C в вакууме.

Повышенная температура вакуумных карботермических процессов (в связи с более высокой температурой плавления тантала) способствует улетучиванию примесей и позволяет получать довольно чистый порошок тантала, который содержит, %: Al 0,002; Cr 0,003; Cu 0,004; Fe 0,01; Mg 0,002; Mo 0,002; Ni 0,002; Pb 0,002; Si 0,005; Sn 0,002; Ti 0,015; V 0,002; W 0,01; Zr 0,01; Zn 0,002 [12].

Зависимость концентраций остаточных кислорода и углерода в твердом растворе в тантале от температуры и давления определяется следующими данными [11]:

$t, ^\circ\text{C}$	1900	1900	2000	2000
$P_{CO}, \text{Па}$	0,9	0,35	1,3	0,13
$[O] \cdot [C], \%$ (по массе)	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$

Авторы работы [13] исследовали процесс удаления углерода и кислорода из тантала, содержащего 0,5 – 0,7 % (по массе) O и 0,25 – 0,5 % (по массе) C. Они получили следующие экспериментальные значения произведения $[O] \cdot [C]$ в твердом растворе:

$t, ^\circ\text{C}$	1850	2050
$p_{\text{CO}}, \text{Па}$	2,6	0,9
$[\text{O}] \cdot [\text{C}], \%$ (по массе)	0,015	0,008
		0,002
		0,9
		0,0007

Карботермическое восстановление может быть также использовано для производства сплавов ниобия с танталом и с другими металлами путем совместного восстановления смеси оксидов. Таким методом получены, например, сплавы Nb + W (до 15 %); Nb + Mo (5 %); Nb + Ti (4 %), Nb + Zr (2 %) и др. [14].

Следует учитывать, что введение в шихту оксидов вольфрама и молибдена с более низкой энергией связи Me — O по сравнению с ниобием и танталом приводит к снижению произведения $[\text{O}] \cdot [\text{C}]$ в конечном сплаве, в то время как введение титана и циркония — к увеличению этого показателя вследствие повышенного сродства к кислороду и углероду.

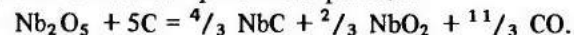
Основные преимущества карботермического метода получения ниобия и тантала заключаются в использовании дешевого восстановителя, высоком извлечении металла (выше 96 %), а также отсутствии операций отделения металла от побочных продуктов восстановления, которые (в основном оксид углерода) удаляются из реакционного пространства в газовую фазу.

Большие недостатки способа при осуществлении его в описанном выше твердофазном варианте — низкая производительность из-за низкой скорости диффузионных процессов и связанная с этим высокая энергоемкость процесса. С целью преодоления этих недостатков были предприняты попытки осуществить процесс карботермического восстановления в жидкой фазе с расплавлением шихты и получить ниобий в виде слитка. При этом считали, что можно существенно повысить равновесное давление CO за счет более высокой температуры протекания конечной реакции и резко увеличить скорость взаимодействия углерода и кислорода в растворах за счет возрастания скорости диффузии в жидкой фазе.

Так, японские исследователи [6] предложили метод карботермического восстановления с использованием электродугового плазматрона с графитовым катодом. Цилиндрические таблетки, спрессованные из шихты, состоящей из $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$ или $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{NbC}$, помещали в водоохлаждаемый медный тигель, служащий анодом. Шихту нагревали в аргоно-водородной плазме (5 % H_2 в смеси с Ar). При температуре выше 2650°C протекала реакция восстановления оксида ниобия с получением черного металла. Лучшие результаты были получены при работе с шихтой из смеси карбида и пентаоксида ниобия.

Авторы работы [7], посвященной исследованию восстановления ниобия с применением электродугового плазматрона, использовали в качестве исходной шихты смесь Nb_2O_5 и графитового порошка, взятых в мольных соотношениях 4,8; 4,9; 5,0 и 5,1. Шихту после прессования в таблетки массой 20 г, размером 25 X 10 мм подвер-

гали предварительному восстановлению в вакууме при температуре 1200°C и остаточном давлении CO 1,3 Па в течение 2 ч, что обеспечивало полное протекание реакции



После предварительного восстановления таблетки измельчали и вновь прессовали шихту с добавкой 4 % связующего, после чего прессовки подвергали восстановительной плавке в печи с аргоно-дуговым плазматроном с вольфрамовым катодом в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Восстановительную плавку таблетки массой 14 г вели в течение 12 мин при мощности дуги 5,2 кВт, что соответствовало температуре $\sim 2900\text{ K}$. В результате восстановительной плавки с расходом аргона 5 л/мин получали черновой ниобий чистотой выше 99 %, который затем подвергали электронно-лучевой плавке. Произведение концентраций $[\text{C}] \cdot [\text{O}], \%$ (по массе) в черновом металле составило в среднем $9,5 \cdot 10^{-3}$; содержание газообразующих примесей в слитке, полученном восстановительной плавкой шихты с мольным отношением $\text{C} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 4,9$ составило, %: кислорода 0,38, углерода 0,02, азота 0,02. В ходе плавки, как и при твердофазном карботермическом процессе, происходило некоторое снижение содержания железа и алюминия (\sim в 2 раза) и осуществлялась глубокая очистка от кремния [с 0,05 до 0,003 % (по массе)].

Следует отметить, что результаты лабораторных исследований, приведенных в работах [6, 7], недостаточны для оценки возможности реализации метода в промышленном производстве.

Из данных, приведенных в работе [8], следует, что расход аргона

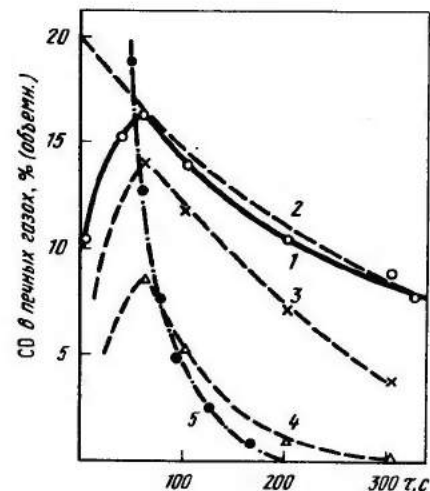


Рис. 41. Изменение содержания CO в печной атмосфере при восстановительной плавке шихты $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$ в плазменно-дуговой печи объемом 0,2 м³:
1 — по данным [8], расход аргона 2 м³/ч, давление 0,12 МПа;
2, 3, 4 — расчетные зависимости с параметрами, аналогичными [8] по уравнению (4.12), расход аргона 2,4 и 10 м³/ч; 5 — то же, но расход аргона 2 м³/ч, давление 0,015 МПа

В течение восстановительной плавки для получения ~ 10 г чернового металла около 200 л, или $20 \text{ м}^3/\text{кг}$.

В реальных условиях в плазменной печи с аргонно-дуговым плазмотроном мощностью 200 кВт и расходом аргона $2 \text{ м}^3/\text{ч}$, работающей под давлением 0,12 МПа, снижение парциального давления в ходе восстановительной плавки происходит сравнительно медленно [8]. График изменения концентрации CO в течение одного цикла плавки (рис. 41) показывает, что в начальный период скорость реакции резко возрастает, что характеризуется увеличением содержания CO в отходящем газе. Затем содержание CO начинает падать и при указанных выше параметрах работы плазмотрона и общем давлении аргона 0,12 МПа через 180 с от начала плавки концентрация CO составляет 10,9 % (объемн.), через 325 с 7,74 % (объемн.).

Изучение равновесных концентраций углерода и кислорода в ниобии в зависимости от парциального давления CO в атмосфере аргона [9], показало, что при парциальном давлении 0,01 МПа равновесные концентрации углерода и кислорода в расплаве при температуре 2720 К составляют около 1 % (по массе) и получаемый черновой металл непригоден для электронно-лучевой плавки из-за большого содержания в нем газообразующих примесей (рис. 42).

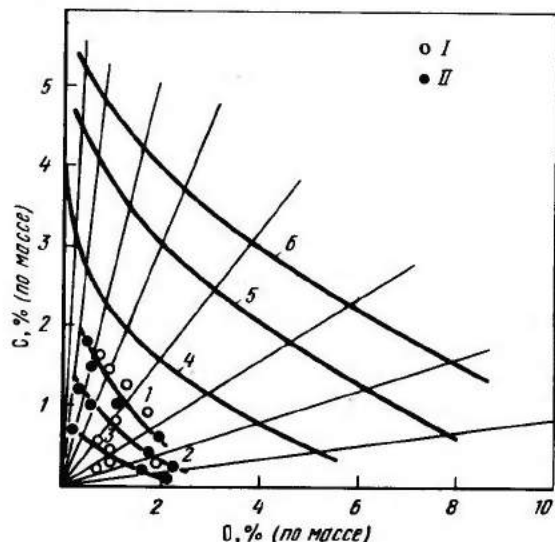


Рис. 42. Равновесные концентрации углерода и кислорода в расплавах Nb – O – C при температуре 2740 К [9]:

1, 2, 3 – экспериментальные данные восстановительных плавок шихты NbO + Nb₂C (I) и плавов ниобия в атмосфере Ar + CO (II); 4, 5, 6 – расчетные по реакции NbO + Nb₂C = 3Nb + CO; p_{CO} равно, МПа: 1, 2 – 0,1; 4, 5 – 0,01; 3, 6 – 0,001

Изменение концентрации CO в плазмообразующем газе во времени может быть описано дифференциальным уравнением, которое легко вывести из условий материального баланса газа в рабочем пространстве печи с учетом быстрого его перемешивания и усреднения состава при однократном выделении CO в результате восстановления шихты. Для печи с объемом газа в рабочем пространстве $V_{\text{п}}$ и скоростью протока аргона U_{Ar} изменение объема CO, находящегося в рабочем пространстве, во времени описывается соотношением: $dV_{\text{CO}} = U_{\text{Ar}} \cdot C_{\text{CO}} dt$ или $dC_{\text{CO}}/C_{\text{CO}} = U_{\text{Ar}} dt/V_{\text{п}}$, так как $dV_{\text{CO}} = dC_{\text{CO}} \cdot V_{\text{п}}$. Интегрируя это уравнение по времени в пределах от 0 до t , получим:

$$\ln(C_{\text{CO}}^{\text{кон}}/C_{\text{CO}}^{\text{нач}}) = -U_{\text{Ar}} t/V_{\text{п}};$$

$U_{\text{Ar}} = U_{\text{Ar}}^0/P$, где U_{Ar}^0 – расход аргона при нормальном давлении; P – общее давление в аппарате, тогда:

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{CO}}^{\text{нач}} \cdot e^{-U_{\text{Ar}}^0 t/PV_{\text{п}}} \quad (4.12)$$

Значение $V_{\text{п}}$ находят из соотношения

$$V_{\text{п}} = V_{\text{п}0} \cdot (T_{\text{вх}}/T_{\text{вых}}),$$

где $T_{\text{вх}}$ и $T_{\text{вых}}$ – температура газа на входе и выходе из рабочего пространства печи, К; $V_{\text{п}0}$ – физический объем рабочего пространства печи, м³.

Расчетные данные для печи с аргонно-дуговым плазмотроном, примененной авторами работы [8], соответствуют кривой 2 на рис. 41 и хорошо коррелируют с экспериментальными. Там же представлены расчетные кривые изменения содержания CO во времени при увеличении расхода аргона в 2 и 5 раз по сравнению с принятым в работе [8]. Они показывают, что при этом можно добиться существенного снижения парциального давления CO и, следовательно, более глубокого протекания реакции взаимодействия кислорода и углерода при карботермической плавке.

Однако осуществление процесса восстановления с большим расходом аргона неизбежно приводит к существенному ухудшению его экономических показателей или необходимости использования сложных систем регенерации аргона и очистки его от CO. Одним из путей преодоления этого затруднения может быть проведение процесса под разрежением, что, как следует из анализа уравнения (4.12), позволяет добиться существенного снижения парциального давления CO (рис. 41) при неизменном расходе плазмообразующего газа. Но это требует усложнения аппаратного оформления процесса для достижения скорости плавки, приемлемой для промышленного производства.

Значительные трудности в повышении скорости процесса жидкофазного восстановления могут быть связаны с тем, что реакции восстановления оксидов ниобия углеродом носят ярко выраженный эндотермический характер. При 2730°C (3000 К) реакция (4.1) восстановления высшего оксида ниобия элементарным углеродом проходит с поглощением 958,0 кДж/г-атом Nb, а реакция (4.11) восстановления монокарбидом – с поглощением 284 кДж/г-атом Nb.

При этом основная доля теплопоглощения приходится на реакции восстановления высшего оксида до NbO_2 и NbO с образованием низшего карбида Nb_2C .

По-видимому, указанные выше трудности в осуществлении процесса и его высокая энергоемкость являются причиной того, что метод жидкофазного карботермического восстановления не нашел промышленного применения.

Алюминотермический способ получения ниобия и тантала из их оксидов

Получение ниобия. В последнее время в СССР и за рубежом разработана технология производства ниобия алюминотермическим восстановлением, которая благодаря малостадийности и простоте аппаратного оформления обладает технико-экономическими преимуществами по сравнению с другими способами производства ниобия [15 – 17].

Реакция восстановления



сопровождается большой убылью энергии Гиббса и высоким тепловым эффектом: в интервале температур 298 – 2700 К изменение ΔG_T^0 описывается уравнением:

$$\Delta G_T^0 = -925,3 + 0,1362T, \text{ кДж/моль } Nb_2O_5.$$

Высокий удельный тепловой эффект реакции восстановления, равный 2640 кДж/кг шихты стехиометрического состава, позволяет проводить процесс за счет его самопроизвольного развития без внешнего нагрева с выплавкой ниобийалюминиевого сплава, богатого ниобием. В дальнейшем после отделения шлака ниобий очищают от алюминия переплавкой в электронно-лучевой печи, возможно с предварительным рафинированием вакуумтермической обработкой, электролизом или вакуумной дуговой переплавкой. Приближенный расчет равновесия металл – шлак для рассматриваемого процесса (без учета образования раствора алюминия в ниобии) приведен ниже по данным работы [163] для реакции (4.13):

$$\lg K_a = \frac{a_{Nb}^6 a_{Al_2O_3}^5}{a_{Nb_2O_5}^3 a_{Al}^{10}} = - \frac{\Delta G_T^0}{19,155 T}, \quad (4.14)$$

где a_i – активности веществ в состоянии равновесия. Поскольку реакция протекает достаточно полно, для приближенного расчета активности алюминия в расплаве и Nb_2O_5 в шлаке можно заменить их мольными долями.

Обозначим n_{Nb} , n_{Al} , $n_{Al_2O_3}$, $n_{Nb_2O_5}$ – числа молей веществ в состоянии равновесия; Σn_{Me} и $\Sigma n_{шл}$ – общее число молей в металлической и шлаковой фазах. Тогда:

$$K_a = \frac{\left(\frac{n_{Nb}}{\Sigma n_{Me}}\right)^6 \left(\frac{n_{Al_2O_3}}{\Sigma n_{шл}}\right)^5}{\left(\frac{n_{Nb_2O_5}}{\Sigma n_{шл}}\right)^3 \left(\frac{n_{Al}}{\Sigma n_{Me}}\right)^{10}} = \frac{n_{Nb}^6 \cdot n_{Al_2O_3}^5 \cdot \Sigma n_{Me}^4}{n_{Nb_2O_5}^3 \cdot n_{Al}^{10} \cdot \Sigma n_{шл}^2}. \quad (4.15)$$

Используя уравнения связи между реагирующими веществами, выразим количества молей Nb , Al_2O_3 , Al , Σn_{Me} и $\Sigma n_{шл}$ через число молей Nb_2O_5 :

$$n_{Nb} = 6 - 2n_{Nb_2O_5}; \quad n_{Al_2O_3} = 5 - 1,67n_{Nb_2O_5};$$

$$n_{Al} = 10 - 2n_{Al_2O_3} = 3,34n_{Nb_2O_5};$$

$$\Sigma n_{Me} = n_{Nb} + n_{Al} = 6 - 1,34n_{Nb_2O_5};$$

$$\Sigma n_{шл} = n_{Nb_2O_5} + n_{Al_2O_3} = 5 - 0,67n_{Nb_2O_5}.$$

Отсюда

$$K_a = \frac{(6 - 2n_{Nb_2O_5})^6 (5 - 1,67n_{Nb_2O_5})^5 (6 - 1,34n_{Nb_2O_5})^4}{n_{Nb_2O_5}^3 (3,34n_{Nb_2O_5})^{10} (5 - 0,67n_{Nb_2O_5})^2}. \quad (4.16)$$

Принимая $n_{Nb_2O_5} \ll 1$ и $1 - n_{Nb_2O_5} \approx 1$, получим:

$$K_a = 4,46 \cdot 10^4 / n_{Nb_2O_5}^{13}$$

и $\lg n_{Nb_2O_5} = (4,668 - \lg K_a) / 13.$

(4.17)

Используя это уравнение в сочетании с (4.14), авторы работы [163] оценили извлечение ниобия в равновесные концентрации алюминия в металле и Nb_2O_5 в шлаке (рис. 43). Расчет показывает, что в интервале температур 2000 – 2300 К восстановление протекает полно. Извлечение ниобия составляет 99,9 – 99,7 %, равновесное содержание Nb_2O_5 в шлаке 0,1 – 0,5 %, алюминия в металле 0,03 – 0,15 %. Вследствие экзотермичности процесса равновесное содержание Nb_2O_5 в шлаке и алюминия в металлической фазе с повышением температуры возрастают.

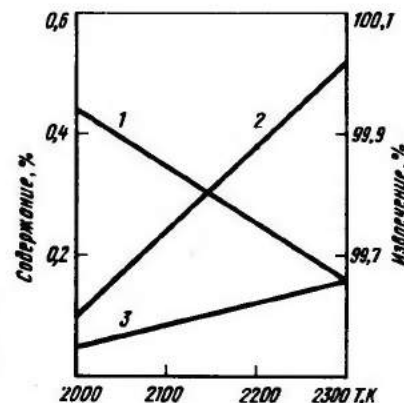


Рис. 43. Влияние температуры на извлечение ниобия (I), содержание Nb_2O_5 в шлаке (II) и содержание алюминия в металле (III) при восстановлении Nb_2O_5 алюминием

По данным А.В.Елютина и М.И.Ивановой [17], при введении в шихту избытка алюминия [130 – 140 % от стехиометрического количества для реакции (4.13)] и получении сплава ниобия с 10 – 13 % Al равновесное содержание ниобия в шлаке при 2400 К находится в пределах 0,1 – 0,3 %.

Успешное проведение внепечного алюминотермического восстановления возможно в том случае, если температура процесса выше температуры плавления Al_2O_3 ($t_{пл} = 2030^{\circ}C$) и металлической фазы (сплав Nb + 10 % Al плавится при $\sim 2050^{\circ}C$). Расчеты показали, что при избытке алюминия в шихте 30 – 40 % сверх стехиометрического количества температура процесса достигает $\sim 2150^{\circ}C$. Вследствие быстрого протекания восстановления превышение температуры примерно на 100° по сравнению с температурами плавления шлаковой и металлической фаз достаточно для обеспечения их разделения, даже в том случае, если процесс проводят в массивном разъемном медном тигле, у стенок которого образуется защитный гарнисажный слой шлака. При указанном избытке алюминия в шихте реальное извлечение ниобия в сплав составляет 97,5 – 98,5 %.

Для того чтобы получить в результате восстановления сплавы с меньшим содержанием алюминия, а следовательно, с более высокой температурой плавления, нужны дополнительные источники тепла, обеспечивающие повышение теплосодержания шихты для полного расплавления и расщепления металлической и шлаковой фаз.

Один из вариантов такого процесса – алюминотермическая плавка с предварительным подогревом шихты. В этом случае алюминотермическое восстановление можно проводить в стальном тигле с набивкой из прокаленного оксида магния или оксида алюминия. Чтобы предохранить шихту от воздействия воздуха, тигель целесообразно поместить в камеру, заполненную инертным газом. Для удобства загрузки и выгрузки продуктов реакции тигель делают с разъемной крышкой. Через его стенку вводят контакты для подвода электрического тока к запалу в виде нихромовой проволоки, помещенной в шихту. Герметизированный тигель помещают в индукционную печь или печь сопротивления, где проводится предварительный нагрев шихты до нескольких сот градусов.

Для получения ниобия авторы работы [15] использовали Nb_2O_5 следующего состава, %: Al 0,029; Cu < 0,0025; Fe < 0,01; Mg 0,0025; Mn 0,001; N < 0,001; Sn < 0,001; Si 0,045; Ti 0,0065; V 0,007. Смесь тщательно высушенного оксида ниобия и алюминиевого порошка крупностью –100 мкм загружают в тигель и включают запал. В результате восстановления шихты, содержащей стехиометрические по реакции (4.13) количества Nb_2O_5 и Al, получают слиток сплава, содержащего 1,5 % кислорода и 2 % алюминия. Непосредственная переплавка кусков сплава (размером 10 – 20 мм, полу-

ченных дроблением хрупкого слитка) в электронно-лучевой печи требует длительного многочасового постепенного нагрева для испарения алюминия и дегазации металла во избежание его разбрызгивания при плавке. Резкое сокращение длительности электронно-лучевой плавки достигается предварительной термической обработкой измельченного сплава в вакуумной печи с графитовым нагревателем при $1800^{\circ}C$ и давлении 0,13 Па. Длительность этой операции зависит от величины загрузки, размеров кусков сплава и составляет несколько часов (около 5 ч и больше). Переплавка подготовленного таким образом материала в электронно-лучевой печи происходит быстро, без разбрызгивания, при давлении $0,66 \cdot 10^{-2}$ Па.

Однако длительная термообработка сплава перед переплавкой при $1800^{\circ}C$ является энергоемкой операцией и такой процесс практически не имеет существенных преимуществ перед карботермическим восстановлением.

Другой способ предварительной очистки черного металла перед электронно-лучевой плавкой – электролитическое рафинирование в герметичном электролизере, заполненном аргоном. Измельченный на кусочки около 12 мм черновой сплав загружают в графитовый тигель, вставленный в стальной стакан, служащий анодом [15]. Электролит, содержащий 26,2 % K_2NbF_7 (остальное смесь KCl + NaCl), расплавляют в графитовом тигле при $800^{\circ}C$. Катодом служит стальной стержень, опускаемый в электролит в центр тигля. Электролиз ведут при катодной плотности тока 40 – 50 А/дм². После окончания электролиза катод с осадком ниобия поднимают в водоохлаждаемую камеру, заполненную аргоном, герметично присоединенную при помощи фланцев к стальному анодному тиглю электролизера.

Охлажденный осадок отмывают от солей электролита разбавленной соляной кислотой, затем водой и оцетоном, сушат в вакууме. Выход по току достигает 90 %.

В табл. 31 сопоставлены химические анализы исходного черного алюминотермического сплава, металла после предварительного рафинирования вакуумной обработкой при $1800^{\circ}C$ или после электролитического рафинирования, металла после электронно-лучевой плавки (с предварительным рафинированием и без него) [15].

Оба описанных выше процесса получения ниобия из шихты стехиометрического состава и из шихты с избытком восстановителя 30 – 40 % сверх стехиометрического приводят к получению хрупких сплавов, которые склонны к растрескиванию и разбрызгиванию при попадании в зону высоких температур при электронно-лучевой плавке.

Этих недостатков позволяет избежать разработанный в США способ алюминотермического производства ниобия с получением заго-

Т а б л и ц а 31. Примеси в ниобии после различных стадий рафинирования
[15]

Примесь	Содержание примесей в ниобии, % (по массе), после					
	черновой сплав (ЧС)	электронно-лучевой плавки, ЧС	вакуумобработки ЧС при 1800°C	последующей электронно-лучевой плавки	электрофинирувания, ЧС	последующей электронно-лучевой плавки
Al	2,0	< 0,002	0,2	< 0,002	0,002	< 0,002
C	0,068	0,006	0,008	0,005	0,02	0,01
Cu	0,0055	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025
Fe	0,11	0,003	0,05	0,0025	0,006	< 0,002
Mg	0,045	< 0,001	0,015	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mn	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
N	0,032	0,006	0,016	< 0,005	0,01	0,006
Ni	0,025	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
O	1,5	0,015	0,55	< 0,01	0,18	0,02
Sn	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Si	0,13	< 0,0025	0,02	< 0,0025	0,018	0,005
Ti	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
V	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025
HRC	426	70	—	60	—	50

товок в виде литых блоков [18]. Содержание алюминия в металле составляет 3 – 4 %, кислорода 1,9 %, кремния 0,15 %, железа 0,5 – 1,0 % (по массе). Блоки можно использовать как расходные заготовки для непосредственной переплавки и рафинирования в электронно-лучевой печи. Преимущество процесса состоит в том, что не требуется специальных операций по подготовке материала к плавке. Подробности реализации этого метода в литературе не описаны, тем не менее следует предположить, что он, по-видимому, основан на восстановлении Nb_2O_5 смесью алюминия и кальция с частичным введением в шихту оксида железа [19]. При этом варианте становится возможным повысить температуру процесса как за счет повышенного тепловыделения при протекании реакции $5Ca + Nb_2O_5 = 5CaO + 2Nb$, удельная теплота которой $\delta H'$ составляет 102,1 кДж/г-атом шихты по сравнению с 86,1 кДж/г-атом по реакции (4.13), так и за счет дополнительного тепловыделения при восстановлении Fe_2O_3 алюминием ($\delta H' = 122$ кДж/г-атом).

Выбор наиболее целесообразного варианта восстановления и сочетания процессов предварительного и окончательного рафинирования ниобия, получаемого алюминотермией, зависит от требований к качеству металла и конкретных технико-экономических показателей производства.

Получение тантала. Реакция $3Ta_2O_5 + 10Al = 6Ta + 5Al_2O_3$ проходит с убылью энергии Гиббса $\Delta G_{2000 K}^0 = -1610$ кДж и выделением тепла $\Delta H_{2500 K}^0 = -1440$ кДж. Исходя из этих данных, можно ожидать, что реакция будет проходить полно при температурах, превышающих точку плавления оксида алюминия (2030°C). Для отделения восстановленного металла от шлака, учитывая высокую температуру плавления тантала и его сплавов с небольшим количеством алюминия, авторы работы [20] для снижения температуры плавления образующегося сплава вводили* в исходную шихту различные легирующие добавки: железо, кремний, железо + кремний, марганец. Эти добавки вместе с избытком восстановителя – алюминия давали сплавы с танталом, выплавлявшиеся в корольки при прогреве шихты в стальном тигле, футерованном оксидом алюминия. Для малых масштабов загрузок (250 г Ta_2O_5) легирующие компоненты вводили в шихту в форме оксидов и для дополнительного тепловыделения добавляли также некоторое количество бертолетовой соли. Заполненный шихтой тигель с крышкой загружали в печь, нагретую до 250°C, затем температуру печи постепенно повышали до температуры наружной стенки тигля 925°C.

В указанных масштабах опытов выход тантала в сплавы составлял 87 – 88 %, а при увеличении загрузки до 1,2 кг оксида тантала выход тантала в сплав Ta – 7,2 % Fe – 1,5 % Al составлял 87 – 91 %.

При загрузках производственных масштабов можно ожидать повышения выхода тантала в сплавы, а также возможности работать с менее экзотермичными составами загрузок (по-видимому, с заменой части оксидов легирующих добавок на металлы) и применять запал в виде накаливаемой электротокоспиралью вместо загрузки тигля в печь.

Сплавы рафинировали электронно-лучевой плавкой, в некоторых случаях с предварительным рафинированием нагревом в вакуумной индукционной печи или дуговой плавкой. После электронно-лучевой плавки тантал был пластичен и содержал примеси, %: O < 0,001; N < 0,001; C ~ 0,0025; Al, Mn и Fe – ниже предела чувствительности спектрографического определения (Al < 0,0025, Mn < 0,005; Fe < 0,005 – 0,01). Прямой выход тантала из сплавов в рафинированный металл составлял 91 – 94 %.

Как видно из этих результатов, алюминотермическое восстановление тантала из Ta_2O_5 возможно; однако, по сравнению с условиями аналогичного процесса восстановления ниобия, получение тантала требует дополнительного легирования, помимо алюминия, и другими металлами, что осложняет процессы дальнейшего рафинирования и уменьшает прямой выход тантала в рафинированный слиток.

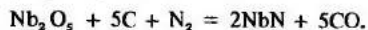
Нитридный способ получения ниобия

Как отмечалось выше, карботермический и алюмотермический способы — основные промышленные способы получения ниобия. В последние годы предложен новый перспективный способ — получение из оксида ниобия промежуточного продукта — нитрида ниобия с последующим его термическим разложением в высоком вакууме [171].

Предложены два варианта получения нитрида ниобия из Nb_2O_5 .

1. Взаимодействие Nb_2O_5 с аммиаком в две стадии: при $800^\circ C$ с образованием оксинитрида ниобия, затем при $1300^\circ C$ — образование нитрида ниобия из оксинитрида [172].

2. Взаимодействие с азотом смеси Nb_2O_5 с углеродом при $1570^\circ C$ по реакции [173]:



По первому способу получаемый нитрид содержит 13,1 % азота и 0,2 % кислорода, по второму — 12,9 % азота и 0,86 % углерода.

Термическое разложение нитрида проводят в высоком вакууме при температуре $1830^\circ C$. Примеси кислорода и углерода удаляются в процессе термического разложения нитрида и электронно-лучевой плавки металла.

2. Металлотермические способы восстановления галогенидов

Натриетермический способ производства порошков тантала и ниобия

Натриетермическое восстановление тантала и ниобия из их фтористых комплексных солей было первым промышленным способом получения этих металлов, его применяют до настоящего времени [21 — 24]. Способ используют в отечественной практике [23 — 25] и на предприятиях ряда зарубежных фирм: "Герман Старк" (ФРГ), "Кавеки Берилко" (США), "Сова Денко" (Япония), "Марекс" (Англия), "Сименс-Гальске" (ФРГ) [21, 22].

Первоначально выбор в качестве исходных соединений комплексных фторидов обосновывали тем, что для разделения тантала и ниобия применяли метод Мариньяка, конечными продуктами которого являются комплексные фториды K_2TaF_7 и $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (последний перекристаллизацией через 12 — 15 %-ный раствор плавиковой кислоты может быть превращен в K_2NbF_7).

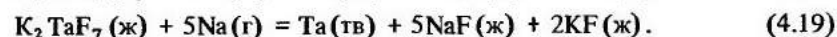
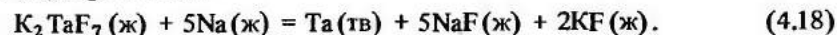
Однако и в настоящее время несмотря на то, что для разделения соединений тантала и ниобия применяют более эффективные методы экстракции органическими растворителями или ректификации пентахлоридов, все же в СССР и за рубежом продолжают использовать натриетермический способ получения тантала и отчасти ниобия из их комплексных фторидов. Объясняется это простотой технологии и аппаратного оформления.

Для восстановления фтористых соединений тантала и ниобия пригодны с точки зрения сродства к фтору натрий, кальций и магний.

Удельная энергия Гиббса фторидов этих металлов ΔG_{298K}^0 , равна, кДж/г-атом: NbF_5 —339, TaF_5 —358, NaF —543, MgF_2 —527, CaF_2 —582.

В технологии применяют натрий, так как образующийся NaF растворим в воде и может быть отделен отмывкой от частиц порошков тантала и ниобия. Между тем фториды кальция и магния малорастворимы в воде и минеральных кислотах.

Восстановление комплексных фторидов тантала и ниобия натрием сопровождается большим выделением тепла, достаточным для самопроизвольного протекания процесса с разогревом шихты до 900 — $1000^\circ C$ после инициирования металлотермической реакции. Поскольку натрий плавится при $97^\circ C$, а кипит при $883^\circ C$, очевидно, что в восстановлении участвуют жидкий и парообразный натрий, что обуславливает высокую скорость процесса. Фториды NaF и KF при температурах выше $800^\circ C$ образуют расплавы (точка плавления эвтектики в системе NaF — KF равна $710^\circ C$). Смесь солей с мольным соотношением $KF : NaF = 2 : 5$, получаемая в результате восстановления, плавится при 840 — $845^\circ C$, температура плавления K_2TaF_7 $775^\circ C$ [30]. Из этого следует, что восстановление протекает в основном по двум реакциям:



Приближенные величины удельных тепловых эффектов реакций (4.18) и (4.19) равны 1250 и 2295 кДж/кг шихты стехиометрического состава соответственно. (При расчете приняты величины ΔH_{298K}^0 для K_2TaF_7 (тв) — 3210,4 кДж/моль [28], для K_2TaF_7 (ж) — 3190,7 кДж/моль, остальные величины взяты из работы [31]).

По данным авторов работ [23 — 26] на некоторых отечественных предприятиях восстановление ведут в стальном тигле с негерметичной крышкой, куда послойно загружают K_2TaF_7 и нарезанные кусочки натрия (около 120 % от стехиометрического количества). Сверху шихту засыпают слоем хлорида натрия. Образующийся при разогреве жидкий солевой расплав ($KF + NaF + NaCl$) защищает от окисления и нитрирования частицы порошка тантала при попадании воздуха в тигель. Это позволяет проводить процесс без использования защитной атмосферы инертных газов.

Соли в тигель перед загрузкой должны быть хорошо высушены, так как пары воды реагируют с натрием с выделением водорода, который может образовать с воздухом взрывчатую смесь. Выброс шихты опасен, потому что в ней содержатся капли расплавленного натрия. Для инициирования процесса в нижней части тигля производят местный разогрев (например, газовой горелкой) до образования красного пятна (550 — $600^\circ C$), после чего реакция быстро распространяется по всей массе шихты.

Получающийся металлический тантал вкраплен в виде мелких частиц в солевой шлак, содержащий избыточный металлический натрий. После остывания реакцию массу выбивают из тигля, отделяют верхнюю часть шлака, не содержащую металлического тантала, измельчают основную массу до мелких кусочков на щековой дробилке и их загружают небольшими порциями при перемешивании в реактор с холодной водой. При этом оставшийся избыток металлического натрия взаимодействует с водой с образованием щелочи и выделением водорода. Другой путь "гашения" избыточного натрия — обработка реакционной массы этиловым спиртом с образованием алкоголята натрия [21].

После растворения большей части солей порошок тантала промывают разбавленной соляной кислотой для более полной отмывки солей щелочных металлов и щелочи, растворения примеси железа и некоторой части титана. Чтобы понизить содержание оксидов тантала, иногда проводят дополнительную промывку порошка холодной разбавленной плавиковой кислотой. Затем порошок промывают дистиллированной водой, фильтруют и сушат при 110 – 120°C. Извлечение тантала в порошок составляет 90 – 94 %.

При описанном выше иницировании реакции путем разогрева шихты на небольшом участке ("красное пятно") не обеспечивается длительная выдержка при максимальной температуре. Вследствие этого формируются весьма мелкие кристаллиты порошка тантала (основная масса зерен меньше 0,6 мкм), содержащего после отмывки и сушки 0,8 – 1 % кислорода в форме оксидных пленок. Порошок содержит, %: Ti ≤ 0,01; Fe ≤ 0,05; Si ≤ 0,01; C до 0,2; Na + K ≤ 0,1; H 0,1; O 0,8 – 1,0; Nb до 1 (в зависимости от степени его отделения) [24].

Ниже приведены гранулометрические характеристики порошка тантала, получаемого описанным способом:

Размер частиц, мкм	0 – 1	1 – 2	2 – 3
Доля фракции, %	85 – 95	5 – 10	0 – 5

Т а б л и ц а 32. Характеристика танталовых порошков, производи

Марка	Насыпная масса, г/см ³	Средний диаметр, мкм	Фракция –40 мкм, %
ДСН-3	3,3	7,7	< 70
ДСИН-3	2,2	4,5	< 50
ДСИН-7	1,7	3,3	< 50

Средний размер частиц 1,5 – 2,5 мкм.* Насыпная масса порошка 1,4 – 2,2 г/см³. Более крупнозернистый порошок с меньшим содержанием кислорода и большим извлечением в отмытый продукт получается, если тигель с шихтой, герметично закрытый крышкой, поместить в шахтную электропечь и выдерживать в ней при температуре около 1000°C.

Путем изменения режимов восстановления (детали не описаны) в Японии получают натриетермические порошки тантала различной зернистости и чистоты (табл. 32).

Ниобий, хотя и в ограниченной мере, также получают натриетермическим восстановлением фторониобата калия. Удельные тепловые эффекты восстановления K₂NbF₇ жидким и парообразным натрием [по аналогии с реакциями (4.18) и (4.19)] равны 1810,6 и 3075,7 кДж/кг шихты соответственно. (При расчете приняты величины ΔH_{298 K}⁰ для K₂NbF_{7 (ТВ)} –3086,8 кДж/моль [28], для K₂NbF_{7 (ж)} –3066,0 кДж/моль. Температура плавления K₂NbF₇ 740°C [30]).

По одному из вариантов осуществления процесса K₂NbF₇ и пластинки натрия, взятого с избытком (5 – 15 % от стехиометрического количества), загружают послойно в стальной стакан и уплотняют в нем под прессом [25]. Шихту засыпают сверху слоем NaCl, который также уплотняют.

Чтобы процесс протекал полно по всей массе шихты стальной тигель с шихтой помещают в предварительно разогретую до 600°C печь и, после иницирования реакции, выдерживают тигель в печи 1 – 1,5 ч при 900 – 1000°C. По окончании выдержки тигель с продуктами реакции охлаждают вне печи, восстановленную массу извлекают, дробят на кусочки 2 – 4 мм и подвергают магнитной сепарации для отделения механических примесей железа. При первой водной отмывке измельченного продукта (сначала холодной, затем горячей водой) контролируют pH раствора и, если нужно, нейтра-

* Средний диаметр частиц рассчитывали по значению удельной поверхности, определенной на приборе Т-3 (метод Товарова).

мых в Японии [29]

Содержание примесей, % (по массе)

O	Fe	Ni	Cr	C
0,14	< 0,003	< 0,002	< 0,0005	< 0,004
0,23	< 0,003	< 0,002	< 0,0005	< 0,004
< 0,34	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,008

лизуют, чтобы не допустить излишней щелочности, так как в щелочном растворе, особенно горячем, мелкий порошок ниобия частично окисляется. В конце порошок промывают разбавленной азотной или соляной кислотой для отмычки железа, частично титана и других примесей, а затем 2,5 %-ной холодной плавиковой кислотой 5 – 15 мин для уменьшения содержания оксида ниобия. Порошок содержит, %: Nb (+Ta) 99,0 – 99,4; Ti, Si, Fe 0,02 – 0,06; O ~ 0,5; N до 0,1; C 0,1 – 0,15 [25].

Для получения ниобия представляет интерес использование вместо K_2NbF_7 оксифторониобата калия, легко получаемого кристаллизацией из слабокислых растворов в виде моногидрата $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. Вода полно удаляется в процессе сушки соли при 80 – 100°C. Опыты показали, что в условиях, подобных описанным выше (избыток натрия 20 %, температура выдержки 1000°C) получают порошки ниобия, содержащие, %: Nb 98,6; Ti 0,24; Fe 0,21; Si 0,02; Pb 0,07; O 1 – 2 [25, 27].

Общий недостаток способа натриетермического восстановления комплексных фторидов – получение тонкодисперсных порошков с повышенным содержанием кислорода, что усложняет производство из них компактных металлов методом порошковой металлургии.

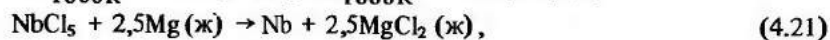
Они не удовлетворяют требования к порошкам, предназначенным для получения электролитических конденсаторов.

Восстановление пентахлоридов тантала и ниобия магнием или натрием

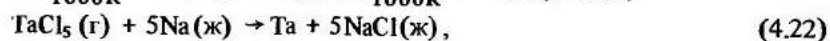
Хлориды тантала и ниобия взаимодействуют с магнием и натрием с большой убылью энергии Гиббса и выделением тепла, обеспечивая самопроизвольное восстановление по реакциям. (При расчетах принято: для $TaCl_5$ (г) $\Delta H_{298 K}^0 = -764,4$ кДж; $S^0 = 435,12$ Дж, для $NbCl_5$ (г) $\Delta H_{298 K}^0 = -710,8$ кДж, $S^0 = 389,1$ Дж [32, 33]. Для других компонентов значения термодинамических функций при температуре 1000 К взяты из справочника [34])



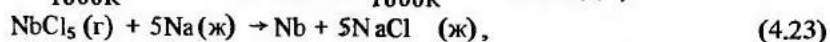
$$\Delta H_{1000 K}^0 = -802,8 \text{ Дж}, \Delta G_{1000 K}^0 = -828,8 \text{ кДж};$$



$$\Delta H_{1000 K}^0 = -840,27 \text{ кДж}, \Delta G_{1000 K}^0 = -896,2 \text{ кДж};$$



$$\Delta H_{1000 K}^0 = -1445,0 \text{ кДж}, \Delta G_{1000 K}^0 = -1317 \text{ кДж};$$



$$\Delta H_{1000 K}^0 = -1589,8 \text{ кДж}, \Delta G_{1000 K}^0 = -1453,0 \text{ кДж}.$$

Эти реакции изучены лишь в лабораторных масштабах, промышленное их использование неизвестно.

По одному из описаний [34] восстановление магнием проводят в стальном высоком тигле, куда загружают шихту, состоящую из $TaCl_5$, магниевой стружки и хлоридов калия и натрия, образующих с $MgCl_2$ расплав. Тигель медленно опускают в печь, нагретую до 750°C. Реакция протекает быстро. Образующиеся частицы тантала защищены от окисления соевым расплавом. Порошок отмыывают от хлористых солей и избытка магния водой и слабой соляной кислотой, промывают спиртом и сушат в вакууме. Содержание примесей зависит от чистоты исходного хлорида. Извлечение тантала в порошок 98 %. Размер частиц 1 – 10 мкм. Они имеют остроугольную дендритную форму. Этим же способом можно получить ниобий или сплавы с танталом совместным восстановлением из хлоридов* [35].

Другой вариант состоит в восстановлении паров $TaCl_5$ жидким магнием. Принципиальная возможность использования этого способа установлена в лабораторных опытах, проведенных Иохансенем и Мэйем [36]. Пентахлорид тантала помещали в кварцевую лодочку, которую вставляли в трубу диаметром 50 мм из боросиликатного стекла с тремя зонами нагрева. Первая, низкотемпературная зона, служила для возгонки пентахлорида, пары которого с потоком гелия проходили над графитовой лодочкой с магнием, находящейся в центральной зоне печи, нагретой до 750°C. Непрореагировавший пентахлорид конденсировался в третьей зоне, которая не нагревалась при первой перегонке. Затем для полного использования хлорида, гелий пропускали в обратном направлении при нагретой третьей зоне и холодной первой.

Полученный в графитовой лодочке тантал очищали от магния и $MgCl_2$ вакуумной дистилляцией при 900°C. После переплавки танталовой губки в дуговой печи был получен пластичный тантал.

Очевидно, что промышленный процесс можно реализовать, подобно восстановлению $ZrCl_4$ по способу Кроля, в вертикальной стальной реторте с жидким магнием, в которую поступают из испарителя пары $TaCl_5$ или с регулируемой скоростью жидкий хлорид. Восстановление необходимо проводить в атмосфере аргона или гелия.

Способ восстановления натрием в общих чертах описан в литературе применительно к получению ниобия [37]. Жидкий или газообразный хлорид ниобия подают в реактор, в котором находится расплавленный натрий, плавающий на поверхности жидкого хлорида натрия. Образующиеся частицы порошка ниобия, спекающиеся в гранулы, опускаются на дно реактора. Реакционную массу периодически извлекают из реактора, измельчают и выщелачивают водой для удаления хлористого натрия. Возможен вариант одновременной подачи в реактор пентахлорида ниобия и жидкого натрия подобно способу натриетермического восстановления тетраоксида титана.

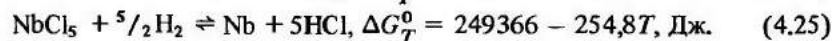
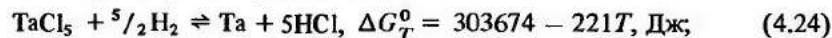
* Martin W. Metal halide reduction with molten sodium/potassium alloy. Заявка WO 86/07097, междунар. РСТ. Заявлено 27.05.85; опубл. 04.12.86. МКИ с 22В 34/12, 5/04.

3. Восстановление галогенидов тантала и ниобия водородом

Среди вариантов водородного восстановления галогенидов тантала и ниобия (хлоридов и фторидов) получил развитие и практически используется способ восстановления паров галогенидов водородом на поверхности нагретых подложек. Если подложкой служат проволока (или лента) тантала и ниобия, в результате получают прутки чистых металлов. Этим же способом наносят покрытия тантала или ниобия на детали из других металлов и неметаллических материалов [38, 39]. Кроме того, известны способы восстановления галогенидов водородом с получением порошков ниобия и тантала, однако их не применяют в промышленной практике.

Восстановление пентахлоридов тантала и ниобия водородом на нагретых подложках

Взаимодействие пентахлоридов тантала и ниобия с водородом описывается суммарными реакциями:



Эти реакции эндотермические, обратимые. Константы равновесия увеличиваются с температурой. Значению $K_p = 1,0$ соответствуют температуры 1370 К для TaCl_5 и 978 К для NbCl_5 . Для обеспечения приемлемой степени превращения необходим значительный избыток водорода и проведение процесса при температурах, на 200 – 250 К превышающих указанные. Исследованию кинетики осаждения металлов и установлению оптимальных режимов процессов посвящен ряд работ советских исследователей [40 – 44].

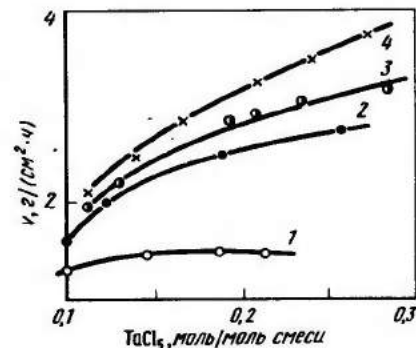
Скорость осаждения металлов зависит от температуры подложки, от концентрации пентахлорида в газовой смеси, от общей скорости газового потока, а также от геометрии реактора. Процесс включает стадии диффузионного подвода водорода и пентахлорида к поверхности подложки, адсорбцию реагентов, химическое взаимодействие с образованием зародыша восстановленного металла и его пристройку к кристаллам подложки, отвод газообразного продукта реакции (HCl) в ядро потока.

В интервале температур подложки 925 – 1265°C в условиях движущегося потока газовой смеси относительно поверхности подложки скорость осаждения контролируется химической стадией. При осаждении на внутренней поверхности трубки скорость осаждения, мкм/мин, по данным работы [47], описывается выражениями:

$$w_{\text{Nb}} = 5,08 \cdot 10^4 \exp(-11950/T),$$

$$w_{\text{Ta}} = 2,65 \cdot 10^3 \exp(-7410/T).$$

Рис. 44. Зависимость скорости осаждения тантала на ленте v от концентрации пентахлорида тантала в газовой смеси при различных температурах, °С: 1 – 1000; 2 – 1150; 3 – 1400; 4 – 1600



Значения энергии активации равны 98 и 60,7 кДж/моль соответственно. Следует учитывать, что при температурах выше 1300°C возможно частичное восстановление хлоридов не на поверхности подложки, а в газовой фазе с образованием тонкодисперсных частиц металлов, уносимых с газовым потоком. Кроме того, некоторая доля NbCl_5 восстанавливается в газовой фазе до NbCl_3 , уносимого газовым потоком. Оба фактора ведут к снижению степени осаждения металлов на подложках.

Я.М.Поляков, Л.А.Нисельсон и А.Н.Крестовников изучали скорость осаждения тантала на танталовой ленте толщиной 0,2 мм, шириной 5 мм при длине нагретой зоны 100 мм (ленту нагревали электрическим током). Температуру варьировали от 1000 до 1600°C, концентрация TaCl_5 в смеси с водородом находилась в пределах 0,1 – 0,3 моль/моль смеси.

Ниже приведена зависимость скорости осаждения тантала от температуры при постоянной концентрации хлорида в газовой смеси, равной 0,10 – 0,11 моль/моль смеси [40]:

Температура, °С	1000	1150	1400	1600
Скорость осаждения, г/(см ² ·ч)	1,36	1,62	1,9	1,98

На рис. 44 приведена зависимость скорости осаждения тантала на ленте от концентрации TaCl_5 в газовой фазе [40]. Авторы отмечают, что при каждой температуре имеется максимальная концентрация хлорида, выше которой скорость осаждения от концентрации не зависит.

Степень превращения в металл составляет 20 – 30 %, что определяется кинетикой процесса в конкретных условиях, определяемых геометрией аппарата и скоростью потока. С увеличением последнего эффективность использования хлорида уменьшается.

На рис. 45 приведен один из вариантов установки для получения тантала рассматриваемым способом. Пары пентахлорида тантала поступают из испарителя в смеси с водородом в цилиндрический реак-

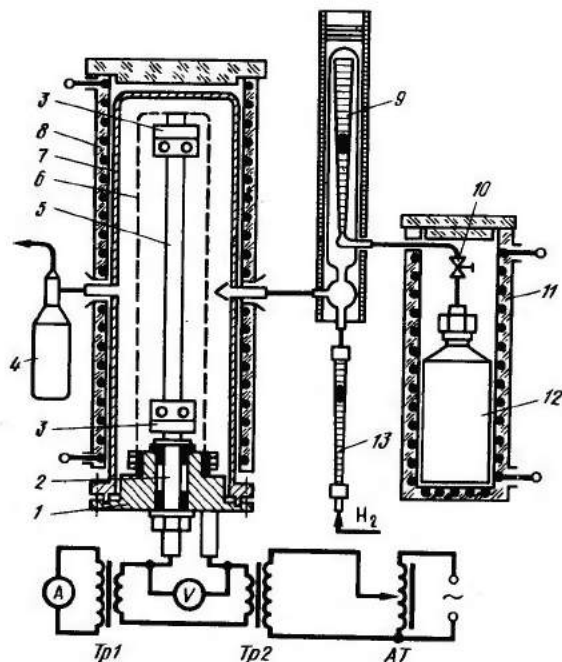


Рис. 45. Схема установки для получения тантала и ниобия восстановлением пентахлоридов водородом на нагретой подложке:

1 – фланец реактора; 2 – изолированный электроподвод; 3 – зажимные контакты; 4 – конденсатор для непрореагировавшего хлорида; 5 – танталовая лента (подложка); 6 – экран с отверстиями; 7 – корпус реактора; 8 – нагреватель реактора; 9 – обогреваемый ротаметр для расхода пентахлорида тантала; 10 – игольчатый вентиль; 11 – электропечь; 12 – испаритель пентахлорида тантала; 13 – ротаметр для водорода

тор, в центре которого закреплена танталовая лента, нагреваемая прямым пропусканием электрического тока. Для равномерного распределения парогазовой смеси по длине ленты вокруг нее расположен экран из коррозионностойкой стали с отверстиями [41].

Оптимальные условия осаждения применительно к аппарату, приведенному на рис. 45, установлены Я.М.Поляковым [46] с использованием метода математического планирования эксперимента. Критериями оптимизации служили скорость осаждения и степень превращения хлорида.

Рекомендован следующий оптимальный режим осаждения: температура подложки 1200 – 1300°C; скорость подачи водорода 0,25 – 0,3 м²/ч; скорость подачи пентахлорида тантала 1,5 – 2 кг/ч; концентрация пентахлорида в газовой смеси 24 – 33 % (объемн.). Ши-

рина ленты 5 – 10 мм. В этих условиях скорость осаждения тантала находится в интервале 0,17 – 0,22 кг/ч, степень его использования 19 – 32 %. В результате осаждения при указанных оптимальных режимах получаются плотные, с кристаллической огранкой поверхности, прутки тантала. Они могут быть прокатаны в лист, использованы для переплавки в электронно-лучевой печи или превращены в высокочистый порошок (путем гидрирования прутка, измельчения и дегидрирования порошка). Непрореагировавший TaCl₅ конденсируют и снова используют. Расход электроэнергии равен 7 – 15 кВт · ч на 1 кг тантала.

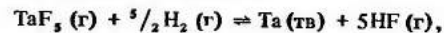
Закономерности и условия осаждения ниобия из пентахлорида подобны рассмотренным для тантала [45, 48]. Однако процесс осложняется тем, что часть NbCl₅ восстанавливается в газовой фазе на некотором расстоянии от нагретой подложки до нелетучего NbCl₃, оседающего на стенках реактора. Это снижает прямой выход в металл и требует периодической чистки реактора.

Чистота осажденных металлов определяется в основном содержанием примесей в исходных хлоридах. Глубокая очистка последних достигается методом ректификации.

Восстановление пентафторидов тантала и ниобия водородом на нагретых подложках

Данные, касающиеся восстановления фторидов тантала и ниобия водородом, обобщены в монографии Ю.М.Королева и В.И.Столярова [50] и представлены в ряде публикаций [51 – 56].

Взаимодействие пентафторидов тантала и ниобия с водородом описывается суммарными реакциями:



$$\Delta H_{298\text{K}} = 418 \text{ кДж/моль};$$

(4.26)

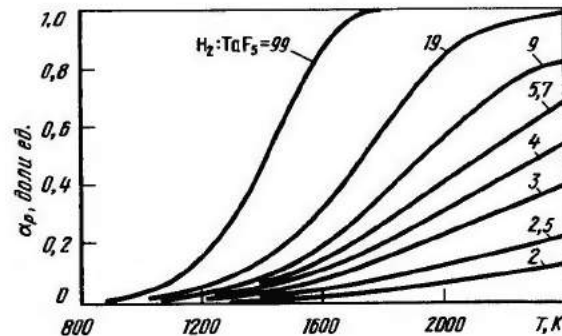


Рис. 46. Зависимость степени равновесного превращения TaF₅, α_p от температуры при различном молярном отношении H₂ : TaF₅ [50]

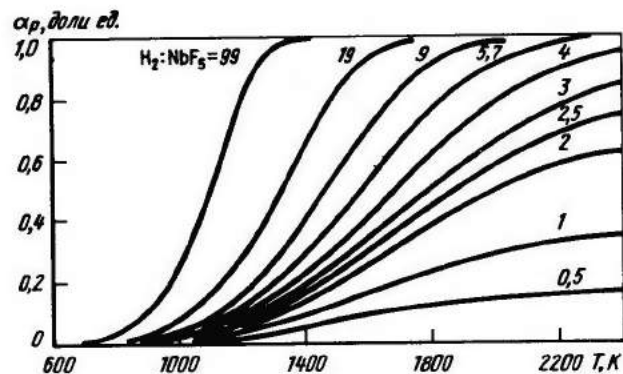


Рис. 47. Зависимость степени равновесного превращения NbF_5 , α_p от температуры при различном молярном отношении $H_2 : NbF_5$ [50]

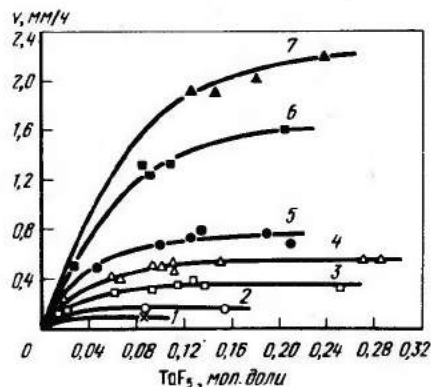


Рис. 48. Зависимость скорости осаждения тантала ν от концентрации TaF_5 в газовой смеси [50] при различных температурах, $^{\circ}C$: 1 - 900; 2 - 1000; 3 - 1100; 4 - 1200; 5 - 1300; 6 - 1630; 7 - 1750

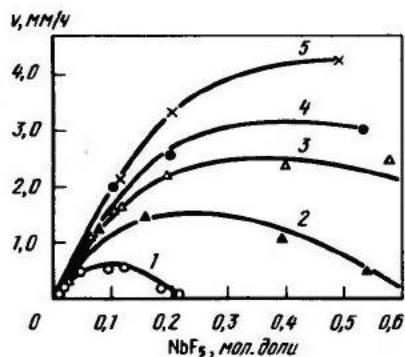
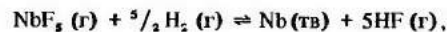


Рис. 49. Зависимость скорости осаждения ниобия ν от концентрации NbF_5 в газовой смеси [50] при различных температурах, $^{\circ}C$: 1 - 1000; 2 - 1130; 3 - 1290; 4 - 1490; 5 - 1660



$$\Delta H_{298K} = 376 \text{ кДж/моль.}$$

(4.27)

Обе реакции эндотермические. Значение $K_p = 1$ при температуре 923 K для TaF_5 и 723 K для NbF_5 . Приемлемые для практики степени равновесного превращения, равные 30 - 40 %, достигаются при температурах 1573 - 1623 K при большом избытке водорода (рис. 46 и 47).

Кинетику процесса изучали по скорости осаждения металлов на поверхности молибденовой проволоки диаметром 3 мм, длиной 300 мм, закрепленной в центре камеры диаметром 50 мм [50, 53 - 56]. Скорость количественно оценивали измерением диаметра и взвешиванием проволоки.

На рис. 48 и 49 приведены зависимости скорости осаждения тантала и ниобия от концентрации пentaфторида в газовой смеси при различных температурах. При каждой температуре с ростом концентрации фторида скорость увеличивается, достигая максимального значения. В некотором интервале концентраций сохраняется независимость скорости от концентрации фторида (нулевой порядок), а затем с дальнейшим возрастанием его содержания скорость осаждения понижается, порядок по концентрации фторида становится отрицательным (рис. 50).

В случае восстановления TaF_5 в области низких концентраций фторида (до $\sim 0,1$ мол. доли, первый порядок по реагенту) при температуре до $1250^{\circ}C$ реализуется кинетический режим (энергия активации 67 ± 4 кДж/моль), выше $1250^{\circ}C$ процесс лимитируется внешней диффузией. При высоких концентрациях фторида, соответствующих максимальной скорости осаждения (нулевой порядок по концентрации фторида) во всем интервале температур 900 - $1750^{\circ}C$ процесс протекает в кинетической области. По данным авторов работы [52], скорость осаждения тантала, мм/ч, (см. рис. 50) равна

$$\nu_{Ta} = \frac{10^{12} N_{H_2} N_{TaF_5} \exp(-75300/RT)}{[18,5 N_{H_2} + N_{TaF_5} \exp(1670/RT)]^2 T^2},$$

(4.28)

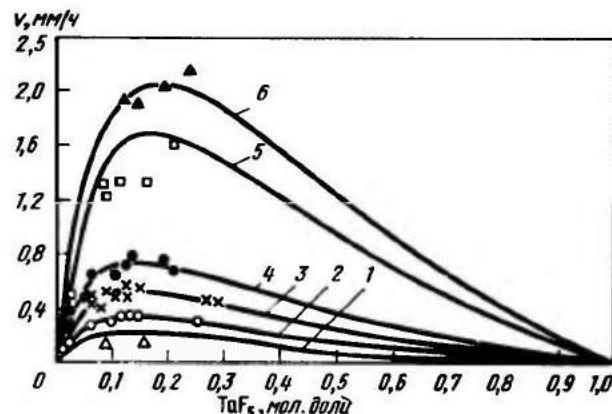


Рис. 50. Зависимость расчетных (кривые) и экспериментальных (точки) скоростей осаждения тантала при атмосферном давлении от концентрации TaF_5 и температуры [50], $^{\circ}C$:

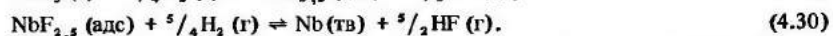
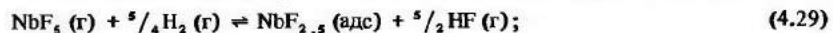
1 - 1000; 2 - 1100; 3 - 1200; 4 - 1300; 5 - 1630; 6 - 1750

где T – температура, К; N_{H_2} и N_{TaF_5} – мольные доли H_2 и TaF_5 в газовой смеси; $R = 8,3$ кДж/(моль · К).

По представлениям авторов восстановление TaF_5 происходит через стадию образования промежуточного фторида TaF_{5-x} (например, TaF_3), который быстро диспропорционирует на Ta и TaF_5 , причем лимитирующей является первая стадия.

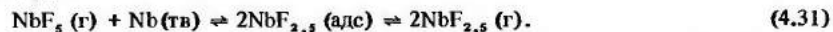
В случае восстановления NbF_5 в области низких концентраций фторида (до ~ 0,1 мол. доли) до $1200^\circ C$ процесс лимитируется химической стадией (кажущаяся энергия активации 50,2 кДж/моль), выше $1200^\circ C$ – внешней диффузией, что сходно с закономерностями для тантала. Однако в области концентраций фторида, отвечающих максимальной скорости осаждения, выявляются различия. В интервале температур 900 – 1660 $^\circ C$ наблюдаются две кинетические стадии (а не одна, как в случае тантала) с кажущимися энергиями активации 175 кДж/моль при 900 – 1100 $^\circ C$ и 50,2 кДж/моль при 1100 – 1600 $^\circ C$.

Восстановление пентафторида ниобия до металла протекает в две стадии:



По всей вероятности, в области низких температур (до 1100 $^\circ C$) лимитирующей является вторая стадия, а при более высоких температурах – первая стадия [50].

Установлено, что восстановление NbF_5 водородом сопровождается частичной сублимацией промежуточного фторида $NbF_{2,5}$, который может образоваться не только по реакции (4.29), но также в результате взаимодействия пентафторида с ниобием:



Это приводит к снижению степени превращения пентафторида ниобия в металл [52].

Для области концентраций NbF_5 в газовой смеси примерно до 0,2 мол. долей скорость осаждения ниобия v_{Nb} , мм/ч, можно рассчитывать по приближенному уравнению [53]:

$$v_{Nb} = \frac{3,9 \cdot 10^9 N_{H_2} N_{NbF_5} \exp(-50200/RT)}{[N_{H_2} + 2,5 N_{NbF_5} \exp(4180/RT)]^2}, \quad (4.32)$$

При температурах подложек 1250 – 1350 $^\circ C$ и 0,1 – 0,3 мол. доли фторидов ниобия и тантала в газовой смеси соответствующих кинетическим областям протекания процессов, образуются плотные осадки (относительная плотность 98 – 100 %) с кристаллической огранкой поверхности. Они имеют столбчатую структуру. Содержание фтора в металлах (4 – 7) · 10⁻⁴ % (по массе).

Прутки тантала и ниобия, получаемых рассматриваемым способом, наращивают в реакторе, принципиальная схема которого дана на рис. 51. Расположенная в центре реактора проволока из ниобия или тантала нагревается электрическим током до 1250 – 1350 $^\circ C$. Стенки реактора должны иметь температуру не выше 300 $^\circ C$. В этом случае реактор может быть изготовлен из никеля, монеля (сплав никеля с медью), нихрома, сплава инконель, устойчивых в среде фторидов и фтористого водорода до 300 $^\circ C$.

Газовая смесь поступает в реактор из испарителя, нагретого до 150 – 200 $^\circ C$. Над жидким пентафторидом пропускается высококачистый водород, реакционная смесь подается в верхнюю распределительную головку реактора. Непроагировавший фторид конденсируют в сборнике-конденсаторе при 20 – 40 $^\circ C$ и вновь используют. Фтористый водород поступает в орошаемые известковым

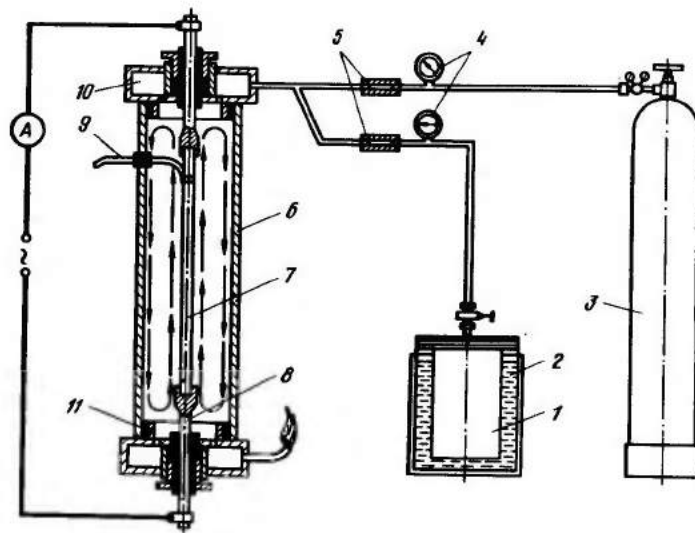


Рис. 51. Принципиальная схема реактора для восстановления тантала и ниобия водородом из пентафторидов на горячих подложках:

1 – испаритель TaF_5 ; 2 – изолированный электроподвод; 3 – баллон с водородом; 4 – дифференциальный манометр; 5 – никелевые капилляры; 6 – реакционная камера; 7 – подложка; 8 – токоподвод; 9 – термопара; 10 – распределительная камера; 11 – сальниковое уплотнение

молоком скрубберы или поглощается в колонках, заполненных кусковым карбонатом кальция. Подробно процесс осаждения и варианты аппаратов описаны в работе [50].

Восстановление пентагалогенидов тантала и ниобия водородом с получением металлических порошков

По аналогии с галогенидами вольфрама и молибдена [57, 58] принципиально возможно восстановление хлоридов и фторидов тантала и ниобия водородом в кипящем слое с получением гранулированных порошков с размерами гранул 200 – 400 мкм. Возможно также получение тонкодисперсных порошков восстановлением галогенидов водородом в низкотемпературной плазме. Однако применительно к получению тантала и ниобия эти способы в литературе не описаны. Для получения порошкообразного ниобия из пентахлорида Макинтош и Бродлей предложили двустадийный вариант восстановления водородом [59]. Первая стадия – восстановление $NbCl_5$ при 500 $^\circ C$ до малолетучего $NbCl_3$: парогазовую смесь пропускали через трубу, нагретую до указанной температуры, где осаждался твердый $NbCl_3$. Эту стадию можно, по всей вероятности, проводить, восстанавливая $NbCl_5$ в кипящем слое частиц $NbCl_3$.

Вторую стадию – восстановление твердого $NbCl_3$ до ниобия – проводили в молибденовых лодочках, перемещаемых вдоль трубчатой печи при постепенном подъеме температуры от 650 до 800°C. Существенным затруднением является наблюдаемое при температуре выше 650°C диспропорционирование $NbCl_3$ (и образующейся при восстановлении промежуточной фазы $NbCl_{2,67}$ или $NbCl_2$) с образованием ниобия и летучих высших хлоридов ($NbCl_5$ и $NbCl_4$) [60 – 62]. По данным авторов работы [60], трихлорид ниобия при температурах выше 600°C распадается преимущественно с образованием $NbCl_4$.

Вследствие этого в процессе восстановления ниобий получается по двум реакциям:



Это снижает общий выход ниобия, который при 650°C не превышал 80 % [59]. По данным авторов работы [63], остаточное содержание хлора в восстановленном порошке изменяется от 0,1 % (по массе) при температуре восстановления 700 – 800°C до 0,01 – 0,003 % (по массе) после восстановления при 900 – 1000°C. Другие характеристики порошков не приведены. Практическое использование рассмотренного способа неизвестно.

4. Электролитические методы получения и рафинирования тантала и ниобия

Разработаны различные варианты электролитического получения и рафинирования тантала и ниобия в расплавленных средах. По составу электролиты можно подразделить на две группы:

а) оксифторидно-хлористые, основой которых служит солевая смесь из K_2TaF_7 (или K_2NbF_7), и фторидов и хлоридов калия или натрия, в которую вводят оксиды Ta_2O_5 или Nb_2O_5 ;

б) бескислородные фторидно-хлоридные или чисто хлоридные – с питанием ванны комплексными фторидами (K_2TaF_7 или K_2NbF_7) или пентахлоридами ($TaCl_5$ или $NbCl_5$).

Электролитическое рафинирование проводят в расплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов, содержащих K_2TaF_7 или K_2NbF_7 , а также в расплавах хлоридов щелочных металлов, содержащих хлориды тантала или ниобия.

Ниже отдельно рассмотрены процессы получения тантала и ниобия электролизом, так как ниобий существенно отличается по поведению от тантала, особенно в оксифторидно-хлоридных электролитах.

Наиболее полный обзор электролитических способов получения и рафинирования тантала и ниобия содержится в работе [64].

Электролитическое получение тантала из оксифторидно-хлоридных электролитов

Как уже отмечалось, электролитический способ, наряду с натриетермическим, распространен в промышленной практике получения тантала. Преимущественно применяют электролиз тантала в оксифторидно-хлоридных расплавах. В течение многих лет этот способ использовала ведущая по производству тантала американская фирма "Фонстил", часть тантала этим способом получают в ряде стран Европы и в Японии [21, 22, 65, 67]. Широкие исследования и промышленные испытания этого метода проведены в СССР [64].

Рассматриваемый способ электролитического получения тантала во многом сходен с электролитическим получением алюминия в криолито-глиноземных расплавах.

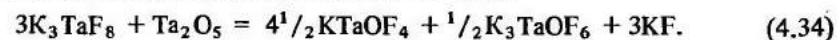
Состав и свойства электролитов, режим электролиза

Основой электролита служит солевой расплав $KF - KCl - K_2TaF_7$, в котором растворяют Ta_2O_5 .

Применение электролита, содержащего лишь одну соль – K_2TaF_7 , практически невозможно вследствие непрерывного анодного эффекта при использовании графитового анода. Электролиз возможен из ванны, содержащей K_2TaF_7 , KCl и $NaCl$. Однако недостаток этого электролита заключается в накоплении в нем в процессе электролиза фтористых солей, что снижает критическую плотность тока, при которой наступает анодный эффект. Этот недостаток устраняется введением в электролит Ta_2O_5 . Конечный результат электролиза в этом случае – электролитическое разложение оксида тантала с выделением на катоде тантала, а на аноде кислорода, реагирующего с графитом анода с образованием CO и CO_2 .

Выбор оптимального состава электролита базируется на исследованиях солевых систем и электрохимических свойствах расплавов. На рис. 52 приведена диаграмма плавкости системы $K_2TaF_7 - KCl - KF$ по данным [69]. В этой системе установлены две двойные соли $K_2TaF_7 \cdot KF$ (или K_3TaF_8) и $K_2TaF_7 \cdot KCl$ (или K_3TaF_7Cl) и три неинвариантные точки: E_1 – тройная эвтектика при 580°C и составе: 41,5 % (мол.) KF , 51,5 % (мол.) KCl и 7,0 % (мол.) K_2TaF_7 ; E_2 – тройная эвтектика при 710°C и составе: 11,6 % (мол.) KF , 8,7 % (мол.) KCl и 79,7 % (мол.) K_2TaF_7 ; p – перитектическая точка при 678°C и составе: 62,0 % (мол.) KF , 19,0 % (мол.) KCl и 19,0 % (мол.) K_2TaF_7 . Все составы электролитов, предложенные различными авторами, находятся в левой области фазового треугольника $KF - KCl - K_2TaF_7 \cdot KCl$.

При введении Ta_2O_5 в расплав, содержащий K_3TaF_8 , K_3TaF_7Cl , KF и KCl , оксид тантала взаимодействует с фторониобатами с образованием оксифторидных комплексов [70]:



тока и температуры на качество танталового порошка, выход по току и извлечение [68, 74 – 80].

В табл. 33 приведены составы электролитов, рекомендованные различными авторами.

В большей части предложенных составов электролитов концентрация K_2TaF_7 находится в пределах 8,5 – 15 % (по массе), а концентрация Ta_2O_5 в пределах 3 – 5 % (по массе). Концентрация Ta_2O_5 примерно соответствует или несколько ниже необходимой для образования комплекса K_3TaOF_6 по реакции (4.35). Растворение этого соединения обеспечивается введением в состав электролита KF. Из всех исследованных электролитов лучшими по показателям электролиза являются легкоплавкие электролиты с отношением KCl : KF, равным 2 или 1 (по массе) при указанных пределах концентрации K_2TaF_7 . В том случае, когда в электролите отсутствует KF (табл. 33, состав № 4), приходится вводить в электролит большой избыток K_2TaF_7 по сравнению со стехиометрией реакции (4.35) для обеспечения растворения оксофторидного комплекса.

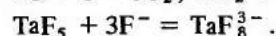
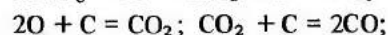
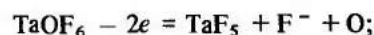
Критические плотности тока возрастают с увеличением концентрации Ta_2O_5 , K_2TaF_7 и KCl (рис. 53 и 54) [64, 79].

На основании полученных данных о влиянии состава электролита (выход по току, извлечение, качество порошка тантала) советские исследователи обосновали следующий оптимальный состав элек-

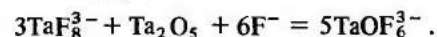
тролита: 12,5 % (по массе) K_2TaF_7 , остальное KCl и KF в отношении 2 : 1 (по массе). Концентрация Ta_2O_5 , вводимой в солевую смесь, равна 2,5 – 3,5 % (по массе). При температуре электролиза 700 – 720°C, непрерывном питании ванны Ta_2O_5 (т.е. при минимальном числе анодных эффектов) катодной плотности тока 30 – 50 А/дм² и отношении $D_a : D_k = 2 : 4$ прямое извлечение тантала составляет в среднем 87 – 93 %, выход по току 80 % [79, 80].

При электролизе на катоде происходит ступенчатый разряд ионов: $Ta^{5+} + 2e \rightarrow Ta^{3+} + 3e \rightarrow Ta^0$. Присутствие в расплавах ионов Ta^{5+} в результате диссоциации фторидных комплексов установлено Рамо [85, 86]. Скорость катодного процесса определяется разрядом ионов Ta^{3+} . На аноде выделяется кислород, образующий в результате взаимодействия с углеродом диоксид CO_2 и оксид CO. При температурах электролиза 700 – 750°C состав газов следующий, %: CO_2 90 – 95; CO 5 – 7; O_2 0,2 – 0,3 [74, 75]. В отсутствие анодного эффекта в газах не обнаружено содержание CF_4 .

Процесс на аноде можно представить следующими реакциями [68]:



Ионы TaF_8^{3-} , реагируя с вводимым в расплав Ta_2O_5 , образуют вновь ионы $TaOF_6^{3-}$:



Практика электролиза

В промышленной практике электролиз большей частью проводят в тигле-катоде с центральным графитовым анодом. Тигель-катод может быть изготовлен из стали, однако лучше использовать никель или нихром. Коррозия последних в расплавах K_2TaF_7 , KCl, KF, Ta_2O_5 при 700 – 720°C равна примерно 0,5 – 0,6 мг/(см² · ч), а коррозия стали 1,0 – 1,1 мг/(см² · ч) [64].

Температура расплава (700 – 750°C) поддерживается за счет джоулева тепла, что обеспечивается достаточно большой объемной плотностью тока. На рис. 55 показана электролизная установка для получения тантала из оксидно-хлоридных расплавов, разработанная в СССР [79, 80]. Оксид тантала подается в ванну периодически питателем или непрерывно в полый анод. При таком способе питания предотвращается механическое загрязнение катодного осадка оксидом. Для удаления газов предусмотрен бортовой отсос.

Режим проведения электролиза следующий. Исходную смесь солей оптимального состава, [12,5 % K_2TaF_7 ; 58,3 % KCl; 29,2 % (по массе) KF], загружают в тигель-катод и расплавляют ее при помо-

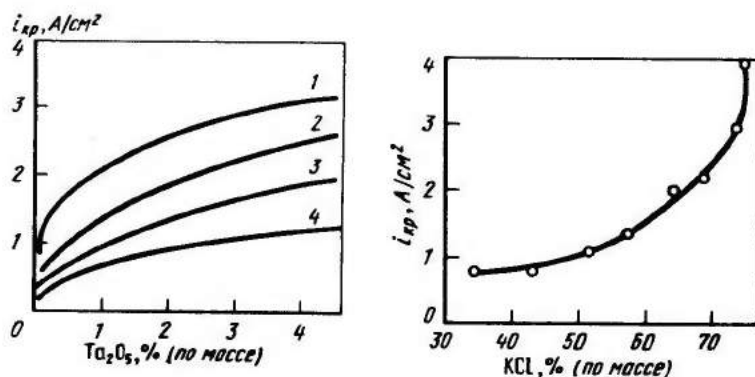


Рис. 53. Зависимость критической анодной плотности тока от концентрации Ta_2O_5 в электролите с постоянным соотношением KCl : KF = 2 : 1 при $t = 720^\circ C$. Концентрация K_2TaF_7 , % (по массе): 1 – 15,0; 2 – 12,5; 3 – 10,0; 4 – 5,0

Рис. 54. Зависимость критической анодной плотности тока от изменения соотношения концентраций в электролите KCl : KF при постоянных концентрациях K_2TaF_7 (12,5 %) и Ta_2O_5 (1,0 %) и $t = 780^\circ C$

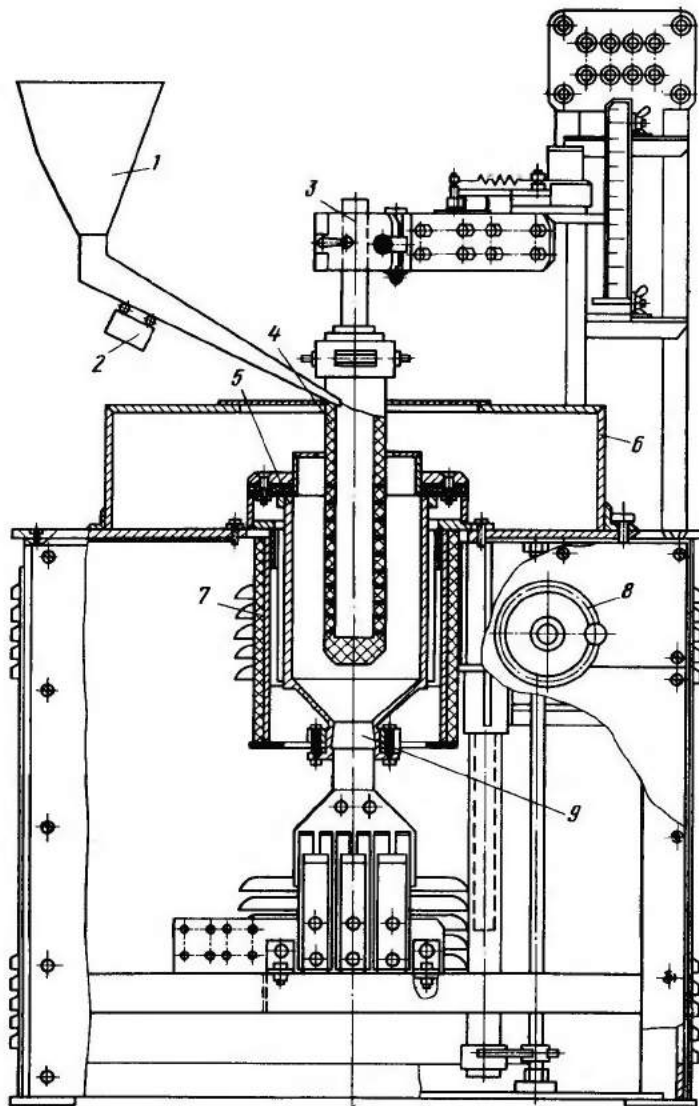


Рис. 55. Схема электролизной установки для получения тантала из оксофторидно-хлоридных расплавов:

1 — бункер с питателем Ta_2O_5 ; 2 — электромагнитный вибратор; 3 — кронштейн с креплением для анода; 4 — полый графитовый анод; 5 — тигель-катод из ниохрома; 6 — крышка; 7 — теплоизолирующий стакан; 8 — штурвал для подъема анода; 9 — пробка со стержнем для подвода тока

ши графитовой вставки, замыкающей катод и анод. После полного расплавления электролита вставку удаляют и в ванну добавляют Ta_2O_5 до прекращения анодного эффекта и создания необходимой остаточной концентрации оксида. Затем процесс ведут при непрерывной или периодической подаче Ta_2O_5 , обеспечивающей его концентрацию $\sim 3\%$.

Электролиз проводят при катодной плотности тока $30 - 50 \text{ А/дм}^2$, анодной плотности тока $120 - 160 \text{ А/дм}^2$ и объемной плотности тока $125 - 135 \text{ А/дм}^3$. Температуру поддерживают в пределах $680 - 720^\circ\text{C}$. При указанных значениях плотности анодного тока анодный эффект наступает при снижении концентрации Ta_2O_5 в электролите до $1,5 - 2\%$ (см. рис. 53).

В процессе электролиза на дне и стенках тигля-катода осаждается тантал в форме дендритов. Для поддержания постоянного уровня расплава в тигель периодически добавляют смесь солей исходного состава. По мере накопления катодного осадка анод постепенно поднимают для предотвращения утечки тока вследствие контакта анода с осадком. Электролиз ведут до заполнения катодным осадком примерно $2/3$ полезного объема тигля. По окончании электролиза проводят "выработку" Ta_2O_5 — постепенно снижают силу тока до застывания расплава. При этом остаточная концентрация оксида в электролите снижается до $0,5 - 1,0\%$. Затем анод удаляют из ванны. Тигель вместе с электролитом и катодным осадком осаждают. При описанных режимах электролиза выход по току достигает 80% , расход электроэнергии составляет $2300 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 т тантала.

В рассматриваемом способе осуществления электролиза применена вакуум-термическая очистка катодного осадка [79, 80]. Способ основан на отдалении дендритов тантала от электролита путем выплавки последнего в атмосфере аргона и последующего испарения остатка солей в вакууме. Преимущества способа состоят в исключении операции выборки массы электролита с порошком из тигля, обеспечении полного возврата солей на последующие операции электролиза. Процесс проводят в аппарате, показанном на рис. 56.

Реторту, в которой вмонтирован тигель, откачивают, заполняют аргоном и при подъеме температуры от 630 и 1000°C выплавляют электролит. Затем создается разрежение $0,13 - 0,066 \text{ Па}$ и остаток солей отделяется испарением при $900 - 1000^\circ\text{C}$. На стенках тигля остаются слабоспекшиеся дендриты тантала, их извлекают, измельчают в порошок, который поступает на операции вакуумного рафинирования. Выплавленный электролит и конденсат возвращают на электролиз.

Следует отметить, что удаление Ta_2O_5 происходит с выплавляемым электролитом (примерно 70%), т.е. в растворенном виде.

Другой вариант отделения катодного осадка от электролита ис-

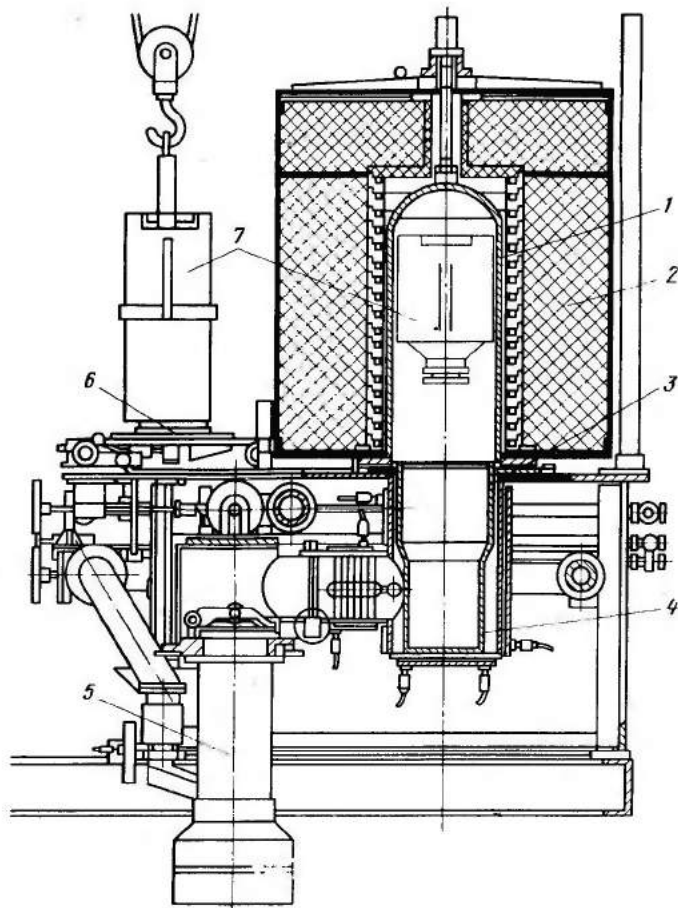


Рис. 56. Схема установки для вакуум-термической очистки катодных танталовых осадков:

1 – реторта; 2 – колокольная электропечь; 3 – конденсатор; 4 – стакан-сборник электролита; 5 – диффузионный насос; 6 – тележка для загрузки тигля-катода; 7 – тигель-катод

пользуют на предприятии фирмы "Фэнстил" в США [66, 81, 87, 88]. Электролиз проводят в стальном никелевом или чугунном тигле диаметром 35 см, высотой 40 см, служащем катодом. В центре тигля – графитовый стержень-анод. Состав электролита, % (по массе): K_2TaF_7 10; KCl 45; KF 40; Ta_2O_5 5. Электролиз проводят при 700 – 850°C. В расплав периодически по ходу электролиза добавляют Ta_2O_5 . После заполнения тигля катодным осадком до допус-

тимого предела анод удаляют. Охлажденную массу застывшего электролита дробят на куски на щековой дробилке и затем измельчают в вибромельнице в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. При этом большая часть солей электролита отделяется от частиц танталового порошка и возвращается на последующие операции электролиза.

Отделение остатка солей, а также частиц графита проводят на концентрационном столе. Для отделения следов солей, а также ряда примесей (железо и др.) порошок последовательно обрабатывают водой, соляной кислотой или царской водкой, разбавленным раствором едкого кали и затем слабым раствором плавиковой кислоты. После промывки водой порошок сушат и, если необходимо, классифицируют по крупности частиц. Описанный способ очистки катодных осадков несомненно уступает вакуум-термическому. Он многостадийен, возврат солей на электролиз менее полный.

В электролизерах типа металлический тигель-катод, в центре – графитовый анод реализован процесс электролиза также на французских предприятиях [82] и установке фирмы "Хобокен" в Бельгии [84]. Помимо этого, применяют вариант, в котором графитовый тигель служит анодом, а в центре находится металлический стержень-катод. Такого типа электролизеры использовали до второй мировой войны в Германии на предприятии фирмы "Сименс-Гальске" [89] и применяют на заводе "Хигаси Нагахара" фирмы "Сова дэнко" (Япония) [87].

При работе с центральным катодом порошок осаждается на нем в форме "груши". Недостаток этого варианта – частичное опадение осадка на дно ванны. Усложняющее обстоятельство – необходимость частой смены катода. Отделение электролита от катодного осадка можно проводить, как описано выше по способу предприятия "Фэнстил" или вакуум-термическим способом.

Характеристика электролитических порошков тантала

Электролитические порошки тантала в отличие от натриетермических крупнозернистые. Интервал набора зерен примерно от 20 до 200 мкм. Фракционный состав порошков зависит от состава электролита и режима электролиза. Рядом исследователей установлено, что средний размер частиц возрастает при увеличении концентрации Ta_2O_5 до предела растворимости, зависящего от концентрации K_2TaF_7 ; при уменьшении отношения KCl : KF; при увеличении катодной плотности тока (от 10 до 150 А/дм²). Размер частиц уменьшается с повышением температуры от 700 до 900°C [64, 76, 78]. Варьируя условия электролиза, можно получать порошки различного гранулометрического состава.

Порошки, полученные по технологии предприятия "Фэнстил" имеют следующий фракционный состав по крупности: 30 % + 77 мкм, 40 % от 77 до 36 мкм; 30 % < 36 мкм [88]. По данным Майерса [74], отмытые танталовые порошки при электролизе из ванны состава, % (по массе): K_2TaF_7 10,0; KCl 52,5; KF 33,5; Ta_2O_5 4,0 при $D_k = 50$ А/дм² и температуре 730 – 750°С имели следующий гранулометрический состав: 30 % + 77 мкм; 29 % от 77 до 44 мкм; 20 % от 44 до 36 мкм; 18 % < 36 мкм.

Фракционный состав порошков после вакуумной термической очистки от солей и мокрого измельчения такой [64]: 37,4 % от 104 до 60 мкм; 20,6 % от 60 до 44 мкм; 42 % < 44 мкм.

Содержание металлических примесей в порошках в основном определяется чистотой исходных соединений. По данным исследования В.И.Константинова и сотр., для получения танталовых порошков с содержанием контролируемых металлических примесей на уровне $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{-3}$ % (по массе) в исходном Ta_2O_5 содержание никеля, железа, вольфрама, молибдена не должно превышать $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{-3}$ % (по массе), олова, хрома, ванадия, кремния – до $(3 - 5) \cdot 10^{-3}$ % (по массе), а более электроотрицательных элементов титана, циркония, алюминия – до 0,2 %. При многократном обороте электролита с содержанием 12,5 % K_2TaF_7 их концентрация допустима до 1,0 – 1,2 % (по массе).

Содержание кислорода в порошках находится в пределах 0,1 – 0,2 % (по массе), что ниже, чем в натриетермических порошках, и объясняется крупностью частиц. Углерод содержится в порошках в количестве 0,1 – 0,3 %.

В качестве примера приведем состав порошка предприятия "Фэнстил", % (по массе): Ta 99,75; Nb 0,3; Fe 0,015; Ni < 0,002; Si 0,02; N 0,01; C 0,16; O 0,17 [88].

Однако непосредственное использование порошков для изготовления электролитических конденсаторов невозможно вследствие высокого содержания в них углерода. Для снижения содержания углерода до $\leq 0,005$ % предложена обработка порошков растворами сильных окислителей [90] или вакуум-термическая обработка.

Эффективный метод очистки от углерода и других примесей – нагревание порошка при температуре $\sim 1800^\circ\text{C}$ в высоком вакууме – порядка 0,0066 Па. Этот способ используют на заводе "Хагаси Нахагара" фирмы "Сова дэнко" в Японии при получении конденсаторного порошка [67].

Фирмой "Сибя" для получения конденсаторного порошка предложено электролитический порошок прессовать в таблетки и спекать их в течение 40 мин при 1950 – 2000°С в вакууме < 0,013 Па. Спеченные таблетки затем гидрируют, измельчают и порошок дегидри-

руют. Состав получаемого порошка следующий, % (по массе): кислорода 0,0015, углерода 0,0036; Fe, Cr, Al, Si, Ca по 0,0001; никеля 0,0002.

Электролиз тантала из бескислородных электролитов

Как уже отмечалось, можно получать тантал электролизом расплава, содержащего K_2TaF_7 , KCl и NaCl [91 – 94]. В этом случае на катоде разряжаются ионы Ta^{5+} , а на аноде ионы фтора. Фтор реагирует с ионами Cl^- с образованием хлора. Естественно, при этом происходит накопление в электролите KF и NaF. По мере увеличения концентрации последних понижается критическая плотность тока, при которой наступает анодный эффект. Кроме того, одновременно с хлором в анодных газах появляется четырехфтористый углерод. Несмотря на отмеченные сложности, этот вариант электролиза используют на некоторых предприятиях.

Предложенные составы электролитов: K_2TaF_7 20 – 30 % (по массе), остальное NaCl и KCl. Исследования по установлению режимов электролиза проводили в варианте графитовый тигель – анод, в центре металлический стержень – катод. Электролиз рекомендуется проводить при катодной плотности тока 75 – 100 А/дм², анодной плотности 14 – 15 А/дм² и температурах 750 – 800°С. Максимальный выход по току достигает 81 % [92 – 94]. По данным [91, 95], этим способом получали тантал на предприятии фирмы "Юнион Карбайд" (США). Электролиз проводили в графитовом тигле-аноде со съёмными катодами в виде никелевых стержней. Состав электролита, % (по массе): K_2TaF_7 30, NaCl 35, KCl 35. Температура электролиза 750 – 800°С, обогрев наружный. Процесс проводили в атмосфере аргона. Электролиз прекращали при напряжении на ванне свыше 7 В, что свидетельствовало о наступлении анодного эффекта. Катод с анодным осадком поднимали и охлаждали в атмосфере аргона. Затем в анодный тигель загружали свежий электролит и повторяли цикл электролиза. За один цикл на катоде осаждалось 20 – 30 кг металла. Снятый с катода продукт дробили, измельчали, промывали водой и кислотами.

Состав получаемого танталового порошка, % (по массе): < 0,01 Fe; < 0,005 Si; < 0,01 Ti; 0,01 – 0,2 C.

Трудности, связанные с накоплением фторидов щелочных металлов в процессе электролиза расплавов $K_2TaF_7 - KCl - NaCl$, исключаются, если вводить в электролит пентахлорид тантала. В этом случае фторид-ионы реагируют с $TaCl_5$ с образованием фторидного комплекса по реакции



Вследствие этого состав ванны в течение длительного времени остается постоянным, поскольку расходуемым реагентом является $TaCl_5$.

При реализации этого варианта не обязательно вводить в состав электролита K_2TaF_7 , достаточно наличия в нем фторида калия. В исходную смесь солей KF, KCl и NaCl вводят такое количество паров $TaCl_5$, которое соответствует связыванию KF в K_2TaF_7 .

Этот способ электролиза кроме фирмы "Юнион Карбайд" применяет швейцарская фирма "Сибя" [96]. Электролиз проводят в графитовом тигле-аноде с центральным сменяемым катодом. Катодная плотность тока 270 А/дм², анодная 20 А/дм²; выход по току 85 – 88 %, извлечение тантала 91 – 93 %.

Получаемый после водной отмывки и сушки порошок отличается высокой чистотой. Содержание примесей в нем, % (по массе): кислорода 0,008 – 0,015; углерода 0,004 – 0,01; азота 0,002 – 0,005; Fe 0,0003 – 0,003; Ni 0,001 – 0,005; Mn, Cu, Ca, Mg, Al < 0,0001 каждого; Cr, Ti, Zr, W < 0,001 каждого; V, Si, Mo, Sn < 0,0003 каждого.

Преимущества способа электролиза с питанием ванны пентахлоридом тантала по сравнению с электролизом оксифторидно-хлоридного электролита – использование одного соединения тантала ($TaCl_5$) вместо двух (K_2TaF_7 и Ta_2O_5), более высокие показатели по расходу энергии и чистоте порошка. Усложняющее обстоятельство – необходимость приготовления чистого пентахлорида тантала (что сложнее получения K_2TaF_7 и Ta_2O_5) и организации улавливания анодных газов, содержащих хлор.

Электролитическое получение ниобия

В отличие от тантала, электролитический способ получения ниобия мало распространен в промышленной практике. Вместе с тем, выполнено большое число исследований, посвященных его разработке [64]. По аналогии с танталом, можно получать ниобий электролизом оксифторидно-хлоридных расплавов с питанием ванны Nb_2O_5 . Однако показатели процесса значительно хуже, чем для тантала. Наиболее детально этот вариант изучили Вонг и Кэрбай [97]. При рекомендованном авторами оптимальном составе электролита (41,2 % KCl; 55,0 % KF; 2,7 % K_2NbF_7 ; 1,1 % Nb_2O_5) выход по току не превышал 26 %. Это объясняется выделением на катоде наряду с ниобием (в форме дендритов) черного порошка низших оксидов ниобия (при оценке выхода по току черный порошок не учитывали). Кроме того, ниобий в большей мере, чем тантал, склонен к обратному растворению в электролите [98].

Более перспективно получение ниобия из бескислородных фторидно-хлоридных расплавов систем $K_2NbF_7 - KCl - NaCl$ и $NbCl_5 - KCl - NaCl - KF$, аналогично способам, рассмотренным выше для тантала. Поверхность кристаллизации первой из указанных систем является частью поверхности кристаллизации системы $K_2NbF_7 -$

$Na_2NbF_7 - KCl - NaCl$, она приведена на рис. 57. Тройная эвтектика (точка E) имеет состав, % (мол.): K_2NbF_7 19,0; KCl 28,5; NaCl 52,5 и температуру кристаллизации 560°C.

В большей части работ рекомендуется состав электролита, содержащий эквимольную смесь KCl – NaCl с добавлением 10 – 20 % K_2NaF_7 (что соответствует 3 – 6 % ниобия) [92, 101 – 103]. Сплавы такого состава имеют температуру плавления 590 – 600°C. Потенциал выделения ниобия из хлоридно-фторониобатной ванны при 700°C равен 1,10 В [103]. Во всех исследованиях электролиз проводили в графитовом тигле-аноде, катод – металлический или графитовый стержень.

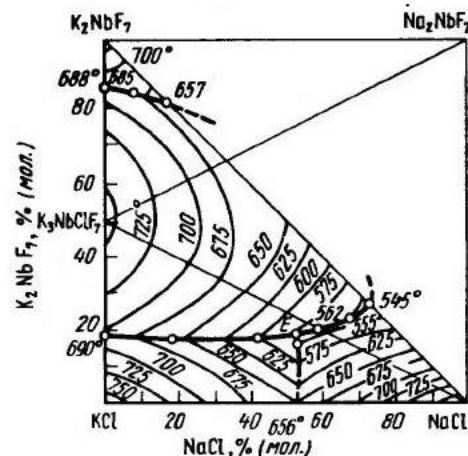


Рис. 57. Диаграмма плавкости системы $K_2NbF_7 - KCl - NaCl$ [99]

Установлено, что выход по току повышается с уменьшением концентрации K_2NbF_7 в электролите и увеличением катодной плотности тока. При приведенном выше составе электролита и катодной плотности тока 140 – 150 А/дм² выход по току равен в среднем 33 % [92] и не превышает 50 – 60 % [103], что ниже, чем при аналогичном электролизе тантала. Это объясняется растворением осажденного ниобия в электролите с образованием ионов Nb^{3+} . Часть этих ионов окисляется на аноде до Nb^{5+} , другая часть вновь разряжается на катоде [103, 104]. Перемешивание электролита и повышение температуры способствуют растворению катодного осадка, что ведет к понижению выхода по току. Тантал в меньшей мере, чем ниобий, взаимодействует с электролитом, поэтому токи перезарядки малые и выход по току достигает 90 %.

Суммарная реакция электролиза:



По мере электролиза в ванне повышается концентрация фторидов щелочных металлов, поэтому необходимо периодически обновлять электролит. Этот недостаток исключается при питании фторидно-

хлоридного электролита пентахлоридом ниобия аналогично рассмотренному выше способу получения тантала.

Такой вариант электролитического получения ниобия используют фирма "Юнион Кабайд" в США [105] и "Сибя" в Швейцарии [96]. Электролит содержит KCl и NaCl (эквимольное соотношение) и KF. В расплав солей вводят пары NbCl₅, реагирующие по реакции

$$\text{NbCl}_5 + 7\text{KF} = \text{K}_2\text{NbF}_7 + 5\text{KCl} \quad (4.38)$$

Необходимо, чтобы в расплаве оставался избыток несвязанного в комплекс фторида калия [96]. Концентрацию ниобия в расплаве рекомендуется поддерживать в пределах 2 – 3 % (по массе), с увеличением концентрации ниобия выход по току понижается. По данным Шенка [106], оптимальные условия электролиза следующие: концентрация ниобия в электролите 2 – 2,5 %, концентрация KF 22 %, катодная плотность тока 100 А/дм², температура 760°C. В этих условиях выход по току достигает 77 %. После отмывки от солей порошок ниобия содержит, % (по массе): O 0,037; H 0,041; N 0,0096; C 0,0493; металлических примесей в сумме 0,0229.

В ряде работ отмечается, что выход ниобия по току при питании ванны пентахлоридом ниобия ниже, чем при аналогичном получении тантала, что объясняется, как уже отмечалось, склонностью ниобия к обратному растворению в электролите.

Электролитическое рафинирование тантала и ниобия

Электролиз с растворимыми анодами проводят с целью рафинирования тантала и ниобия (или сплавов на их основе), а также для получения покрытий из этих металлов. В разработанных способах рафинирования преимущественно используют фторидно-хлоридные электролиты, содержащие K₂TaF₇ и K₂NbF₇, растворенные в расплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов или чисто фторидные электролиты. Кроме того, известны процессы рафинирования с использованием чисто хлоридных электролитов, в составе которых находятся хлориды тантала и ниобия низших степеней окисления.

Рафинирование во фторидно-хлоридных и чисто фторидных электролитах

Электролитическое рафинирование тантала в расплавах K₂TaF₇ – NaF – NaCl детально исследовал Балихин [107]. Автор рекомендует следующий оптимальный состав электролита, % (по массе): K₂TaF₇ 20, NaCl 50 – 60, NaF 15 – 30.

Как видно из диаграммы плавкости, приведенной на рис. 58 [170], электролиты приведенного состава плавятся в интервале 600 – 700°C. Режим электролиза: температура ванны 840 – 940°C, катодная плотность тока 80 А/дм². Выход по току (из расчета на пентавалентный тантал) возрастает с увеличением концентрации NaF в электролите.

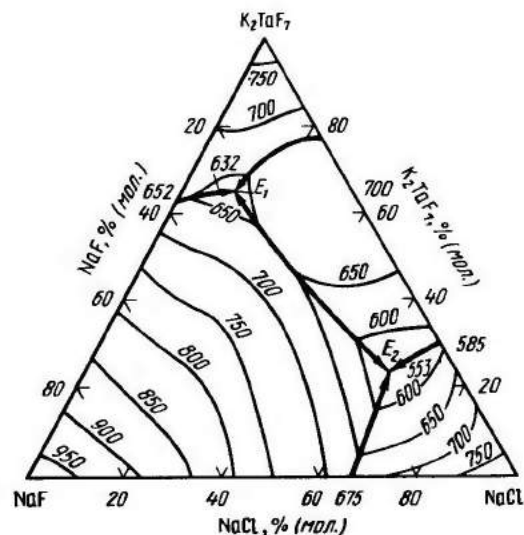


Рис. 58. Диаграмма плавкости системы K₂TaF₇ – NaCl – NaF

При содержании NaF более 15 % тантал осаждается в форме плотных крупных дендритов. В отсутствие NaF осаждаются мелкозернистые кристаллы, слабо связанные между собой, частично осыпающиеся, что снижает выход по току.

При рекомендованном составе электролита и катодной плотности тока 80 А/дм² выход по току возрастает с 79 до 86 % при увеличении температуры ванны с 840 до 940°C. В табл. 34 сопоставлено содержание примесей в исходных и рафинированных образцах тантала. Видно, что происходит очистка тантала от большинства металлических примесей, а также углерода, присутствующих в исходном материале. Наблюдается также снижение в 5 – 7 раз содержания ниобия в тантале [107].

Примеси вольфрама, молибдена, марганца, никеля, железа как имеющие более электроположительный потенциал в хлоридно-фторидных расплавах по сравнению с танталом, не должны переходить в электролит при анодном растворении тантала. Более электроотрицательные примеси (алюминий, цирконий, титан, хром, кремний) анодно растворяются, но до определенного их содержания в расплаве не разряжаются на катоде.

Поведение ниобия, электролитический потенциал которого лишь немного выше, чем тантала, вероятно, объясняется сдвигом потенциала вследствие низкой его концентрации в растворах. Кроме того, следует учитывать, что ниобий присутствует в расплавах в со-

Т а б л и ц а 34. Результаты электролитического

Анодный материал	Состав электролита, % (по массе)	$t, ^\circ\text{C}$	Содержание примесей, %		
			Fe	Nb	Cu
Брикеты натриетермического порошка	K_2TaF_7 20,	Исх.	0,03	0,2	0,05
	NaCl 65,	840	0,01	0,07	0,01
	NaF 15	940	0,03	0,04	0,03
Листовой танталовый сплав (3 % Nb)	K_2TaF_7 20,	Исх.	0,02	3	0,03
	NaCl 50,	840	—	0,5	—
	NaF 30	940	0,01	0,5	0,01

стае ионов низших степеней окисления (Nb^{3+} , Nb^{4+}), разряд которых, возможно, происходит с некоторым перенапряжением.

Для получения плотных танталовых покрытий Сендерофф и Меллорс [108, 109] рекомендовали проведение электролиза в электролитах, содержащих 10 — 30 % K_2TaF_7 , растворенных в эвтектике $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$ или $\text{KF} - \text{NaF}$ и $\text{KF} - \text{LiF}$. Растворимый танталовый анод помещали в перфорированную никелевую корзину. Авторы отмечают необходимость работы с тщательно высушенными исходными солями и проведение электролиза в атмосфере аргона.

Авторы работ [110] проводили электролиз в расплаве из смеси солей 29,3 % LiF ; 59,0 % KF и 11,7 % NaF , в которую вводили 10 % K_2TaF_7 . Для получения плотных покрытий они рекомендуют вести электролиз при низких плотностях тока — от 1 до 5 $\text{A}/\text{дм}^2$ и температуре 700 — 800 $^\circ\text{C}$. В этих условиях получают плотные покрытия толщиной 0,04 — 2 мм. Качественные, прочно сцепленные с подложкой покрытия тантала получали на изделиях из стали, меди, никеля и графита [111].

Разработаны различные варианты электролитического рафинирования ниобия (в частности, полученного карботермическим и алюминиотермическим способами) из фторидно-хлоридных и фторидных расплавов, содержащих K_2NbF_7 .

Первые исследования Зиберта, Колька и Стайнберга [100] показали высокую эффективность очистки ниобия, полученного карботермическим способом, от всех контролируемых металлических примесей (кроме железа), а также углерода и кремния, при электролизе из электролита, содержащего K_2NbF_7 , KCl и NaCl . При этом существенная очистка от кислорода не происходит.

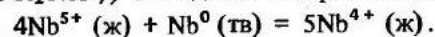
Условия рафинирования ниобия во фторидно-хлоридных и фторидных электролитах рассмотрены рядом советских [103, 112, 113, 115] и зарубежных [102, 106, 114, 116] исследователей.

В настоящее время большей частью используют электролиты, со-

рафинирования тантала [107]

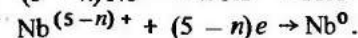
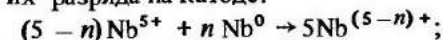
(по массе)						
Mn	Ti	Al	Mo	Ni	C	
0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,30	
—	—	—	0,01	—	0,017	
—	—	—	0,03	—	0,018	
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,024	
—	—	—	0,01	0,01	0,003	
0,01	—	—	0,01	—	0,005	

держащие эквимолярную смесь $\text{KCl} - \text{NaCl}$, в которую добавляют от 20 до 30 % K_2NbF_7 . По данным исследований В.В.Гриневича и В.А.Резниченко [112, 113], электролит содержит в основном ионы Nb^{4+} вследствие взаимодействия пятизарядного ниобия (в составе K_2NbF_7) с анодным материалом по реакции:



Как установлено авторами работы [103], в расплавах образуются также ионы Nb^{3+} (в условиях длительного электролиза при низких плотностях тока). Вследствие этого средняя степень окисления ниобия во фторидно-хлоридном расплаве устанавливается на уровне 3,5 — 3,75.

Таким образом, процесс рафинирования ниобия состоит из анодного растворения с образованием ионов низшей степени окисления и их разряда на катоде:



Косвенным подтверждением присутствия в электролитах ниобия в виде ионов Nb^{4+} и Nb^{3+} служит то, что значения выхода по току часто превышают 100 %, если расчет вести в предположении нахождения ниобия только в виде ионов Nb^{5+} [118]. В течение электролиза состав электролита во времени практически не изменяется.

Высокий выход по току (90 % и более) обеспечивается при содержании в электролите 25 — 32 % K_2NbF_7 , температуре 750 — 800 $^\circ\text{C}$ и начальной катодной плотности тока 50 — 70 $\text{A}/\text{дм}^2$ [15, 106, 112]. С увеличением плотности тока выход по току понижается. При указанных режимах на катоде осаждается ниобий в форме игольчатых дендритов.

Поведение примесей при электролитическом рафинировании ниобия во фторидно-хлоридных расплавах детально изучено В.В.Гриневичем и В.А.Резниченко [112, с. 184 — 189]. Анодным рафинируемым материалом служили образцы ниобия, содержавшие титан, тан-

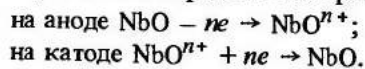
тал, кремний и железо до 2 % (по массе) каждого элемента, а также сплавы Nb + 1 % Zr, Nb + 10 % Al (получен алюминотермическим восстановлением Nb₂O₅), Nb + 5 % Mo и Nb + 5 % W. Концентрацию фторониобата в электролите изменяли от 10 до 30 %, D_к от 90 до 320 А/дм², температуру от 700 до 800°C.

При всех режимах происходит хорошая очистка ниобия (до содержания тысячных долей процента) от элементов более электроотрицательных, чем ниобий (кремний, алюминий, титан, цирконий), а также от тантала (содержание его не превышало 0,01 – 0,02 %). Поскольку эти примеси постепенно накапливаются в электролите, определено максимально допустимое их содержание, по достижении которого электролит необходимо сменить. Концентрация кремния, алюминия, титана, циркония допустима до 4 %. При этом в рафинированном ниобии содержание каждой из примесей не превышает 0,01 %. Допустимое содержание тантала в электролите ~ 1,5 %.

Высокая степень очистки (до ≤ 0,001 %) достигается от более электроположительных элементов – вольфрама, молибдена, которые остаются в анодном шламе. Менее эффективна очистка ниобия от железа вследствие близости электродных потенциалов этих элементов. При исходном содержании железа 0,06 % после электролиза в катодном ниобии содержалось 0,008 – 0,01 % Fe.

В процессе электролитического рафинирования происходит глубокая очистка от углерода. При режимах электролиза, приведенных выше, был получен ниобий с содержанием углерода 0,004 – 0,005 % при исходном содержании его 0,02 %.

Глубокая очистка ниобия от кислорода при электролитическом рафинировании во фторидно-хлоридных электролитах невозможна, что обосновано исследованиями Л.Е.Ивановского с сотр. [118, 119]. По их данным, растворение и осаждение NbO в хлоридно-фторидных расплавах определяется процессами:



Поскольку потенциал NbO более электроположительный, чем потенциал ниобия, катодный продукт будет содержать оксид ниобия.

В табл. 31 приведено содержание примесей после электрорафинирования черного алюминотермического ниобия по данным индийских исследователей [15, 114]. Электролиз проводили в электролите, содержащем 26,2 % (по массе) K₂NbF₆ при катодной плотности тока 40 – 50 А/дм² и температуре 800°C. В таблице приведено также содержание примесей после дополнительной электронно-лучевой плавки электрорафинированного ниобия. Можно видеть, что электронно-лучевая плавка позволяет существенно снизить содержание кислорода и обеспечивает более глубокую очистку от примесей железа, кремния и азота.

Помимо фторидно-хлоридных электролитов для рафинирования ниобия рекомендованы чисто фторидные электролиты. Так, Камингс и Катто [116] показали, что эффективная очистка ниобия от примесей происходит при электролизе в расплаве, содержащем 23 – 32 % K₂NbF₇ и эквимольную смесь KF – NaF.

Конструкции электролизеров для рафинирования тантала и ниобия, описанные в различных публикациях, в принципе сходны и отличаются лишь используемыми материалами. Электролизную ванну рекомендуется изготавливать из никеля или сплава Хастеллой (сплав Ni + 20 % Mo, который в СССР имеет название "нимо"). В некоторых случаях использовали графитовую ванну, однако в катодном продукте повышается содержание углерода. Рафинируемый металл (в форме спеченных таблеток, кусков, скрапа) помещают в перфорированную анодную корзину из никеля или молибдена. В центре устанавливают катодный стержень (из стали, никеля, молибдена). Электролиз проводят в атмосфере аргона или гелия.

На рис. 59 показан опытный электролизер для рафинирования тантала и ниобия, рассчитанный на плотность тока 200 А, сконструированный в Гиредмете [103]. Внутри электролизной ванны из никеля установлена перфорированная молибденовая корзина с анодным материалом. Для периодического извлечения катода с осадком применена шлюзовая система, состоящая из двух шиберов и съемных кассет. Катод поднимают в кассету, закрывают задвижки и кассету, подвешенную на кронштейне, снимают с электролизера. На ее место устанавливают другую кассету с подготовленным катодом, заполненную аргоном. Для проведения длительных опытов сконструировано устройство, обеспечивающее периодическую догрузку солей и анодного материала. При накоплении примесей в электролите расплав из электролизера переливают в вакуум-ковш.

На этом электролизере были проведены циклы рафинирования некондиционного электролитического ниобия и сплава ниобия с 6 % молибдена. Ниже приведены данные опытов рафинирования сплава. В электролизер загружали 30,3 кг сплава и 32,5 кг электролита (30 % K₂NbF₇ + 70 % эквимольной смеси KCl и NaCl). Начальная катодная плотность тока составляла 50 – 100 А/дм², анодная 2 – 4 А/дм², температура электролита 720 – 730°C. Средняя валентность электролита 4,11. Было проведено 42 рабочих цикла продолжительностью 6 – 5 ч каждый. После каждого цикла катод заменяли. Получено 21,6 кг катодного осадка, содержащего 80 – 88 % ниобия, остальное электролит. Средний выход по току составил 92 %.

Катодные осадки обрабатывали гидрометаллургическим способом и методом вакуумной дистилляции. В первом случае отмывку солей проводили 3 %-ной соляной кислотой, содержавшей 180 г/л хлористого алюминия (что обеспечивает растворение фтористых солей) при механическом перемешивании в течение 30 мин.

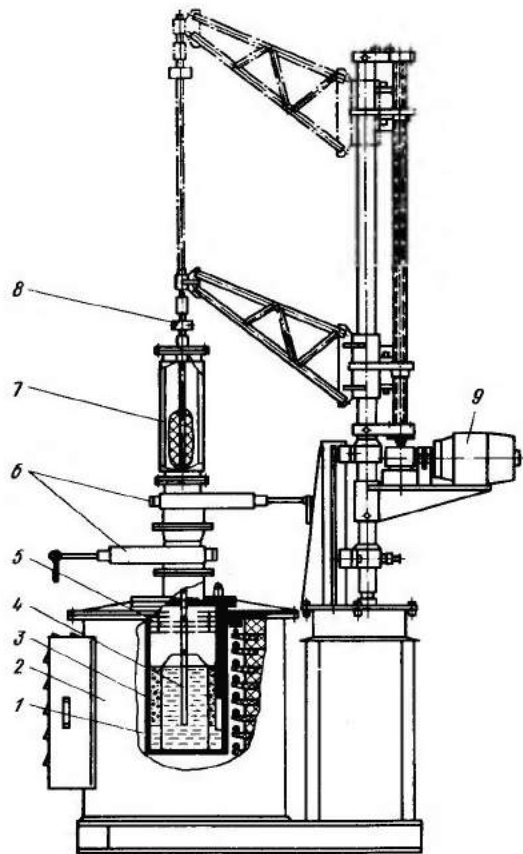


Рис. 59. Схема опытной установки для электролитического рафинирования тантала и ниобия [103]:

1 - реторта; 2 - электрическая печь; 3 - анодная корзина; 4 - катод; 5 - экраны; 6 - шибер; 7 - катодная цассета; 8 - токоподвод постоянного тока к катоду; 9 - двигатель механизма подъема катода

Вакуумную дистилляцию проводили в лабораторном аппарате при 1000°C в течение 3 ч и остаточном давлении $0,013$ Па.

И после отмывки, и после вакуумной дистилляции при 1000°C содержание фтора в ниобиевом порошке не превышало $0,01$ %. Следует отметить, что после вакуумной дистилляции при 900°C порошок содержал $0,2$ % фтора; концентрация была снижена до $0,02$ % лишь после дополнительной гидрометаллургической обработки.

Ниже приведено содержание примесей в исходном и рафинированном ниобии, % (по массе):

Содержание примесей в ниобии, % (по массе):	Ta	Ti	Si	Fe	Ni	W
исходном	0,2	0,01	0,01	0,035	0,01	-
рафинированном . . .	0,002	0,008	0,007	0,02	0,001	0,001
Содержание примесей в ниобии, % (по массе):	Al	Mo	Zr	C	O	N
исходном	-	5,9	0,54	0,02	-	-
рафинированном . . .	0,007	0,001	0,01	0,02	0,03 - 0,04	0,05

Авторами работ [108, 109, 120, 121] показана возможность получения плотных ниобиевых покрытий электролизом с растворимым ниобиевым анодом из фторидно-хлоридных электролитов или чисто фторидных ванн примерно того же состава, которые выше рассмотрены для электрорафинирования. Для получения плотных равномерных покрытий необходимо проводить электролиз при низких катодных плотностях тока (примерно $1 - 5$ А/дм²).

Электрорафинирование и получение покрытий в чисто хлоридных электролитах

Недостаток фторидно-хлоридных электролитов состоит в невозможности провести глубокую очистку ниобия и тантала от кислорода вследствие растворимости в них оксидов, содержащихся в рафинируемых металлах. Очистка от кислорода достигается сочетанием электрорафинирования с последующей электронно-лучевой плавкой. Однако при необходимости получения высокочистых покрытий тантала и ниобия этот путь исключен. В связи с этим перспективны чисто хлоридные ванны, в которых оксиды металлов мало-растворимы. Вместе с тем, они представляют интерес и для электролитического рафинирования металлов. Пентахлориды тантала и ниобия реагируют с KCl и NaCl с образованием комплексов $\text{Na}(\text{K})\text{NbCl}_6$ и $\text{Na}(\text{K})\text{TaCl}_6$ [122]. Однако при высоких температурах (более 700°C) они неустойчивы и концентрация пентахлоридов в расплавах NaCl - KCl низкая. Поэтому электролиз с растворимыми анодами проводят в хлоридных электролитах, содержащих хлориды тантала и ниобия низших степеней окисления. Низшие хлориды получают в результате взаимодействия паров TaCl_5 и NbCl_5 с танталом и ниобием в присутствии хлоридов натрия и калия. Так, электролит получали восстановлением NbCl_5 порошком ниобия, смешанным с NaCl и KCl при $400 - 450^{\circ}\text{C}$. Другой вариант состоит в пропускании паров пентахлоридов в расплав KCl - NaCl, содержащий пластины или таблетки анодного материала [124]. Кроме того, можно приготовить электролит, содержащий низшие хлориды ниобия (или тантала) путем анодного растворения металлов в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Л.Е.Ивановский и В.Н.Диев [123] для получения толстых танталовых покрытий ($3 - 5$ мм) рекомендуют проводить электролиз

с растворимым танталовым электродом в электролите KCl — NaCl (эквимолярная смесь), содержащем 7 — 10 % тантала (в основном в составе TaCl₃). При низких анодных плотностях тока в электролите находится смесь ионов со средней валентностью 2,7 — 2,9. Для получения плотных покрытий катодную плотность тока необходимо поддерживать в пределах 10 — 20 А/дм², при этом выход по току близок к 100 %.

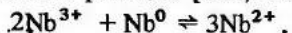
А.Б.Сучков, Т.А.Лобова и Г.А.Меерсон [124] исследовали электролитическое рафинирование технического ниобия в электролитах состава, % (по массе): NbCl₃ 25,3 — 40,75; NaCl 16,1 — 25,0; KCl 43,15 — 49,7. Исходный черновой порошок ниобия (состав, %: Nb + Ta 97,24; Ti 0,32; Fe 0,10; Si 0,24; O 2,10) предварительно пресовали в таблетки, которые спекали при 1400°C в вакууме. опыты проводили в никелевом тигле с перфорированной молибденовой диафрагмой. Катодом служил ниобиевый штабик. Электролиз проводили в атмосфере чистого аргона. При оптимальном режиме (катодная плотность тока 70 — 110 А/дм², анодная 5 — 10 А/дм², температура 680 — 720°C) отмытый от электролита порошок ниобия содержал, % (по массе): Nb 99,2; Ta < 0,3; Ti 0,025; Si < 0,01; Fe 0,06; Ni 0,06; O 0,14.

Ниже приведен гранулометрический состав порошка:

Фракция, мм . . .	+0,4	-0,4 ÷	-0,313 ÷	-0,2 ÷	-0,16 ÷	-0,1
		÷ + 0,313	÷ +0,2	÷ +0,16	÷ +0,1	
Содержание фракции, % (по массе)	39,48	15,09	22,17	8,99	4,99	9,28

Те же авторы [125] показали возможность получения ниобия электролированием силикониобия состава, % (по массе): Nb 81,9; Ta < 0,3; Ti 0,1; Si 11,3; Al 3,8; Fe 0,9; C 0,04; O 0,22. Электролиз проводили в графитовом тигле. Полученный катодный металл содержал, % (по массе): Fe 0,32; Ti 0,008; Al 0,007; Si 0,007; C 0,0014; O 0,020. Однако при работе с хлоридным электролитом извлечение ниобия из силикониобия не превышало 70 %.

В работах [121, 126, 127] показано, что для получения плотных покрытий ниобия лучшие результаты достигаются при работе с хлоридными электролитами, содержащими NbCl₂. Для приготовления электролита ниобий растворяют в расплаве KCl — NaCl анодно или вводят в виде NbCl₃. Затем NbCl₃ восстанавливается до NbCl₂ при контакте расплава с металлическим ниобием в течение 5 — 6 ч в результате реакции [127, 128]:



Оптимальная концентрация ниобия в электролите 5 — 6 %. Плотные покрытия толщиной 190 — 210 мкм получают при $D_k = 10$ А/дм², $D_a = 1$ А/дм², температуре 700 — 720°C и продолжительности элект-

тролиза 2 ч на изделиях из никеля, меди и железа. Хорошая адгезия покрытия с подложкой достигается при условии предварительного отжига деталей в вакууме с целью удаления газов. При соблюдении указанных режимов были получены плотные осадки толщиной 3 — 5 мм при выходе по току 96 — 97 %.

5. Получение компактных тантала и ниобия методом порошковой металлургии

Для производства компактных тантала и ниобия до 50-х годов применяли только способ порошковой металлургии. Метод используют и в настоящее время для получения заготовок относительно небольших размеров. Наряду с этим для производства крупных слитков получили развитие методы дуговой и электронно-лучевой вакуумной плавки. Однако заготовки для плавки (брикеты, штабики) из исходных порошков тантала или ниобия готовят методом порошковой металлургии. Кроме того, получение тантала с присадками оксидов (например, оксидов тория или иттрия) возможно лишь методом порошковой металлургии.

Технологический процесс состоит из двух операций — процессования заготовок из порошков и вакуумного спекания заготовок. Основы и практика порошковой металлургии рассмотрены в монографии Миллера [22], публикациях Майерса [129], В.М.Амосова [130], обзоре Похона [131], книге Киффера и Брауна [21].

Прессование порошков

Порошки тантала и ниобия обычно содержат повышенные количества кислорода (от 0,1 до 1,5 %) и углерода (0,1 — 0,3 %). Они содержат также, хотя и в меньших концентрациях, примеси кремния, титана, железа и других элементов. Успешное рафинирование от примесей в процессе вакуумного спекания заготовок тантала и ниобия возможно лишь при соблюдении определенного соотношения между кислородом и углеродом, а также некоторыми другими примесями. В связи с этим перед прессованием необходима шихтовка, которая заключается во введении в состав порошка рассчитанного количества углерода (сажи) или оксидов Ta₂O₅ и Nb₂O₅ [130]. Для полного удаления углерода (в виде СО) необходим некоторый избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим, так как следует учитывать содержание в исходных порошках некоторых примесей, таких как кремний и титан, способных восстанавливать оксиды тантала и ниобия с образованием SiO и TiO, удаляемых вместе с СО. Кроме того, в интервале температур 1700 — 2000°C происходит частичное испарение низших оксидов тантала и ниобия. В связи с этим стехиометрического количества кислорода (расчи-

танного на образование CO, SiO и TiO) будет недостаточно для удаления углерода и указанных примесей.

Неправильная шихтовка при повышенном содержании рассматриваемых примесей приводит к переплавкам (при спекании штабиков), образованию вздутий или получению хрупких штабиков [130].

Порошки прессуют в стальных разъемных пресс-формах на гидравлических прессах большей частью без увлажнителя (смазки), так как частицы тантала и ниобия обладают высокой пластичностью. Иногда в качестве увлажнителя применяют бензин или раствор глицерина в спирте.

Прессуют штабики прямоугольного (если они предназначены для прокатки в листы) или квадратного сечения (для протяжки проволоки). Длина штабиков 600 – 750 мм, сечение 4 – 20 см². Режим прессования зависит от характеристик исходных порошков. Мелкозернистые натриетермические порошки, вследствие их большой удельной поверхности, прессуют при относительно невысоких давлениях: танталовые при 300 – 500 МПа, ниобиевые при 100 – 200 МПа. Крупнозернистые электролитические танталовые порошки прессуют при давлениях 700 – 800 МПа. При получении штабиков сечением 20 X 20 мм применяют одностороннее прессование, штабиков более крупного размера – двустороннее прессование.

Прочность прессовок на изгиб должна быть не ниже 3 МПа. В этом случае штабики достаточно прочны, их можно непосредственно закреплять в зажимах контактов при спекании прямым пропусканием электрического тока.

Ниобий и тантал, полученные в форме спекшихся блоков карботермическим восстановлением, гидрируют (для придания хрупкости), измельчают, порошок дегидрируют нагреванием в вакууме и прессуют. Перед гидрированием блоки разрезают на куски небольшого размера, например 20 X 20 X 20 мм, которые загружают в герметичный стальной реактор, помещенный в печь. Реактор эвакуируют, заполняют чистым водородом и нагревают при 360 – 400°C, поддерживая в нем давление 0,15 – 0,17 МПа. Гидрирование кусков ниобия продолжается 6 – 8 ч. Затем куски измельчают в течение 0,5 ч до крупности –0,15 мм в шаровых мельницах, футерованных ниобием, с ниобиевыми размалывающими телами (штабики или куски плавленого ниобия).

Порошок гидроксида дегидрируют при загрузке в вакуумную печь на стальных противнях невысокими слоями (около 20 мм) во избежание уноса частиц порошка потоком выделяющегося водорода. Режим дегидрирования ступенчатый: нагревание до 400°C 6 ч, до 700°C 1/2 ч при остаточном давлении 1,3 – 0,13 Па [27].

Дегидрированный порошок прессуют в штабики под давлением 300 – 500 МПа. Штабики подвергают электронно-лучевой вакуум-

ной переплавке либо спеканию в вакууме. Во втором случае к порошку металла перед прессованием можно добавлять в определенной пропорции порошки их гидридов.

Спекание заготовок

При нагревании в вакууме танталовых и ниобиевых штабиков протекает в определенных температурных интервалах ряд сложных физико-химических процессов. Наблюдаемые при этом явления изучали при нагревании штабиков в вакууме прямым пропусканием тока.

При 100 – 300°C из штабика удаляются адсорбированные влага, кислород, азот воздуха, остатки смазки, применявшейся при прессовании. В интервале 400 – 800°C удаляется основное количество водорода. Вместе с тем при 800 – 1000°C наблюдается поглощение из остаточных газов вакуумной печи кислорода и азота. Поглощение этих газов ниобием продолжается примерно до 1800°C, а танталом до 2000°C. В интервале 1100 – 1600°C улетучиваются примеси щелочных металлов в составе оксидов. По мере повышения температуры начинается диссоциация планок оксидов Nb₂O₅ и Ta₂O₅ на частицах порошков и взаимодействие углерода и кремния с ними, а затем с кислородом, растворенным в металле, что особенно интенсивно происходит для ниобия выше 1600°C, а для тантала выше 1900°C. При этом кремний улетучивается в форме SiO, а углерод в форме CO.

Помимо этого, после удаления основной массы CO и SiO для ниобия при температуре выше 1600°C и для тантала выше 1800 – 2000°C развивается диффузия растворенного кислорода к поверхности штабика и его улетучивание в форме низших оксидов, что в основном завершается при температуре 2300°C. При 2300°C выделяется также растворенный азот. В соответствии с температурами плавления металлов спекание ниобия завершается при ~ 2300°C, а тантала при 2600 – 2700°C с выдержками до прекращения газовой выделения при остаточном давлении не ниже 0,13 Па в течение нескольких часов. Из тантала в процессе спекания практически полностью улетучиваются примеси железа, никеля, титана; при более низкотемпературном спекании ниобия часть этих примесей остается.

Удаление кислорода в форме летучих низших оксидов тантала и ниобия приводит к потерям металла из штабика. Например, при спекании мелкозернистого натриетермического порошка тантала, содержащего повышенное количество кислорода, потеря массы штабика может достигать нескольких процентов. Поэтому целесообразно, как уже отмечалось, к такому порошку добавлять рассчитанное количество сажи для удаления кислорода при спекании в форме оксида углерода. При наличии в порошках повышенного содержания

углерода добавляют оксид тантала для обеспечения удаления углерода в процессе спекания.

Наряду с описанными изменениями химического состава штабика при спекании изменяются его плотность и структура. Плотность штабиков начинает заметно повышаться при мелкозернистом порошке ниобия выше 1300 – 1400°C, а при крупнозернистом порошке электролитического тантала – выше 1800°C.

По мере очистки металла от оксидных и других примесей и увеличения контактных поверхностей между кристаллами устанавливается чисто металлический контакт: у ниобия выше 2000°C и у тантала при 2300°C интенсивно растут зерна, и к концу спекания создается плотная крупнозернистая полиэдрическая структура. Описанные явления отражаются на изменениях электросопротивления ρ штабика в процессе спекания, его плотности γ , твердости, массе Δm , содержании основного металла. Изменения некоторых свойств в процессе спекания тантала показаны на рис. 60 [129]. На рис. 61 приведено изменение плотности γ , электросопротивления ρ , открытой пористости Π и потери массы Δm штабика из электролитического порошка тантала от времени при 2600°C. За 4 – 5 ч практически заканчиваются процессы уплотнения и рафинирования металла [130].

Общая длительность процесса зависит от происхождения порошка и количества улетучивающихся примесей и газов в нем. Например, наименее загрязненный и крупнозернистый порошок электролитического тантала спекают с быстрым подъемом температуры, с короткими выдержками, при общей продолжительности 5 ч (рис.

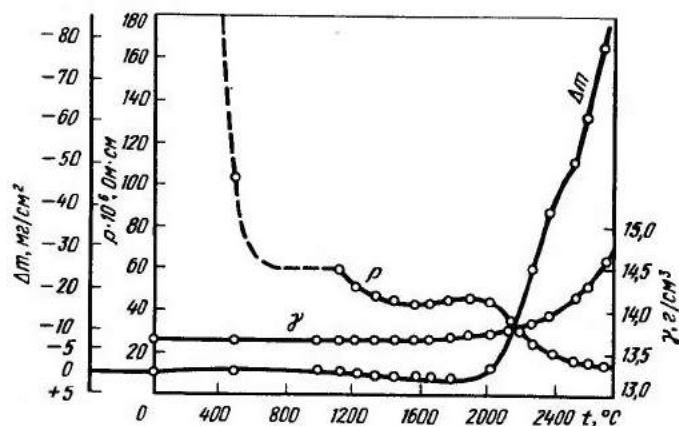


Рис. 60. Изменение удельного сопротивления ρ , плотности γ и массы Δm спрессованного танталового штабика при спекании в вакууме при подъеме температуры до 2600°C

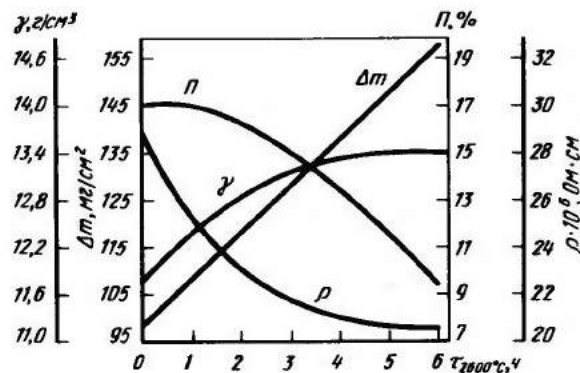


Рис. 61. Изменение во времени потери массы Δm , плотности γ , удельного сопротивления ρ и открытой пористости Π танталового штабика при температуре спекания 2600°C

62). Несколько большая общая длительность (около 7 ч) с короткими промежуточными выдержками при 200 – 2150°C требуется для спекания штабиков, спрессованных из гидрированного и дегидрированного порошка карботермического ниобия. Продолжительность спекания штабиков из натриетермических порошков ниобия и тантала в зависимости от их размеров составляет 8 – 12 ч. После спекания штабики имеют обычно остаточную пористость 10 – 15%. Беспористый металл получают путемковки спеченного штабика с последующим отжигом в вакууме при высокой температуре.

Танталовые и ниобиевые штабики большей частью нагревают прямым пропусканием электрического тока в аппаратах, подобных используемым для спекания вольфрамовых штабиков. Они отличаются лишь тем, что колпак, в котором находится штабик, герметизирован и соединен с вакуумной системой, обеспечивающей разрежение 0,13 – 0,013 Па. Для уменьшения тепловых потерь и более

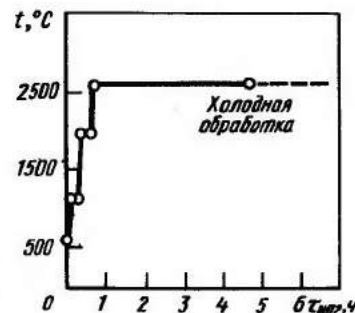


Рис. 62. Режим спекания спрессованных штабиков из электролитического тантала (по Майерсу)

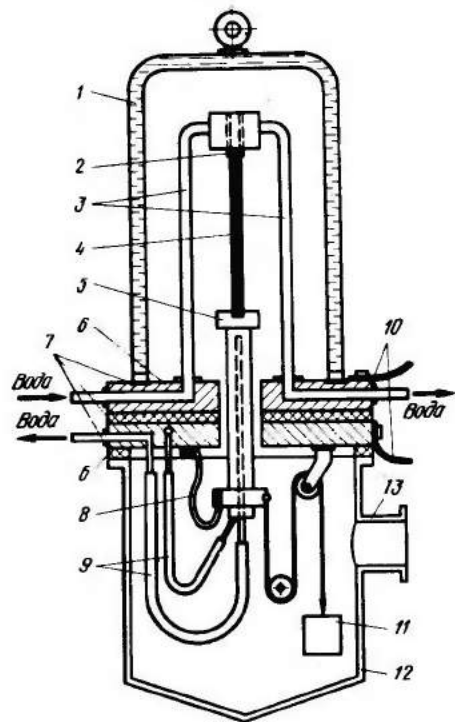


Рис. 63. Схема вакуумного аппарата для спекания танталовых и ниобиевых штабиков:
 1 — остальной водоохлаждаемый колпак; 2 — верхний неподвижный контакт; 3 — медные трубы, подводящие ток; 4 — спекаемый штабик; 5 — нижний подвижный контакт; 6 — стальная плита; 7 — резиновые кольцевые прокладки; 8 — гибкая шина подвода тока; 9 — шланги для подвода и отвода воды; 10 — шины подвода тока; 11 — противовоздух; 12 — нижний колпак; 13 — патрубков к вакуум-насосу

равномерного нагрева вокруг штабика устанавливают экраны из графитовых труб и молибденовых листов.

На рис. 63 приведена схема аппарата для спекания, разработанного в СССР [134, с. 252].

К верхнему, неподвижному контакту ток подводится медными охлаждаемыми трубами, проходящими через плиту. Нижний контакт — подвижный, помещен в герметичную камеру, присоединенную к вакуумной системе. Герметизация камеры, в которой находится штабик, обеспечивается установкой охлаждаемого колпака на резиновую кольцевую прокладку, находящуюся в кольцевом гнезде стальной плиты аппарата. Другие варианты конструкций аппаратов описаны Миллером [22].

Крупные прессованные заготовки и изделия сложной формы спекают методом косвенного нагрева в вакуумных индукционных печах или печах сопротивления. На рис. 64 приведена схема индукционной печи сопротивления конструкции, в которой нагревателем служит вольфрамовая труба, сложенная из толстостенных вольфрамовых колец [137].

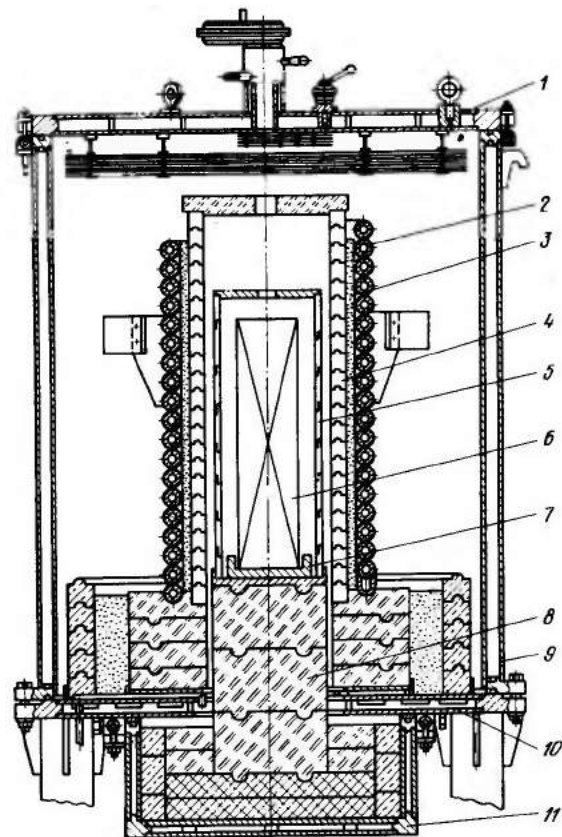


Рис. 64. Схема вакуумной индукционной печи:

1 — водоохлаждаемая крышка печи; 2 — индуктор; 3 — засыпка из диоксида циркония; 4 — составной цилиндр из диоксида циркония; 5 — составной цилиндр из вольфрамовых колец (нагреватель); 6 — спекаемая заготовка; 7 — подставка из вольфрама или молибдена; 8 — фасонные изделия из диоксида циркония; 9 — водоохлаждаемый цилиндр; 10 — нижняя крышка; 11 — днище

Печи подобного типа описаны в работе [136] и используются фирмой "Мюркс" (Англия) для спекания ниобиевых заготовок [135]. Для спекания крупных заготовок фирма "Сименс-Гальске" применяет печи сопротивления. Нагревателем служит клетка из 130 вольфрамовых прутков (диаметром 1,5 мм), к которым ток подводится медными контактами [21].

В печах косвенного нагрева максимальная температура спекания на 100 — 300°C ниже, чем при спекании прямым пропусканием тока. Это увеличивает продолжительность спекания и снижает степень ра-

Т а б л и ц а 35. Содержание примесей в штабиках тантала и ниобия до и после спекания

Примесь	Содержание примесей в штабиках, % (по массе)			
	тантала		ниобия	
	до спекания	после спекания	до спекания	после спекания
O	0,1 – 0,2	0,005	0,50	0,01
Fe	0,02	0,01	0,04	0,02
Si	0,05	0,01	0,08	0,01
Ti	0,01	0,01	0,05	0,05
Na	0,01	0,002	0,01	0,002
K	0,01	0,002	0,01	0,002
N	0,05	0,003	0,1	0,01
H	0,10	0,001	0,2	0,001
C	0,05	0,01	0,25	0,01
Nb	0,10	0,10	—	—
Ta	—	—	0,3	0,3

финирования металлов. Преимущества косвенного нагрева в равномерном нагреве всей заготовки по высоте и сечению. В случае спекания прямым пропусканием тока концы штабиков приходится обрабатывать.

В табл. 35 приведено содержание примесей в танталовых и ниобиевых штабиках до и после спекания прямым пропусканием тока [22]. Видно, что в процессе спекания происходит существенное рафинирование металлов от примесей. Тантал очищается в большей мере, чем ниобий, вследствие более высокой температуры спекания. Не происходит очистка ниобия от тантала и в недостаточной мере — от железа. Более глубокая очистка ниобия достигается в результате электронно-лучевой плавки.

6. Плавка ниобия и тантала

Общие закономерности рафинирования металлов при вакуумной плавке

Плавку ниобия и тантала используют как технологическую операцию для достижения двух целей: 1) получения компактных заготовок металлов и сплавов для последующей обработки давлением; 2) для рафинирования металлов от примесей.

В связи с тем, что ниобий и тантал обладают высоким сродством к кислороду и углероду, применение для их плавки оксидных огнеупорных материалов или графита приводит к сильному загряз-

нению примесями, что оказывает наиболее отрицательное влияние на пластические свойства. Вследствие этого плавку ниобия и тантала осуществляют в вакууме в медных водоохлаждаемых кристаллизаторах с использованием электродуговых или электронно-лучевых печей. Исходными материалами для выплавки слитков служат черновые металлы, полученные карботермическим или алюмотермическим методами из оксидов или спеченные штабики тантала и ниобия.

При вакуумной плавке в основном протекают те же реакции, что и при вакуумном спекании, однако скорость их резко возрастает в связи с более высокой температурой процесса и скоростью диффузии примесей в жидком металле. Поэтому вакуумная плавка позволяет сократить длительность процесса рафинирования и добиться более глубокой степени очистки металлов от примесей.

Примеси из ниобия и тантала могут удаляться в атомарном состоянии (например, железо, кремний, алюминий, титан и другие металлы) и в молекулярном (например, азот и летучие оксиды типа CO, SiO, NbO, TaO, Al₂O). Процесс удаления примесей сопровождается непрерывным испарением рафинируемого металла с поверхности расплава.

Критерием оценки возможной степени очистки от примеси может служить безразмерный коэффициент разделения k_i , равный отношению атомных концентраций примеси в парах над расплавом и в расплаве, соответственно соотношению абсолютных скоростей испарения примеси i и основного металла Me , нормированных по концентрации примеси в расплаве

$$k_i = N_i^{исп}/N_i = [U_i/(U_{Me} + U_i)] \cdot (1/N_i), \quad (4.39)$$

где N_i и $N_i^{исп}$ — концентрация примеси в расплаве и парах над расплавом (испарившейся части расплава), мольные доли; U_i и U_{Me} — скорости испарения примеси и основного металла, моль/(см²·с).

Так как вакуумная плавка ниобия и тантала осуществляется при низких давлениях остаточных газов (< 0,133 Па), испарение рафинируемых металлов и примесей осуществляется в режиме, близком к молекулярному, а скорость испарения [моль/(см²·с)] определяется уравнением Лэнгмюра

$$U_i = 0,058 \bar{p}_i \sqrt{1/M_i T}.$$

С учетом последнего уравнения выражение для коэффициента разделения принимает вид

$$k_i = \frac{\bar{p}_i \sqrt{\frac{1}{M_i}}}{\bar{p}_i \sqrt{\frac{1}{M_i}} + \bar{p}_{Me} \sqrt{\frac{1}{M_{Me}}}} \cdot \frac{1}{N_i} = \frac{1}{p_i^0 \gamma_i \sqrt{\frac{1}{M_i}} + p_{Me}^0 \gamma_{Me} (1 - N_i) \sqrt{\frac{1}{M_{Me}}}}, \quad (4.40)$$

где \bar{p}_i и \bar{p}_{Me} — парциальные давления примеси и основного компонента над поверхностью расплава; p_i^0 и p_{Me}^0 — равновесные давления примеси и основного компонента при температуре T , соответствующей поверхности расплава; γ_i и γ_{Me} — коэффициенты активности примеси и основного компонента, растворенных в расплаве; M_i и M_{Me} — атомные или молекулярные массы испаряющейся примеси и основного компонента.

Для случая, когда расплавы характеризуются весьма низкими концентрациями примесей ($N_i \ll 1$), выражение для коэффициента разделения упрощается

$$k_i = (p_i^0 \gamma_i / p_{Me}^0 \gamma_{Me}) \sqrt{M_{Me} / M_i}. \quad (4.41)$$

Если из расплава испаряются легкоконденсируемые примеси, равновесное давление паров которых при температуре поверхности конденсации (внутренние водоохлаждаемые стенки вакуумных печей) существенно ниже равновесного давления паров рафинируемого металла, процесс испарения носит необратимый характер, и уравнения (4.40) и (4.41) для коэффициента разделения справедливы.

В тех случаях, когда из расплава удаляются трудноконденсируемые газы (N_2 , CO, H_2 , O_2 , H_2O , CH_4), при расчете коэффициента разделения необходимо учитывать возможность протекания обратимых или частично обратимых реакций взаимодействия газов с рафинируемым металлом, которое определяется их парциальным давлением в печном пространстве $p_i^{ост}$.

Для частично обратимого процесса в уравнения (4.40) и (4.41) вносят поправку на коэффициент обратного поглощения

$$k_i^{погл} = -(p_i^{ост} / p_{Me}^0 \gamma_{Me}) \sqrt{M_{Me} / M_i} \cdot 1 / N_i. \quad (4.42)$$

Так как коэффициент разделения представляет собой безразмерную величину относительной скорости испарения, нормированную по концентрации, результирующее значение коэффициента разделения для частично обратимого процесса равно алгебраической сумме коэффициентов для прямого и обратного процессов:

$$k_i = k_i^{прям} + k_i^{погл} = \frac{1}{p_{Me}^0 \gamma_{Me}} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_i}} (p_i^0 \gamma_i - p_i^{ост} \frac{1}{N_i}). \quad (4.43)$$

Анализ выражения (4.43) показывает, что для оценки коэффициента разделения важно знать коэффициент активности примеси в расплаве, величина которого характеризует степень отклонения системы металл — примесный элемент от совершенной. Исходя из диаграммы состояния систем тугоплавких металлов с наиболее вероятными примесями и легирующими компонентами, эти системы можно разделить на четыре класса, отличающиеся различным характером связи примесного элемента и рафинируемого металла в расплавах.

1. Системы с металлическими примесями, характеризующиеся несмешиваемостью или ограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии. К ним относятся системы тугоплавкий металл — элементы I, II группы и PЗМ.

2. Системы с полной растворимостью в твердом и жидком состоянии или с наличием эвтектики. К ним относятся сплавы с тугоплавкими металлами IV, V, VI и VII групп.

3. Система, характеризующаяся полной взаимной растворимостью в жидком состоянии и образованием промежуточных фаз или интерметаллических соединений в твердом состоянии.

4. Системы, в которых наблюдается образование химических соединений (оксиды, нитриды, карбиды) в твердом состоянии и широкая область растворимости в твердом и жидком состоянии.

Примеси, относящиеся к первому классу систем, не представляют интереса, так как их удаление подчиняется законам простой отгонки.

Во втором классе систем характерно образование растворов, близких к совершенным, и нельзя ожидать существенного отклонения γ_i от единицы. Коэффициент активности в таких системах в широком диапазоне концентраций должен быть постоянным и коэффициент разделения описывается уравнением (4.41).

Особенно сильно проявляется концентрационная зависимость коэффициента активности в третьем классе систем металл — примесь, к которому относятся растворы тугоплавкий металл — алюминий, железо, никель, кремний.

Ввиду отсутствия экспериментальных и расчетных данных по этим зависимостям для расплавов тугоплавких металлов, дополнительную энергию связи в подобных системах можно оценить с помощью величины энергии Гиббса образования раствора примеси i в металле Me ($Me i$) $\Delta G_{Me i}$ в расчете на 1 моль растворенной примеси. Но так как для соединений, образованных из двух конденсированных компонентов, изменение энтропии и разность теплоемкостей близки к аддитивным, то энергия Гиббса близка к энтальпии образования раствора $\Delta H_{Me i}^0$. Следовательно, парциальное давление примеси над раствором

$$\bar{p}_i = p_i^0 N_i \exp(-\Delta H_{Me i}^0 / RT), \quad (4.44)$$

и коэффициент разделения в этих системах выразится соотношением

$$k_i = \frac{p_i^0 \exp(-\Delta H_{Me i}^0 / RT)}{p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_i}}. \quad (4.45)$$

В перечисленных выше случаях основным механизмом удаления примеси с поверхности расплава было их испарение в атомарном состоянии.

В четвертом классе систем металл — примесь, из которых прежде всего представляют интерес газообразующие элементы-примеси (N, O, C, H), существует вероятность формирования на поверхности расплава и испарения не только атомов, но и двух- и даже трехатомных молекул. Это необходимо учитывать при описании коэффициента разделения. Наибольшую трудность при описании поведения этих систем вызывает практически полное отсутствие в литературе термодинамических данных о растворах примесей четвертого класса в тугоплавких жидких металлах. В качестве модели такого раствора можно использовать модель гипотетического раствора моно-

оксидов, монокридов и монокарбидов в металлах и исходить при расчетах из предположения, что такие растворы могут иметь свойства, близкие к совершенным. Использование такой модели, естественно, не предполагает существования в расплавах комплексов, например, типа MeO , так как кислород в них полностью диссоциирован, однако открывает возможность дать приближенную оценку термодинамических характеристик растворов металлоидов в тугоплавких редких металлах и правильно описать особенности разделения примесей в таких системах. Такой подход аналогичен предложенному И.С.Куликовым [138] для оценки термодинамических свойств растворов кислорода в металлах по теплотам образования низших упорядоченных фаз типа Me_3X или Me_4X и дает возможность более простого расчета процессов разделения, тем более что в области высоких температур вероятность существования сложных упорядоченных фаз ничтожно мала.

Исходя из изложенного, для процессов удаления с поверхности расплава примесей в виде одно-, двух- и трехатомных молекул получим следующие значения парциальных давлений компонентов:

$$\bar{p}_i = N_{Me i} \gamma_{Me i} \exp(\Delta G_{Me i} / RT);$$

$$\bar{p}_{i_2} = N_{Me i}^2 \gamma_{Me i}^2 \exp(2\Delta G_{Me i} / RT);$$

$$\bar{p}_{i_3} = N_{Me i}^3 \gamma_{Me i}^3 \exp[(3\Delta G_{Me i} - \Delta G_{i_2}) / RT].$$

Соответственно в области низких концентраций

$$N_{Me i} \approx N_{[i]} \approx 0,5 N_{[i_2]} \approx 0,333 N_{[i_3]}$$

для рассматриваемых систем получаем следующие значения коэффициентов разделения

$$k_i = (\gamma_{Me i} / p_{Me}^0) \exp(\Delta G_{Me i} / RT) \sqrt{M_{Me} / M_i}; \quad (4.46)$$

$$k_{i_2} = (\gamma_{Me i}^2 / 2p_{Me}^0) \exp(2\Delta G_{Me i} / RT) \sqrt{M_{Me} / M_i} \cdot N_i; \quad (4.47)$$

$$k_{i_3} = \frac{\gamma_{Me i}^3 \exp(3\Delta G_{Me i} - \Delta G_{i_2} / RT)}{3p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_i}} N_i^2.$$

Приведенные значения коэффициентов разделения позволяют сделать важный вывод о том, что даже в условиях полностью необратимого процесса (испарение в абсолютный вакуум), когда $k_i^{погл} \rightarrow 0$, а γ_i не зависит от концентрации, при образовании и выделении с поверхности расплава двухатомных или более сложных молекул рафинирование носит ограниченный характер, так как $k_i = f(N_i)$. Нижним пределом достигаемой концентрации является условие, когда $k_i \rightarrow 1$ и наступает квазистационарное состояние системы, характеризующееся тем, что состав расплава остается постоянным, несмотря на продолжающийся процесс испарения примеси и основы. Для наиболее распространенного случая удаления из расплава двухатомных молекул стационарная концентрация может быть определена при условии $k_i = 1$:

$$N_i = \frac{2p_{Me}^0 \exp(-2\Delta G_{Me i} / RT)}{\gamma_{Me i}^2} \sqrt{\frac{M_i}{M_{Me}}}.$$

При частично обратимом процессе величину конечной концентрации определяют из условия

$$k_i = k_i^{исп} - k_i^{погл} = 1,$$

т.е. наличие остаточного давления газов в рабочем пространстве будет приводить к снижению величины k_i и, следовательно, к возрастанию предельной величины достигаемой концентрации. Отсюда можно сделать и другой вывод о том, что в условиях вакуумной плавки равновесное состояние недостижимо, так как оно отвечает лишь условию $k_i = 0$, что лишено смысла.

Таким образом, факторами, определяющими возможность рафинирования тугоплавких металлов от газообразующих примесей в атомарном или молекулярном состоянии, является величина энергии Гиббса образования монооксидов, монокридов и монокарбидов из элементов и давление остаточных газов над расплавом.

Другой фактор — образование и испарение с поверхности летучих соединений этих примесей. Установлено, что единственным азотсодержащим летучим соединением такого типа является NH_3 , нестабильное в условиях высоких температур. Практически единственным углеродсодержащим стабильным соединением в области высоких температур является монооксид CO .

Кислород, в отличие от азота и углерода, характеризуется образованием многочисленных субоксидов, устойчиво существующих при высоких температурах. Поэтому вопросы раскисления тугоплавких металлов при вакуумной плавке заслуживают более подробного изучения.

Как и в случае рафинирования металлов в вакууме, кинетика и эффективность раскисления могут быть описаны при помощи коэффициента разделения. Определяющее влияние на его значение в данном случае, помимо энергии Гиббса образования растворов кислорода в металлах, оказывает величина энергии Гиббса образования газобразных оксидов и величины, характеризующие термодинамическую прочность связи элементов-раскислителей в растворе. Эти величины классифицируют аналогично рассмотренным ранее для элементов-примесей в тугоплавких металлах. Кроме того, для ниобия и тантала характерно образование при высоких температурах прочных газобразных собственных монооксидов, вследствие испарения которых с поверхности расплава происходит рафинирование от кислорода. Механизм последнего процесса, который можно условно назвать автораскислением, можно представить реакцией $[MeO] (ж) \rightarrow MeO (г)$, для которой

$$\bar{p}_{MeO} (г) = N_{MeO} (ж) \cdot \gamma_{MeO} (ж) \exp \frac{\Delta G_{MeO} (г) - \Delta G_{MeO} (ж)}{RT},$$

откуда для полностью необратимого процесса

$$k_{MeO} = \frac{p_{MeO}^0 \gamma_{MeO}}{p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_i}} =$$

$$= \frac{\gamma_{MeO} \exp \frac{\Delta G_{MeO}(r) - \Delta G_{MeO}(ж)}{RT}}{p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{MeO}}} \quad (4.48)$$

Для ниобия и тантала характерно образование также стабильных газообразных диоксидов MeO_2 . В этом случае коэффициент разделения в области низких концентраций кислорода в растворах в условиях полностью необратимого процесса равен:

$$k_{MeO_2} = \frac{N_{[MeO]} \gamma_{MeO}^2 \exp \frac{2\Delta G_{MeO}(ж) - \Delta G_{MeO_2}(r)}{RT}}{p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{MeO_2}}} \quad (4.49)$$

Процесс раскисления за счет введения металлов-раскислителей, способных образовывать устойчивые газообразные оксиды в зависимости от характера связи раскисляющего элемента и рафинируемого металла, характеризуется следующими значениями коэффициентов разделения:

а) для систем металл – раскислитель R , образующих растворы, близкие к совершенным

$$k_{RO} = \frac{N_{MeO} \gamma_{MeO} N_R}{\gamma_{Me} p_{Me}^0 N_{RO} (1 - N_R)} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{RO}}} \times \exp \left(- \frac{\Delta G_{RO}(r) - \Delta G_{MeO}(ж)}{RT} \right) \quad (4.50)$$

или, если известны значения $p_{RO}^0 = f(T)$,

$$k_{RO} = \frac{p_{RO}^0 \gamma_{MeO} N_R}{\gamma_{Me} p_{Me}^0 (1 - N_R)} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{RO}}} \quad (4.51)$$

Для систем металл – раскислитель, склонных к расслаиванию в жидком состоянии, в значение коэффициента вносят поправку, характеризующую положительное отклонение от идеальности. В этом случае

$$p_R = p_R^0 N_R / N_{[R]_{пред}}$$

где $N_{[R]_{пред}}$ – предел растворимости раскислителя в жидком состоянии.

В том случае, если система металл – раскислитель характеризуется образованием интерметаллических соединений MeR ,

$$k_{RO} = \frac{p_{RO}^0 N_R \gamma_R \gamma_{MeO}}{p_{Me}^0 (1 - N_R) \gamma_{Me}} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{RO}}} = \frac{N_R \gamma_{MeO}}{p_{Me}^0 (1 - N_R) \gamma_{Me}} \times \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{RO}}} \exp \left(- \frac{\Delta G_{RO}(r) - \Delta G_{MeO}(ж) - \Delta G_{MeR}(ж)}{RT} \right) \quad (4.52)$$

Аналогично для случая образования и испарения с поверхности расплава летучего оксида типа R_2O

$$k_{R_2O} = \frac{N_R^2 N_{MeO} \gamma_{MeO}}{\gamma_{Me} p_{Me}^0 (1 - N_R) N_{R_2O}} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{R_2O}}} \times$$

$$\times \exp \left(- \frac{\Delta G_{R_2O}(r) - \Delta G_{MeO}(ж) - 2\Delta H_{MeR}}{RT} \right) \quad (4.53)$$

или, если известно значение γ_R ,

$$k_{R_2O} = \frac{N_R^2 \gamma_R^2 \gamma_{MeO}}{\gamma_{Me} p_{Me}^0 (1 - N_R)} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{R_2O}}} \times \exp \left(- \frac{\Delta G_{R_2O}(r) - \Delta G_{MeO}(ж)}{RT} \right) \quad (4.54)$$

Из рассмотрения трех последних выражений для значений коэффициентов разделения (4.52 – 4.54) следует, что глубина раскисления зависит от концентрации раскислителя в расплаве; снижение концентрации до величины, при которой $k_i \rightarrow 1$, ведет к остановке процесса и переводу его в стационарный режим.

Существенный интерес представляет случай удаления с поверхности расплава монооксида углерода, образующегося в результате взаимодействия в растворах углерода и кислорода, так как этот механизм можно использовать и для раскисления, и для обезуглероживания металлов.

Если кислород и углерод содержатся в расплаве в стехиометрическом соотношении и $N_{MeO} = N_{MeC}$ то для полностью необратимого процесса, когда $k_{CO}^{полн} \rightarrow 0$,

$$k_{CO} = \frac{N_{[MeC]} \gamma_{[MeC]}^2 \exp \left(- \frac{\Delta G_{CO} - \Delta G_{MeC} - \Delta G_{MeO}}{RT} \right)}{p_{Me}^0} \times \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{CO}}} \quad (4.55)$$

В том случае, если соотношение концентраций O и C отличается от единицы

$$c' = \frac{N_{[O]}}{N_{[C]}} = \frac{N_{[MeO]}}{N_{[MeO]}} \neq 1 \text{ и } N_{[MeO]} = c' N_{[MeC]}$$

выражение для коэффициента разделения будет следующим:

$$k_{CO} = \frac{c' N_{[MeC]} \gamma_{[MeC]}^2}{p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{CO}}} \times \exp \left(- \frac{\Delta G_{CO} - \Delta G_{MeO} - \Delta G_{MeC}}{RT} \right) \quad (4.56)$$

Легко видеть, что при раскислении углеродом снижение концентрации и раскислителя, и кислорода приводит к снижению коэффициента разделения и при достижении $k_{CO} = 1$ процесс раскисления (обезуглероживания) прекращается. Величина предельно достигаемой концентрации определяется соотношением:

$$N_{MeC} = \frac{1}{c'} N_{MeO} =$$

$$= \frac{P_{Me}^0}{c' \gamma_{MeC}^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{CO} - \Delta G_{MeO} - \Delta G_{MeC}}{RT}\right)} \sqrt{\frac{M_{CO}}{M_{Me}}} \quad (4.57)$$

Влияние остаточного давления CO на значение коэффициента разделения может быть учтено путем введения в приведенные выше уравнения для k_{CO} величины коэффициента обратного поглощения

$$k_{CO}^{полн} = (\bar{P}_{CO} / P_{Me}^0) \sqrt{M_{Me} / M_{CO}} \cdot (1 / N_{MeC}).$$

С учетом этого общее значение k_{CO} для частично обратимого процесса при условии $N_O = N_C$ будет иметь следующий вид:

$$k_{CO} = \frac{1}{P_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{CO}}} \gamma_{MeC}^2 \times \\ \times N_{MeC} \exp\left(-\frac{\Delta G_{CO} - \Delta G_{MeO} - \Delta G_{MeC}}{RT}\right) - \frac{\bar{P}_{CO}}{N_{MeC}} \quad (4.58)$$

Из выражения (4.58) видно, что повышение остаточного давления CO или другого кислородосодержащего газа в рабочем пространстве будет неизбежно приводить к снижению значения k_{CO} и росту величины предельной концентрации примесей, соответствующей стационарному состоянию системы ($k_{CO} \rightarrow 1$).

Приведенные выше уравнения для определения коэффициентов разделения позволяют описать практически все возможные варианты при рафинировании металлов, а сопоставление их величины позволяет судить о том, какой механизм рафинирования будет преобладать при наличии нескольких вариантов очистки от примеси. Однако наиболее важным для объяснения экспериментальных результатов рафинирования является вид функциональной зависимости коэффициента разделения от концентрации примеси.

Анализ функциональных зависимостей коэффициента разделения k_i от концентрации N_i показывает, что они могут быть сведены к пяти основным типам:

1. $k_i = a = \text{const} = k_i^{\max}$ — испарение примесей в атомарном состоянии из растворов, близких к совершенным, удаление летучих моносоединений рафинируемого металла с примесью ($\gamma_i \rightarrow 1$; $N_i \ll 1$; $\bar{P}_i^{\text{ост}} \rightarrow 0$).

2. $k_i = \frac{a}{aN_i + b(1 + N_i)}$ — удаление компонентов с поверхности расплава

в атомарном состоянии из растворов, близких к совершенным ($\gamma_i \rightarrow 1$; $0 < N_i < 1$; $\bar{P}_i^{\text{ост}} \rightarrow 0$).

3. $k_i = aN_i$ — удаление с поверхности расплава двухатомных молекул (N_2 , CO, O₂), летучих диоксидов рафинируемого металла ($\gamma_{Mei} \rightarrow 1$), испарение примесей, характеризующихся сильной связью в расплаве [$\gamma_i = f(N_i)$] в атомарном состоянии ($N_i \ll 1$; $\bar{P}_i^{\text{ост}} \rightarrow 0$).

4. $k_i = aN_i - b/N_i$ — удаление с поверхности расплава примесей в виде двухатомных молекул и летучих диоксидов при наличии остаточного давления неконденсируемого газа, содержащего элемент-примесь ($\gamma_{Mei} \rightarrow 1$; $N_i \ll 1$; $\bar{P}_i^{\text{ост}} \neq 0$).

5. $k_i = a - b/N_i$ — удаление с поверхности расплава летучих моносоединений рафинируемого металла и примесей в атомарном состоянии при наличии остаточного давления неконденсируемого газа, содержащего элемент-примесь ($\gamma_{Mei} \rightarrow 1$; $N_i \ll 1$; $\bar{P}_i^{\text{ост}} \neq 0$).

Т а б л и ц а 36. Частные решения дифференциального уравнения статической вакуумной плавки

Но- мер по пор.	Выражение коэф- фициента разде- ления k_i	Частное диффе- ренциальное уравнение	Частное решение дифференциального уравнения для различных вариантов удаления примесей
		$\frac{dm}{m} =$ $= \frac{1}{k_i - 1} \times$ $\times \frac{dN_i}{N_i}$	
1	$a = \text{const}$	$\frac{dm}{m} = \frac{1}{a - 1} \times$ $\times \frac{dN_i}{N_i}$	$\ln \frac{m^{\text{нач}}}{m^{\text{кон}}} = \frac{1}{a - 1} \ln \frac{N_i^{\text{нач}}}{N_i^{\text{кон}}} \quad (4.59)$
2	$a N_i$	$\frac{dm}{m} = \frac{1}{aN_i - 1} \times$ $\times \frac{dN_i}{N_i}$	$\ln \frac{m^{\text{нач}}}{m^{\text{кон}}} = \ln \frac{aN_i^{\text{нач}} - 1}{aN_i^{\text{кон}} - 1} -$ $- \ln \frac{N_i^{\text{нач}}}{N_i^{\text{кон}}} \quad (4.60)$
3	$\frac{a}{aN_i + b(1 - N_i)}$	$\frac{dm}{m} = \frac{dN_i}{1 - N_i} +$ $+ \frac{b}{(a - b)(1 - N_i)} \times$ $\times \frac{dN_i}{N_i}$	$\ln \frac{m^{\text{нач}}}{m^{\text{кон}}} = \frac{b}{a - b} \ln \frac{N_i^{\text{нач}}}{N_i^{\text{кон}}} -$ $- \frac{a}{a - b} \ln \frac{1 - N_i^{\text{нач}}}{1 - N_i^{\text{кон}}} \quad (4.61)$
4	$aN_i - \frac{b}{N_i}$	$\frac{dm}{m} = \frac{dN_i}{aN_i^2 - N_i - b}$	$\ln \frac{m^{\text{нач}}}{m^{\text{кон}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4ab}} \times$ $\times \ln \frac{2aN_i^{\text{нач}} - 1 - \sqrt{1 + 4ab}}{2aN_i^{\text{кон}} - 1 - \sqrt{1 + 4ab}} \quad (4.62)$
5	$a - \frac{b}{N_i}$	$\frac{dm}{m} = \frac{dN_i}{(a - 1)N_i - b}$	$\ln \frac{m^{\text{нач}}}{m^{\text{кон}}} = \frac{1}{a - 1} \times$ $\times \ln \frac{(a - 1)N_i^{\text{кон}} - b}{(a - 1)N_i^{\text{нач}} - b} \quad (4.63)$

В приведенных выше выражениях для коэффициентов разделения величин a и b постоянны для температуры переплава и определяются термодинамическими характеристиками каждой конкретной системы металл – примесь.

Подставляя выражения для коэффициента разделения k_i в дифференциальное уравнение Рэлея, отражающее связь между изменением массы расплава и концентрацией в нем примеси, легко получить дифференциальные зависимости для частных случаев, определяемых механизмом удаления примеси и характером ее связи в растворе (табл. 36). Интегрирование дифференциальных уравнений от начальной до конечной массы расплава ($m_{Me}^{нач}$; $m_{Me}^{кон}$) позволяет получить значение достигаемой конечной концентрации примеси в расплаве $N_i^{кон}$ в зависимости от ее величины в начальный период плавки $N_i^{нач}$.

Приведенные в табл. 36 уравнения (4.59) – (4.63) позволяют для заданной степени очистки оценить эффективность рафинирования в зависимости от величины постоянных a и b коэффициента разделения. Из представленного на рис. 65 графического изображения уравнения (4.59) видно, что для снижения концентрации примеси в расплаве на порядок приемлемые с технологической точки зрения потери массы расплава (или массы рафинируемого металла, так как в рассматриваемом случае $N_i \ll 1$) достигаются при $k_i > 10$. На основе этих уравнений становится возможной предварительная оценка эффективности рафинирования металлов от примесей с учетом величины связи компонентов в растворах.

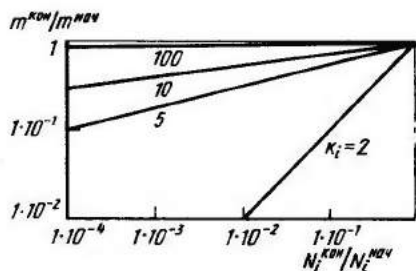


Рис. 65. Влияние коэффициента разделения k_i на эффективность рафинирования расплава от примесей

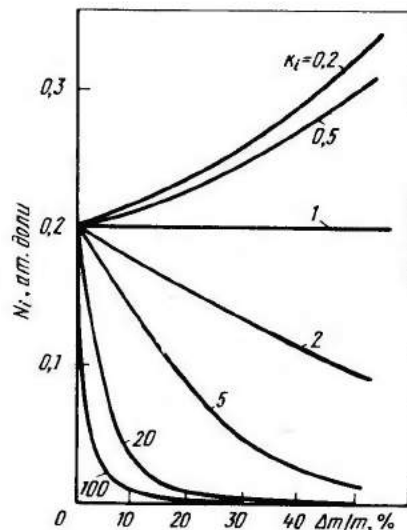


Рис. 66. Зависимость концентрации примеси в расплаве N_i от коэффициента разделения k_i и потерь массы расплава $\Delta m/m$ на испарение при вакуумной плавке

Уравнения (4.59) – (4.69) позволяют оценить ожидаемый ход кинетических кривых изменения концентрации, которые носят экспоненциальный, или близкий к нему характер. Это легко показать, преобразуя, например, уравнение (4.59) с учетом того, что $N_i \ll 1$

и, следовательно, изменение массы расплава во времени равно потерям на испарение рафинируемого металла:

$$\psi_{Me} = (m_{Me}^{нач} - m_{Me}^{кон}) / m_{Me}^{нач},$$

откуда

$$m_{Me}^{нач} / m_{Me}^{кон} = 1 - \psi_{Me}.$$

С другой стороны, потери металла на испарение можно выразить через величину скорости испарения соотношением:

$$\psi_{Me} = U_{Me} F \tau / m_{Me}^{нач},$$

где F – площадь испарения, τ – продолжительность испарения. С учетом двух последних выражений, уравнение (4.59) преобразуется в уравнение, описывающее кинетическую зависимость поведения примеси для условий $k_i = \text{const}$ при $0 < N_i \ll 1$

$$\ln(1 - \psi_{Me}) = \frac{1}{k_i - 1} \ln \frac{N_i^{нач}}{N_i^{кон}}.$$

Учитывая, что в рассматриваемом случае $0 < \psi_{Me} \ll 1$ и $\ln(1 - \psi_{Me}) \approx -\psi_{Me}$, получаем

$$N_i^{кон} = N_i^{нач} \exp \left[- \frac{U_{Me} F}{m_{Me}^{нач}} (k_i - 1) \tau \right]. \quad (4.64)$$

На рис. 66 изображены рассчитанные по уравнению (4.64) кинетические кривые рафинирования металла от примесей, испаряющихся в атомарном состоянии и характеризующихся различной величиной коэффициента разделения k_i (скорость испарения металла соответствует равновесному давлению пара $p_{Me}^0 = 13,3$ Па, отношение $F/m_{Me} = 10$ см²/г). Видно, что с уменьшением значения k_i скорость рафинирования снижается; при $k_i < 1$ наблюдается увеличение концентрации примеси, которое практически линейно связано с продолжительностью плавки и пропорционально потерям металла на испарение. Наконец, подставляя в полученные уравнения экспериментальные значения изменения массы расплава и концентрации примесей и термодинамические данные по равновесному давлению элементов и энергии Гиббса образования летучих соединений при температуре переплава, можно оценить величину коэффициента активности примесей в расплавах. Характер и полнота протекания процессов вакуумного рафинирования, описываемых приведенными выше закономерностями, зависят от конкретных технологических условий (скорость плавки, температура расплава, условия испарения и удаления выделяющихся паров и газов) и во многом определяются выбором метода плавки и его аппаратным оформлением.

Электродуговая плавка

Плавку ниобия и тантала проводят, как правило, на постоянном токе, используя в качестве расходного электрода (катод) компактный металл в виде штабиков или слитков первичного переплава; обычно плавку ведут в глухом медном водоохлаждаемом кристаллизаторе цилиндрического типа, в донной части которого помещают компактный поддон из одноименного с проплавляемым металлом. По мере плавления расходного электрода уровень расплава в кристаллизаторе перемещается вверх, и образуется цилиндрический слиток металла. Иногда практикуется плавка с периодическим опусканием поддона и вытягиванием слитка.

Несмотря на то что в электродуговых печах в процессе плавки поддерживается низкое парциальное давление остаточных газов, рафинирование тантала и ниобия от примесей в ходе плавки проходит неэффективно. Это связано, во-первых, с тем, что расплав в кристаллизаторе сильно экранируется электродом и удаление примесей в печное пространство возможно только через зазор между внутренней стенкой кристаллизатора и электродом, ширина которого обычно не превышает 30 — 50 мм. При этом значительное количество примесей, испаряющихся с поверхности расплава, конденсируется и на поверхности расходного электрода, и на внутренних стенках кристаллизатора, расположенных выше расплава. По мере расходования электрода и повышения уровня расплава в кристаллизаторе вновь происходит попадание примесей в расплав. Откачка газов из дугового промежутка в ходе плавки также затруднена из-за геометрических факторов.

Второй фактор, отрицательно сказывающийся на процессе рафинирования, — ограниченная возможность регулирования времени пребывания металла в расплавленном состоянии, так как снижение скорости плавки за счет уменьшения подачи расходного электрода без разрыва дуги можно произвести только в узких пределах.

Ниже приведены типичные условия и характеристики вакуумной электродуговой плавки тантала и ниобия с расходным электродом, составленным из спеченных штабиков [139]:

	Ta	Nb
Диаметр слитка, мм	70	70
Ток дуги, А	2000	1750
Напряжение в дуговом промежутке, В	28	35
Скорость плавки, г/мин.	425	630
Расход электроэнергии, кВт·ч/кг	2,2	1,6

Из этих данных видно, что даже при выплавке слитков диаметром 70 мм с ограниченной поверхностью расплава скорость плавки достигает значительной величины (до 25 — 36 кг/ч), что явно недостаточно для достижения глубокой очистки от примесей.

Поэтому в настоящее время электродуговую плавку используют

Т а б л и ц а 37. Режимы выплавки слитков ниобия и тантала в электродуговых печах фирмы "Лейболд-Хереус" (ФРГ)

Диаметр слитка, мм	Режим плавки слитков ниобия и тантала							
	мощность дуги, кВт		мощность генератора, кВт		ток дуги, кА		скорость плавки, кг/ч	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
50	19,3	33,7	73,6	128,0	1,8	3,1	57,2	99,0
100	43,0	75,0	163	286	4,0	6,9	127	219
150	71,0	124	271	467	6,6	11,3	210	360
200	102	176	385	664	9,3	16,0	296	510
300	185	322	698	1215	16,9	39,4	537	1252
400	285	495	1075	1870	26,0	46,0	827	1437

в основном как консолидирующий переплав для получения больших слитков сплавов на основе ниобия и тантала с введением в расходный электрод легирующих элементов. Выплавку слитков чистого ниобия и тантала практически полностью осуществляют в электронно-лучевых печах.

Современные электродуговые печи для выплавки слитков ниобия и тантала отличаются высокой степенью автоматизации и оснащены системами дистанционного наблюдения и контроля хода плавки. Одними из наиболее широко используемых за рубежом печей этого типа являются электродуговые печи фирмы "Лейболд-Хереус" (ФРГ), имеющие следующие характеристики [140]:

Тип печи	Диаметр слитка, мм	Длина слитка, мм	Длина электрода, мм	Масса слитка, кг	Ток дуги, А
L150H/Ta	150	1000	1450	250	15000
L300H/Ta	350	2500	3000	3750	50000

Характерные режимы выплавки слитков ниобия и тантала различных диаметров на электродуговых вакуумных печах такого класса приведены в табл. 37 [140].

Электронно-лучевая плавка

В отличие от электродуговой электронно-лучевая вакуумная плавка позволяет практически полностью реализовать все возможности очистки от примесей вследствие их испарения и удаления с поверхности расплава и плавящейся заготовки. Для ниобия и тантала за последние два десятилетия электронно-лучевая плавка стала основной рафинировочной операцией, обеспечивающей получение компактных слитков пластичных металлов и некоторых сплавов на их основе

из черновых металлов, полученных карбо- и алюминотермическим восстановлением оксидов, металлотермического восстановления комплексных фторидов и электролизом расплавов галогидных солей.

Основной вид электронно-лучевой плавки ниобия и тантала — плавка с использованием медного водоохлаждаемого кристаллизатора (рис. 67) с непрерывным (полунепрерывным) вытягиванием слитка и подачей исходного черногового материала в зону воздействия электронного луча в виде расходуемой заготовки, гранул, кусковой шихты.

Источниками электронного луча для вакуумных электронно-лучевых печей обычно служат электронные пушки аксиального типа, в которых ускорение электронов до энергии 20 — 40 кВ осуществляется в пространстве катод — анод, вынесенном за пределы плавиль-

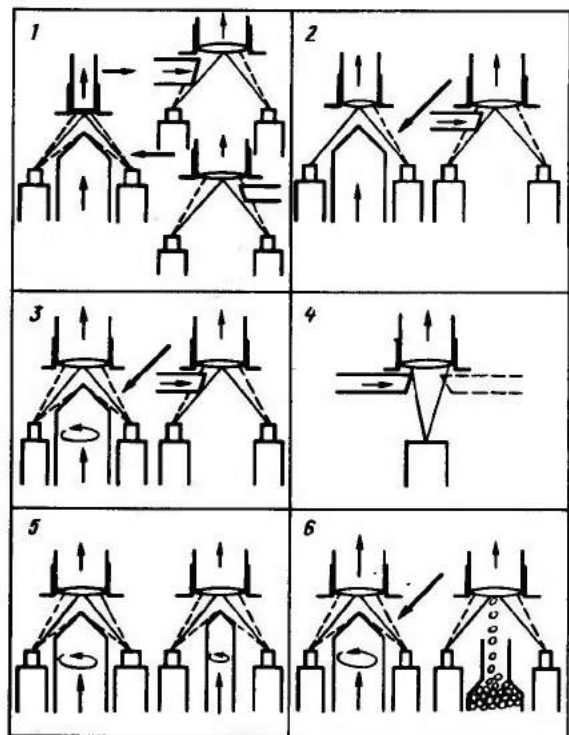


Рис. 67. Варианты электронно-лучевой плавки металлов в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе:

1 — однократная вертикальная капельная; 2 — двукратная вертикальная капельная; 3 — однократная горизонтальная вакуумная; 4, 5 — двукратная горизонтально-вертикальная капельная плавка в кристаллизаторе постоянного диаметра (4) и с уменьшением диаметра кристаллизатора на втором переплаве; 6 — трехкратный переплав с сочетанием горизонтальной и вертикальной плавки

ной камеры печи и снабженных для обеспечения устойчивой работы в условиях постоянного газовойделения собственными системами вакуумной откачки. Электронные пушки снабжены электромагнитными системами управления и развертки электронного луча, позволяющими получить необходимое распределение энергии на поверхности расплава в кристаллизаторе или плавящейся заготовки и регулировать благодаря этому распределение температуры металла.

В настоящее время и в СССР, и за рубежом для плавки ниобия и тантала используют электронно-лучевые печи мощностью от десятков и сотен киловатт до 2 МВт. Выбор мощности агрегата при этом диктуется требуемым диаметром или сечением слитка при последующей обработке давлением.

Фирма "Лейболд-Хереус" (ФРГ) является одним из основных производителей печей для электронно-лучевой плавки ниобия и тантала в капиталистических странах. В странах-членах СЭВ основным производителем является предприятие "ЛЕВ" (ГДР), которое вместе с институтом "Фон Арденне" производит для плавки тугоплавких металлов электронно-лучевые печи с аксиальной электронной пушкой мощностью 60, 100, 250, 500 и 1200 кВт.

Преимущество электронно-лучевой плавки по сравнению с электродуговой — открытая поверхность расплава, уровень которого поддерживается постоянным вблизи верхнего торца кристаллизатора, а также возможность в широких пределах регулировать скорость плавки, что позволяет обеспечить необходимую глубину рафинирования металла от примесей за счет их испарения с поверхности расплава. Из данных табл. 38 видно, что производительность печей по металлу растет пропорционально величине поверхности расплава в кристаллизаторе. Использование систем электронной развертки позволяет выплавлять в электронно-лучевых печах слитки круглого, квадратного и прямоугольного сечения.

Мощные откачные системы электронно-лучевых печей поддерживают в ходе плавки глубокий вакуум, равный $1,3 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, что способствует эффективному удалению газов с открытой поверхности расплава и торца плавящейся заготовки.

При плавке в электронно-лучевых печах температура расплава может существенно превышать температуру плавления металла. По данным М.Я.Смелянского и др. [141], за счет увеличения мощности электронного луча, подводимого к поверхности расплава ниобия, его температура может достигать 3340 К, что на 600 К выше температуры плавления ниобия ($T_{пл} = 2773$ К). Перегрев тантала может составлять 320 К (3600 К). Таким образом, путем изменения мощности при электронно-лучевой плавке становится возможным управление не только скоростью плавки, но и скоростью испарения примесей вследствие регулирования температуры расплава.

Т а б л и ц а 38. Характеристики печей для электронно-лучевой плавки ниобия и тантала (фирма "Лэйболд-Хереус", ФРГ) [140]

Параметр	Тип печи			
	ЕС-1/6/90	ЕС-2/24/240	ESP-100/500	ESP-300/1200
Мощность, кВт	90	240	600	1500
Производительность вакуумной системы, тыс.л/с	6	24	100	300
Число электронных пушек	1	4	4	6
Установленная мощность, кВт А 105	290	750	750	1875
Габариты печи, м:				
длина	5,0	4,0	6,5	8,0
ширина	2,5	6,0	6,5	6,0
высота	2,5	6,0	6,0	6,0
Масса печи, т	4,5	10,0	45,0	70,0
Максимальные габариты слитка, мм:				
диаметр	100	150	300	400
длина	500	1600	2000	2000
Диаметр слитка ниобия, мм	90	150	275	400
Масса слитка ниобия, кг	30	240	1000	2000
Диаметр слитка тантала, мм	65	125	175	300
Масса слитка тантала, кг	27	325	800	2300
Производительность печи по металлу, т/мес	3 - 4	6,5 - 7,5	12 - 15	20 - 25

В связи с тем, что для ниобия и тантала характерны низкие значения равновесных давлений паров даже при существенном перегреве расплавленного металла, они сравнительно легко рафинируются практически от всех щелочных и щелочно-земельных металлов, меди, марганца и ряда других. С тугоплавкими металлами (вольфрам, молибден, гафний, цирконий, титан) они образуют сплавы с широкой областью растворимости. Система ниобий - тантал характеризуется полной взаимной растворимостью в твердом и жидком состояниях. Поэтому для оценки коэффициентов разделения этих металлов при электронно-лучевой плавке можно применить уравнение (4.41), приравняв величину γ_i к единице.

Ниже приведены расчетные значения k_i при температуре 2900 [142] и 3200 К для вольфрама, молибдена, титана, хрома, ванадия, гафния, циркония и тантала в ниобии:

Примесный элемент	W	Ta	Mo	Hf
k_i при:				
2900 К	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^0$	-
Примесный элемент	Zr	Ti	V	Cr

k_i при:				
2900 К	$2 \cdot 10^1$	$9 \cdot 10^3$	-	-
Примесный элемент	W	Ta	Mo	Hf
k_i при:				
3200 К	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^0$	$4 \cdot 10^0$
Примесный элемент	Zr	Ti	V	Cr
k_i при:				
3200 К	$1,2 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^4$

Расчетные значения k_i при 3600 К для вольфрама, молибдена, ниобия, циркония и титана в тантале следующие:

Примесный элемент	W	Nb	Hf	Mo
k_i	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$
Примесный элемент	Zr	V	Ti	Cr
k_i	$1 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$

Из приведенных данных следует, что электронно-лучевая плавка ниобия позволяет эффективно очищать его только от примесей титана, ванадия и хрома. В процессе плавки должно наблюдаться повышение содержания вольфрама и тантала, пропорциональное потерям на испарение рафинируемого ниобия.

Концентрация молибдена в ниобии при электронно-лучевой плавке снижается очень медленно, что свидетельствует о возможности выплавки этим методом сплавов, легированных молибденом (это же относится к сплавам Nb - W, Nb - Ta, Nb - Hf). Цирконий испаряется из расплава с гораздо большей скоростью. Поэтому выплавка сплавов Nb - Zr становится возможной только при высоких скоростях подачи материала и вытягивания слитка.

Для тантала метод электронно-лучевой плавки пригоден в основном при выплавке сплавов с вольфрамом и ограниченно - сплавов с ниобием, молибденом и гафнием.

Цирконий, титан, ванадий и хром удаляются из расплава при плавке тантала с очень высокими скоростями и для получения сплавов с этими металлами необходимо применять технику электродуговой вакуумной плавки.

Исследования поведения ниобия и тантала, проведенные авторами работы [145], показали, что коэффициент активности ниобия в этой системе составляет 1,1.

Полученное нами экспериментальное значение коэффициента разделения в этой системе составило $24,2 \pm 2,9$ и коэффициента активности ниобия $1,05 \pm 0,1$.

Авторы работы [145] изучали активность циркония в ниобии (Nb - 1,0 % Zr) и сплавах Nb - 4,5 % W - 1,5 % Zr - 0,1 % C, Nb - 2,87 % Zr - 8,8 % Mo, Nb - 1,0 % Zr - 0,1 % C.

Ниже приведены рассчитанные значения коэффициентов разделения k_{Zr} и активности γ_{Zr} циркония в ниобии:

Сплав	Nb + 1,0 % Zr	Nb + 1,0 % Zr + + 0,1 % C	Nb + 4,5 % W + + 1,5 % Zr + + 0,1 % C	Nb + 2,8 % Zr + + 8,8 % Mo
k_{Zr}	16,9 ± 1,5	10,1 ± 0,7	15 ± 0,1	13,3 ± 1
γ_{Zr}	1,4 ± 1	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1

По данным авторов работы [146], коэффициент разделения в системе Zr – Nb составил $k_{Zr} = 13,4$, Mo – Nb $k_{Mo} = 4,0$; $\gamma_{Mo} = 0,95 \pm \pm 0,1$.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что системы растворов тугоплавких металлов в ниобии и тантале близки к совершенным и при расчетах рафинирования и выплавки сплавов можно считать, что коэффициенты активности в них близки к единице.

В отличие от рассмотренных выше, системы Ta – Si и Nb – Si характеризуются сильным взаимодействием компонентов и образованием прочных силицидов.

По данным [138, 143, 144] энтальпия образования низших силицидов ниобия и тантала составляет, соответственно 65 кДж/моль и 169 кДж/г-атом Si.

Коэффициенты разделения кремния в ниобии и тантале, рассчитанные с учетом энергии дополнительной связи по уравнению (4.45), составляют, соответственно, $3,3 \cdot 10^4$ и $4,5 \cdot 10^2$.

Эксперименты по плавке в электронно-лучевой печи сплавов Ta – Si, содержавших 0,5 – 2,5 % (по массе) примесей, показали, что рафинирование тантала от кремния проходит с очень высокими скоростями и содержание этого элемента уже в начальный момент плавки снижается до тысячных долей процента. Рафинирование ниобия от кремния протекает медленнее, что согласуется с расчетными значениями коэффициентов разделения.

Несмотря на склонность ниобия и тантала к образованию в системах с алюминием и железом прочных интерметаллидов и растворов, равновесные давления паров этих элементов над расплавами остаются высокими, что обеспечивает возможность эффективной и глубокой очистки металлов от этих примесей при электронно-лучевой плавке.

Азот и водород в ниобии и тантале оказывают вредное влияние на пластические характеристики металлов и на технологические показатели процесса электронно-лучевой плавки. При значительном содержании этих примесей скорость плавки приходится снижать в несколько раз [139], что связано с выделением их с поверхности расплава и плавящейся заготовки в основном в молекулярном виде. Это вызывает повышение общего давления остаточных газов в элект-

тронно-лучевой печи и опасность отключения электронных пушек вследствие повышения давления и высоковольтного пробоя в межэлектродном промежутке катод – анод.

Легко подсчитать, что при плавке ниобия со скоростью 100 кг/ч и снижения содержания в нем азота или водорода на 0,1 % (по массе) при давлении 10^{-2} Па выделяется 76 тыс.л/с неконденсирующихся газов. Из этого следует, что в качестве одного из требований, предъявляемым к исходным черновым металлам, направляемым на электронно-лучевой переплав, является ограничение в них содержания азота и водорода.

Так как гидриды ниобия и тантала легко диссоциируют уже при температурах несколько сот градусов, рафинирование металлов от этой примеси легко осуществляется и при электронно-лучевой, при электродуговой плавке. Содержание водорода в слитках электронно-лучевой плавки составляет несколько десятитысячных долей процента (по массе) и никогда не превышает 0,001 % (по массе).

Более трудно осуществляется процесс очистки ниобия и тантала от азота.

Как следует из изложенного, коэффициент разделения при испарении с поверхности расплава молекулярного азота линейно зависит от концентрации примеси в металле и энергии связи азота в мононитридах TaN и NbN, имеющих температуру плавления 3363 и 2323 К соответственно. Зависимости энергии Гиббса образования (Дж) жидких моносидридов из элементов, вычисленные по имеющимся термодинамическим данным, можно представить в виде линейных уравнений:

$$\Delta G_{NbN}^0 (ж) = -200891 + 60,94 T; \quad (4.65)$$

$$\Delta G_{TaN}^0 (ж) = -170335 + 43,97 T. \quad (4.66)$$

Подставляя эти значения в выражение (4.47) и учитывая возможность протекания обратного взаимодействия расплавов ниобия и тантала с молекулярным азотом, можно получить общее уравнение для коэффициента разделения азота в металлах [147]:

$$k_{N_2} = \frac{\gamma_{MeN}^2}{p_{Me}^0} \exp \frac{2\Delta G_{MeN}}{RT} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{N_2}}} N_{N_2} - \frac{p_{N_2}^{ост}}{p_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{N_{N_2}}. \quad (4.67)$$

Из этой зависимости следует, что величина k_{N_2} , характеризующая эффективность рафинирования от азота, падает со снижением его содержания в металле и ростом остаточного давления газа в печном пространстве.

Анализ уравнения (4.67) показывает, что оно имеет два частных

случая: $k_{N_2} = 1$ и $k_{N_2} = 0$. Первый случай соответствует достижению стационарного состояния системы, при котором, несмотря на испарение металла и азота, концентрация примеси в расплаве не меняется даже при $P_{N_2}^{ост} = 0$. Второй случай соответствует равновесному состоянию системы – давление диссоциации раствора азота в металле равно $P_{N_2}^{ост}$ и

$$P_{N_2} = N_{N_2}^2 \gamma_{MeN}^2 \exp(2\Delta G_{MeN}/RT) \quad (4.68)$$

при вакуумной плавке не достигается.

На рис. 68 представлена зависимость коэффициента разделения азота в ниобии и тантале от концентрации примеси в расплаве при $P_{N_2}^{ост} \rightarrow 0$. Видно, что при содержании азота на уровне 0,1 % (по массе) должна происходить эффективная очистка от азота. Однако по мере уменьшения содержания азота вследствие его испарения из расплава эффективность очистки падает и при концентрации азота в металлах $n \cdot 10^{-4}$ % (по массе) очистка прекращается ($k_{N_2} \rightarrow 1$).

Предельно достижимая (стационарная) концентрация азота в металле с учетом давления остаточных газов может быть вычислена по уравнению

$$N_{N_2}^{пред} = \frac{P_{Me}^0}{760 \cdot 2 \gamma_N^2} \exp\left(\frac{2\Delta G_{MeN}}{RT}\right) \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{Me}}}, \quad (4.69)$$

которое получают из выражения (4.67) для случая $k_{N_2} = 1$. На рис. 69 видно, что повышение давления азота в остаточных газах при вакуумной плавке приводит к ухудшению глубины достигаемой очистки от азота. При этом предельная концентрация азота в тантале и ниобии всегда выше равновесной и приближается к последней только в области сравнительно высоких значений $P_{N_2}^{ост}$. Вместе с тем снижение парциального давления азота в печных газах до 10^{-5} Па при рафинировочной плавке нецелесообразно, так как не оказывает влияния на достигаемую глубину очистки.

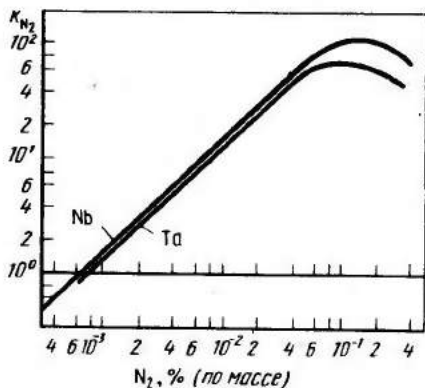


Рис. 68. Зависимость коэффициента разделения азота в ниобии и тантале k_{N_2} от концентрации азота в металлах C_N

Рис. 68. Зависимость коэффициента разделения азота в ниобии и тантале k_{N_2} от концентрации азота в металлах C_N

Предельная концентрация азота в тантале и ниобии, вычисленная по уточненным данным зависимостей (4.67), (4.69) и (4.65), (4.66) энергии Гиббса образования моонитридов, составляет для ниобия $3,7 \cdot 10^{-4}$ % (по массе) при температуре 2800 К, для тантала $2,5 \times 10^{-4}$ % (по массе) при температуре 3300 К и $P_{N_2}^{ост} \rightarrow 0$ [147].

Характерная особенность рафинирования ниобия и тантала от кислорода при вакуумной плавке – их способность образовывать устойчивые в газообразном состоянии оксиды NbO, NbO₂, TaO и TaO₂. В связи с этим становится возможным осуществление автораскисления этих металлов без введения в расплав каких-либо раскислителей. Механизм раскисления может осуществляться по варианту испарения диоксидов и монооксидов металлов.

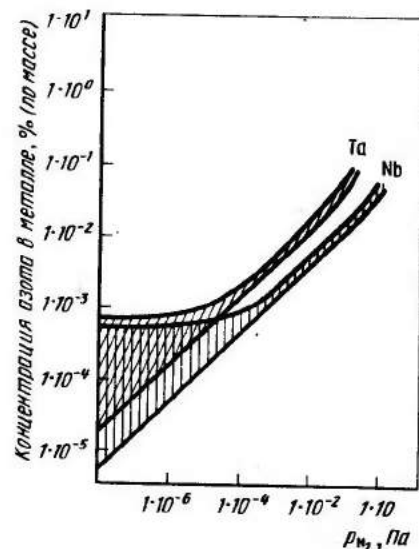


Рис. 69. Зависимость предельной концентрации азота в металлах от парциального давления примеси над расплавом

Как видно из рис. 70, а и б, равновесное давление паров монооксидов ниобия и тантала над смесями эквимолярного состава значительно выше, чем давление паров диоксидов, и преимущественно должен развиваться механизм испарения NbO и TaO. Коэффициенты разделения при раскислении ниобия и тантала вследствие испарения монооксидов, рассчитанные по этим данным, составляют 205 – 335 ($T = 3150$ К) и 570 ($T = 3600$ К) соответственно, что свидетельствует о высокой эффективности процесса автораскисления.

Ограничение достигаемой концентрации кислорода в ниобии и тантале при их автораскислении в процессе электронно-лучевой плавки, по-видимому, связано со скоростью обратных реакций поглощения расплавом этой примеси из остаточных газов печной атмосферы.

Хорошо известно, что кроме молекулярного кислорода в атмосфере вакуумных печей практически всегда присутствуют пары воды, которые тоже могут служить источником кислорода. Расчет зависимости предельных концентраций кислорода в тантале и ниобии

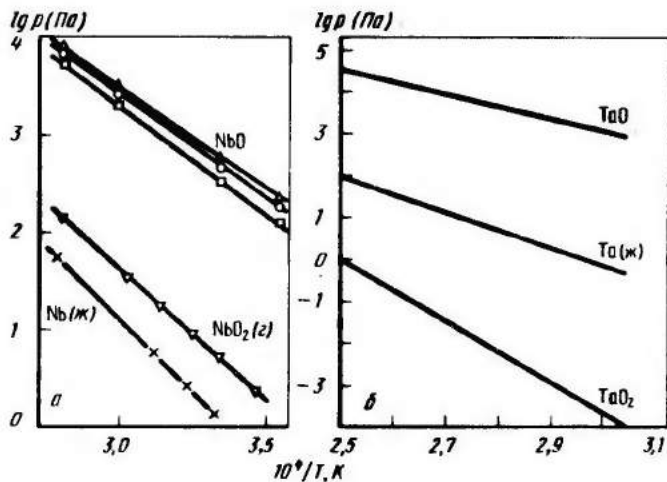


Рис. 70. Зависимость равновесного давления паров ниобия и его оксидов (а) и паров тантала и его оксидов (б) от температуры

от парциального давления примеси в атмосфере печи проведен авторами работы [148]. Установлено, что при парциальном давлении молекулярного кислорода в остаточных газах на уровне $1 \cdot 10^{-2}$ Па предельная концентрация примеси в тантале и ниобии составляет соответственно, $1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Из практики электронно-лучевой плавки ниобия и тантала известно, что очистка их от кислорода вследствие испарения монооксидов в обычных печах, оснащенных паромасляными диффузионными насосами, легко осуществима до содержания 10^{-2} % (по массе). Более глубокая очистка возможна при использовании высоковакуумных систем, работающих при разрежении $10^{-4} - 10^{-5}$ Па.

Особенности автораскисления ниобия и особенно тантала – сравнительно большие потери самих металлов с монооксидами при использовании в качестве исходных материалов для плавки черновых металлов с высоким содержанием кислорода.

Легко показать, что удаление из ниобия и тантала 1 % (по массе) кислорода вследствие испарения монооксидов вызывает потери металлов, равные 5,7 и 10 % соответственно.

Эти потери позволяют сократить применение раскислителей, образующих летучие оксиды, для которых характерна высокая энергия связи с кислородом. Обычно раскислителем металлов принято прежде всего считать углерод. Однако раскисление углеродом при электронно-лучевой плавке не является оптимальным по двум причинам. Во-первых, испарение оксида углерода в больших количествах

приводит, аналогично молекулярным азоту и водороду, к резкому росту газовой выделению и падению скорости плавки. Во-вторых, возникает проблема удаления из расплава остатка раскислителя, характеризующегося более низким равновесным давлением пара над расплавом по сравнению с ниобием и танталом, что усугубляется высоким сродством этих металлов к углероду.

Оптимальными раскислителями при электронно-лучевой плавке являются элементы, в которых сочетается сравнительно высокая летучесть (что позволяет после протекания реакций раскисления достаточно полно удалить их из расплавов) и способность образовывать термодинамически прочные летучие оксиды, полностью конденсирующиеся на внутренних водоохлаждаемых стенках и других конструкциях электронно-лучевых печей.

Использование для рафинирования ниобия и тантала в качестве раскислителей редкоземельных металлов – лантана, церия и иттрия (образующих термодинамически устойчивые газообразные монооксиды) (рис. 71) затруднено, так как они нерастворимы в твердых и жидких ниобии и тантале и не образуют с ними сплавов. Введение же их в виде порошков в порошки рафинируемых металлов перед предварительным спеканием заготовки нетехнологично из-за легкой окисляемости редкоземельных металлов на воздухе. Как рас-

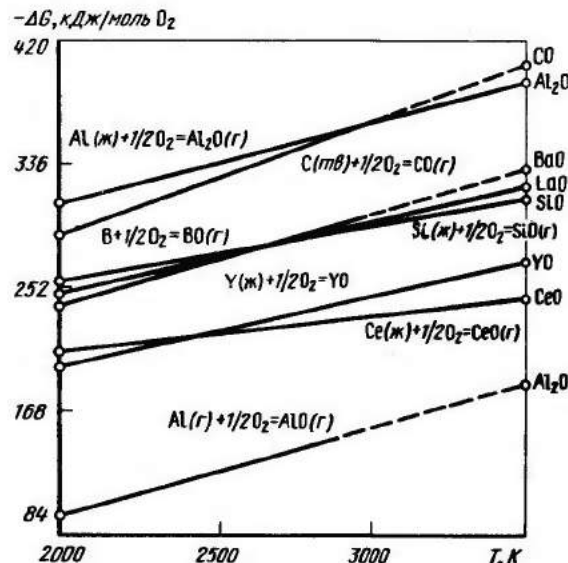


Рис. 71. Зависимость энергии Гиббса ΔG реакций образования оксидов из элементов от температуры

кислитель ниобия и тантала наибольший интерес представляет лантан, являющийся наименее летучим металлом из группы редкоземельных элементов и образующий наиболее прочный газообразный монооксид. О возможности применения лантана для глубокого раскисления свидетельствуют очень высокие значения коэффициентов разделения по кислороду (k_{LaO}), которые составляют для ниобия при температуре 3150 К $1,6 \cdot 10^7$, для тантала при 3600 К $3,6 \cdot 10^7$. В то же время коэффициенты разделения, характеризующие испарение лантана из этих металлов, достаточно высоки ($1,6 \cdot 10^3$ для ниобия и $7 \cdot 10^3$ для тантала), что свидетельствует о возможности глубокой очистки металлов от остатка раскислителя.

В качестве элементов-раскислителей, обладающих широким пределом растворимости в ниобии и тантале, можно рассматривать кремний и алюминий. Из данных, представленных на рис. 65, видно, что термодинамическая прочность газообразного монооксида кремния по величине сопоставима с энергией образования монооксида такого сильного раскислителя как лантан, а энергия образования из элементов газообразного оксида Al_2O превосходит по величине энергию образования всех остальных летучих оксидов, за исключением CO .

Максимальная величина коэффициента разделения k_{SiO} , вычисленная по уравнению (4.52), при условии $N_{SiO} \rightarrow 1$, составляет для ниобия $1,4 \cdot 10^3$ при 3150 К, для тантала $4,3 \cdot 10^3$ при 3600 К.

Нижний предел концентрации кремния, при которой процесс раскисления прекращается, рассчитанный по выражению (4.52) при условии $k_{SiO} \rightarrow 1$, равен для ниобия и тантала $2,3 \cdot 10^{-2}$ и $3,6 \cdot 10^{-3}$ % (по массе) соответственно. Из этих данных следует, что кремний можно рассматривать как эффективный раскислитель тантала. Применение его для раскисления ниобия менее перспективно в связи с трудностями рафинирования металла от остатка раскислителя. В качестве раскислителя ниобия наибольший интерес представляет алюминий, который легко ввести в нужном количестве в черновой металл на стадии алюминотермического восстановления.

Коэффициент разделения k_{Al_2O} процесса раскисления ниобия алюминием с образованием летучего оксида Al_2O , рассчитанный по уравнению (4.53) при условии $N_{Al} \rightarrow 1$, составляет при 3150 К $9,1 \cdot 10^2$, что свидетельствует о возможности эффективной очистки металла от кислорода.

Нижний предел концентрации алюминия в ниобии, при которой прекращается реакция раскисления, равен 1 % (по массе), что свидетельствует о необходимости введения алюминия в черновой ниобий в больших избыточных количествах. Для черногового сплава, содержащего 9 % (по массе) Al, коэффициент $k_{Al_2O} = 60$ и при электронно-лучевой плавке наряду с рафинированием ниобия от алюминия идет эффективная очистка от кислорода.

Выше было отмечено, что раскисление ниобия и тантала углеродом обычно при электронно-лучевой плавке не практикуется. Чаще реакцию с образованием и удалением с поверхности расплава CO используют для обезуглероживания металлов.

Из уравнений (4.55) и (4.56) следует, что увеличение соотношения концентраций углерода и кислорода в металле приводит к повышению эффективности очистки (k_{CO} растет) и возможности увеличения глубины рафинирования от углерода. Для лучшей очистки от углерода при электронно-лучевой плавке в тантал и ниобий, полученные карботермическим восстановлением из оксидов, вводят избыточное количество кислорода. Благодаря этому, в первый период плавки происходит обезуглероживание металла и очистка от кислорода вследствие образования и удаления в вакуумную систему CO , а затем — рафинирование металлов от избытка кислорода только за счет автораскисления с образованием и испарением монооксидов TaO и NbO .

Авторы работы [148] показали, что при десятикратном избытке кислорода обезуглероживание ниобия и тантала вследствие удаления CO позволяет получить эти металлы с содержанием углерода $(1 - 2) \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Так как обычно содержание углерода в слитках ниобия должно составлять $1 \cdot 10^{-2}$ % (по массе), в ниобии, полученном карботермическим восстановлением, соотношение кислорода и углерода в черновом металле поддерживается на уровне 2 — 2,5.

Изложенные выше особенности электронно-лучевой плавки тантала и ниобия необходимо учитывать при выборе технологического цикла производства и целевого назначения этих металлов — от метода получения исходных химических соединений и восстановления до получения слитков и полуфабрикатов. В значительной степени технология плавки определяется тем примесным составом, который характерен для выбранного метода восстановления. Так, например, в черновых металлах, полученных карботермическим методом восстановления, содержание металлических примесей низкое, что обусловлено использованием в качестве исходных материалов чистых по примесям оксида ниобия и углерода и частичным рафинированием металла от железа и кремния при восстановлении в вакууме. Поэтому при производстве слитков ниобия и тантала из металлов, полученных карботермическим восстановлением, основное внимание следует уделять контролю процесса по газовыделению, обезуглероживанию и рафинированию от избытка кислорода автораскислением.

Процессы вакуумного рафинирования от углерода, кислорода и азота начинаются уже при расплавлении заготовки, однако основная доля примесей выделяется из расплава в кристаллизаторе.

Таблица 39. Удаление газообразующих примесей из ниобия при элект

Номер плавки	Содержание примесей в ниобии, %					
	в исходном			в остатках исходного		
	С	О	N	С	О	N
534	0,01 – 0,07	0,22	0,078	0,027 – 0,063	0,14 – 0,27	0,055 – 0,076
536	0,014 – 0,07	0,22 – 0,3	0,07 – 0,076	0,06 – 0,076	0,23 – 0,47	0,068 – 0,08
537	0,03	0,3 – 0,17	0,06	0,038 0,06	0,15 – 0,25	0,77

Это хорошо видно из данных по плавке карботермического ниобия, приведенных в табл. 39.

При электронно-лучевой плавке ниобия, получаемого алюминиотермическим восстановлением по методу, описанному в работе [140], основным примесным элементом, лимитирующим скорость переплава и производительность процесса, является кислород. Количество алюминия, содержащегося в металле, отливаемом при восстановлении в виде блоков, составляет около 1,5 – 2 % (по массе). Этого недостаточно, чтобы обеспечить активное раскисление металла алюминием. Вместе с тем, при плавке этого металла обеспечивается глубокое обескислороживание и обезуглероживание ниобия вследствие протекания реакций образования и испарения с поверхности расплава монооксидов СО и SiO при наличии в нем избыточных количеств кислорода. Процесс удаления кислорода осуществляется в основном благодаря автораскислению и лимитирует скорость плавки. Железо и алюминий начинают эффективно удаляться из металла уже на торце плавящейся заготовки, а глубокая очистка от них происходит в расплаве. Для получения пластичного металла с твердостью HV 60 – 700 МПа требуется проведение не менее трех переплавов заготовки. Данные по рафинированию черного ниобия приведены в табл. 40 [162].

Исследования по рафинированию металла, содержащего до 10 % Al, показали целесообразность осуществления первичной рафинировочной электронно-лучевой плавки в горизонтальном медном водоохлаждаемом кристаллизаторе [149]. Особенность этого метода плавки состоит в том, что загруженный в плоский кристаллизатор (с соотношением сторон 1 : 10) материал постепенно проплавляется электронным лучом (P = 70 кВт) при сканировании его вдоль короткой координаты кристаллизатора; скорости перемещения кристаллизато-

ронно-лучевой плавке карботермического ниобия

в капле			в слитке		
С	О	N	С	О	N
0,017 – 0,053	0,12 – 0,25	0,027 0,068	0,01	0,02	0,01
0,019 – 0,076	0,25 – 0,35	–	0,013	0,012	0,012
0,017 – 0,026	0,10 – 0,20	0,066 – 0,076	0,01	0,011	0,013

ра ~ 8 – 10 мм/мин. При этом удаляется основная часть алюминия, а также примеси с высокими значениями коэффициентов разделения (железо, титан). Из-за влияния гарнисажного слоя донная часть слитка обогащена примесями алюминия, кремния.

Вторичное рафинирование плоских слитков производят методом капельной плавки с подачей расходуемого электрода в зону плавки и вытягиванием слитка. Для этих целей используют стандартное оборудование производства ГДР (ЭЛП* ЕМО-200, ЕМО-250). При этом рафинирование от остаточных количеств алюминия и других металлических примесей успевает пройти на электроде, а рафинирование от газообразующих примесей (кислород, углерод, азот) в основном определяется длительностью пребывания металла в расплаве.

Данные по рафинированию алюминиотермического ниобия, содержащего 10 % Al, приведены в табл. 41.

Таблица 40. Содержание примесей в ниобии

Номер переплава	Содержание примесей · 10 ⁴ , % (по массе)					HV, МПа
	О	С	N	Si	Fe	
Черновой алюминиотермический ниобий	18200	590	850	2000	5000	–
I	1380	16 – 32	261	102	100	150 – 170
II	575	8 – 22	91	27	35	80 – 100
III	175	6 – 14	39	8	< 20	60 – 70

* Электронно-лучевая печь.

Таблица 41. Рафинирование алюминотермиче-

Наименование материала	Содержание примесей, % (по массе)		
	Al	Si	Fe
Восстановленный металл	10	0,15 – 0,3	0,15 – 0,35
Слиток после первичного рафинирования ЭЛП в горизонтальном кристаллизаторе	0,5 ÷ 1,5	0,15 – 0,2	0,15 – 0,18
Слиток после электронно-лучевой капельной плавки:			
I переплав	~0,01	~0,01	0,05 – 0,1
II переплав	< 1 · 10 ⁻³	0,003 – 0,005	0,005

В последние годы для плавки металлов с повышенным содержанием газообразующих примесей начинают применять электронно-лучевые плазменные печи с полым танталовым катодом. Такие системы характеризуются устойчивой работой в интервале давлений остаточных газов 13 – 40 Па с напряжением в межэлектродном промежутке 40 – 60 В. В качестве газа, образующего электронно-плазменный пучок между катодом и анодом, используют аргон. В работе [50] приведен пример использования для дегазации тантала электронно-плазменной установки фирмы "Ульвак" (Япония). Круглая заготовка диаметром 22 мм и длиной 500 мм, полученная методом гидростатического прессования из порошка, содержавшего 0,094 % кислорода и 0,053 % (по массе) углерода, была подвергнута поверхностному оплавлению в электронно-плазменной печи при горизонтальном возвратно-поступательном движении относительно электронно-плазменного луча при давлении остаточных газов в печи 0,33 и 5,1 Па. После плавки был получен круглый прут с содержанием в поверхностном слое кислорода 0,014 – 0,04 % и углерода 0,002 – 0,003 % (по массе).

Получение монокристаллов ниобия и тантала

Электронно-лучевая плавка является основным методом получения монокристаллов ниобия и тантала высокой чистоты. С этой целью обычно используют метод электронно-лучевой бестигельной зонной плавки вертикальной заготовки, вокруг которой расположен источник электронного луча типа "кольцевой катод" (рис. 71). Катод, выполненный из вольфрама или тантала, нагревают до температуры, обеспечивающей эмиссию свободных электронов, которые ускоряются высоким напряжением (6 – 12 кВ) относительно анода – плавящейся заготовки. Этот способ нагрева, в отличие от индукци-

ского ниобия от примесей

Ti	W	Mo	O	C	N
0,015 – 0,03	0,003	0,005	0,15 – 0,25	0,01	0,02 – 0,03
<0,01	0,003	0,005	0,05 – 0,1	0,01	0,015
<0,01	0,003	–	0,01	0,01	0,01
0,01	0,005	0,005	0,005 – 0,01	<0,01	< 0,01
	0,01				

онного, обеспечивает более концентрированный подвод энергии (плотность энергии электронного пучка достигает 5000 Вт/см² поверхности расплава), в результате чего создается более узкая зона расплавленного металла. При перемещении кольцевого катода вдоль вертикальной заготовки происходит перемещение расплавленной зоны. При этом рафинирование металла одновременно осуществляется в результате зонной перекристаллизации улетучивания с поверхности расплавленной зоны примесей с более высоким давлением паров, чем у ниобия и тантала. Расплавленная зона удерживается во время плавки силами поверхностного натяжения жидкого металла. В связи с высокой интенсивностью подвода энергии к поверхности расплава при бестигельной электронно-лучевой плавке ниобия и тантала на фронте кристаллизации достигаются градиенты температур, составляющие сотни градусов. В результате при скорости перемещения зоны, меньшей определенной величины, называемой критической, при плавке поликристаллической заготовки происходит самопроизвольный рост монокристалла.

Для того чтобы получить в результате электронно-лучевой бестигельной зонной плавки монокристаллы необходимой ориентации, в начальном периоде плавки расплавляют монокристаллическую заготовку, ориентированную в нужном кристаллографическом направлении. При перемещении расплавленной зоны вдоль образца происходит его рафинирование одновременно благодаря зонной сегрегации примесей, определяемой коэффициентом распределения $k_i^p = N_i^{TB} / N_i^{*k}$, и вакуумному рафинированию, определяемому коэффициентом разделения k_i . Значения равновесных коэффициентов распределения большого числа примесных элементов в ниобии были получены авторами работы [153], которые провели обработку на ЭВМ всех известных диаграмм состояния систем ниобий – примесь.

Сведения о коэффициентах распределения k_i^P в системах с танталом и ниобием приведены также в работе [154], авторы которой сделали подробный обзор имеющихся данных для широкого круга элементов.

Изменение концентрации примеси в зависимости от изменения массы расплава (ψ) вследствие испарения в вакууме и распределение примеси по длине слитка в самом общем виде выражается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dN_i^{TB}}{dx} - \frac{2-\psi}{2} \cdot \frac{k_i^P}{l} N_i^0 + \frac{2-\psi}{2} \cdot \frac{k_i^P}{l} \cdot N_i^{TB} + k_i \frac{\psi}{l} = 0, \quad (4.70)$$

где N_i^0 и N_i^{TB} – концентрация примеси в исходном металле и закристаллизовавшейся части слитка, соответственно, мольные доли; l – длина зоны.

Из выражения (4.70), приравняв к нулю производную dN_i^{TB}/dx , легко получить уравнение

$$N_i^{TB} = N_i^0 / [1 + \frac{2\psi}{2+\psi} (\frac{k_i}{k_i^P} - 1)], \quad (4.71)$$

позволяющее ориентировочно оценить максимальную глубину очистки при однопроходной плавке, сопровождающейся потерей массы слитка на испарение, равной ψ . Для оценки распределения примеси по длине слитка в уравнение (4.70) необходимо подставить зависимость $k_i = f(N_i)$ и найти решение дифференциального уравнения. Так, решение уравнения для $k_i = \text{const}$, являющееся характерным случаем для испарения металлургических примесей в атомарном состоянии, выглядит следующим образом

$$\frac{N_i^{TB}}{N_i^0} = \frac{2+\psi}{2} [(k_i - \frac{k_i^P}{\sigma}) e^{-\sigma x/l} + \frac{k_i^P}{\sigma}], \quad (4.72)$$

где $\sigma = \psi k_i + \frac{2-\psi}{2} k_i^P$.

Это уравнение принимает вид уравнения Пфанна [151], если пренебречь испарением и примеси, и основы, или уравнения Циглера [152], если пренебречь испарением основы. Аналогичным образом из него могут быть получены уравнения, предложенные М.В.Пикуновым [157] и Ш.И.Пейзуллаевым [158] для описания зонной плавки с испарением примеси.

Из анализа уравнения (4.72) с учетом известных значений коэффициентов разделения и распределения следует, что при электронно-лучевой бестигельной зонной плавке ниобия и тантала рафинирование их от вольфрама не происходит. То же относится к очистке ниобия от тантала. Невозможно добиться существенной глубины рафинирования ниобия от молибдена, гафния и циркония, а также тантала от ниобия и молибдена.

Обычно в качестве исходных заготовок при бестигельной электронно-лучевой зонной плавке используют предварительно спеченные заготовки из порошков металлов или прутки, полученные из слитков электронно-лучевой плавки. В работе Е.В.Ортенберга с соотр. [159] приведены данные по получению этим методом монокристаллов тантала диаметром 20 мм. Монокристаллы получали в результате двойного прохода зоны со скоростью 5 и 2 мм/мин в вакууме 10^{-3} Па. Были получены монокристаллы ориентацией $\langle 100 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ со средней плотностью дислокаций $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Изменение примесного состава тантала при бестигельной зонной плавке характеризуется следующими данными:

Примесь	O	C	Fe	Si	Cu	Ti	Mo
Содержание примесей, % (по массе):							
в исходном спеченном тантале	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
в монокристалле	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Для получения монокристаллов ниобия высокой чистоты авторы работы [156] использовали в качестве исходного материала для бестигельной зонной плавки штабик, прессованный из металла после электролитического рафинирования.

Ниже приведены состав ниобия до и после бестигельной зонной плавки:

Примесь	O	C	N	W	Mo	Ta	Si	Al
Содержание примесей, % (по массе), $\cdot 10^{-4}$:								
в электролитическом ниобии 2000	30	10	2	5	5	30	30	
в монокристалле	100	3	4	6	1	2	10	10

Метод электронно-лучевой бестигельной зонной плавки позволяет с использованием различных приемов (периферийное наращивание, поджатие зоны) получать монокристаллы ниобия диаметром до 100 мм с совершенной структурой [160]. Монокристаллы получали со скоростью прохода зоны от 1 до 7 мм/мин из ниобия высокой чистоты после электронно-лучевой плавки. Содержание примесей в монокристаллах ниобия большого диаметра после бестигельной зонной плавки составляло, % (по массе): O $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$; C $(3 \div 7) \cdot 10^{-4}$; N $(3 \div 5) \cdot 10^{-4}$; W, Mo, Ta – менее $1 \cdot 10^{-4}$.

Высокая чистота монокристаллов ниобия и тантала по примесям вольфрама, молибдена, тантала (ниобия) связана в основном с тем, что метод бестигельной электронно-лучевой зонной плавки применяют чаще всего в комбинации с другими методами предварительного рафинирования (ректификация галогенидов с последующим

их водородным восстановлением, электролитическое рафинирование в солевых расплавах и др.).

Часто для получения образцов ниобия и тантала высокой чистоты монокристаллы после бестигельной электронно-лучевой зонной плавки подвергают отжигу в среде кислорода при давлении $\sim 10^{-2}$ Па с последующим высокотемпературным высоковакуумным ($\sim 10^{-8}$ Па) отжигом. Достаточно подробный обзор исследований в этом направлении изложен в работе [155].

Следует отметить, что в последние годы за рубежом уделяют значительное внимание получению методом электронно-лучевой плавки ниобия ультравысокой чистоты не только в виде монокристаллов. Так, фирма "Топо Сода" [161] разработала способ получения ниобия, предусматривающий плавку, рафинирование, очистку в сверхвысоком вакууме с целью получения металла, содержащего, % (по массе): Та $1 \cdot 10^{-4}$; примесей других металлов менее $1 \cdot 10^{-4}$, кислорода, углерода и азота — по $1 \cdot 10^{-3}$. Металл предназначался для применения в приборах с использованием эффекта Джозефсона и другой сверхпроводящей техники.

В зависимости от назначения электронно-лучевую плавку применяют для получения слитков различной чистоты — от технического металла с содержанием ниобия 99,7 %, предназначенного для легирования жаропрочных сплавов и получаемого переплавкой продукта металлургического восстановления пироклорового концентрата (35 % Nb), до металла чистотой 99,9 и 99,98 %.

Состав металла зависит от промежуточных химических переделов очистки исходных химических соединений ниобия и характеризуется следующим содержанием примесей [162]:

Примесь	C	O	N	Ta	Mo	W	Me, Ni, Zr, Ti Cr
Содержание примесей в ниобии, % (по массе) $\cdot 10^{-4}$:							
техническом (> 97 %)	<1000	<200	<200	15000	5000	5000	<500 <1000
ядерном (> 99,9 %)	<100	<200	<100	<500	<20	<20	<20 <20
ультрачистом (> 99,98 %)	<30	<30	<30	<20	<20	<20	<20 <20

Основное массовое производство ниобия в СССР осуществляется в виде слитков, предназначенных для получения проката и порошков для оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Содержание примесей в слитках ниобия регламентировано ГОСТ 16099—80:

Примесь	N	O	C	H
Содержание примесей в ниобии, % (по массе), не более:				
НБ-1	0,01	0,01	0,01	0,001
НБ-2	0,01	0,01	0,01	0,001
НБ-3	0,01	0,015	0,03	0,001

Примесь	Ta	Si	Fe	Ti	(W + Mo)
Содержание примесей в ниобии, % (по массе), не более:					
НБ-1	0,1	0,005	0,005	0,005	0,01
НБ-2	0,15	0,01	0,01	0,01	0,02
НБ-3	0,3	0,02	0,01	0,01	0,04

Диаметр выпускаемых слитков — до 250 мм. Содержание примесей в прокате тантала близко к их содержанию в слитках и регламентируется в технических условиях на каждый вид или группу видов деформированных полуфабрикатов. Содержание примесей в прокате; получаемом из слитков тантала марки ТВ4 электронно-лучевой плавки (ТУ 48-0533-258—81), составляет, % (по массе): Nb 0,25; Fe 0,005; Ti 0,001; Si 0,003; W + Mo 0,015; C 0,01; O 0,02; H 0,001; N 0,01.

7. Производство феррониобия

Как уже отмечалось, наибольшую долю добываемого ниобиевого сырья используют для получения феррониобия, необходимого для введения его присадок в специальные стали. Теоретические основы и практика выплавки феррониобия детально освещены в монографиях Н.П.Лякишева, Ю.Л.Плинера и др. [163 — 165].

Исходным сырьем для выплавки феррониобия служат пироклоровые концентраты (состав их приведен в гл. 2) или технический оксид ниобия (85 — 98 % Nb₂O₅). В СССР в соответствии с ГОСТ 16773—71 предприятия производят пять марок феррониобия (табл. 42). Марки ФН0, ФН1 и ФН2 — низкокремнистые, а ФН3 и ФН4 — высококремнистые.

Зарубежные стандарты феррониобия (США, Япония) близки по составу к маркам ФН0, ФН1 и ФН2. Так, по ASTM A550—78 (США) феррониобий должен содержать 60 — 70 % Nb. Содержание примесей в зависимости от марки ограничивается пределами, % (по мас-

Т а б л и ц а 42. Химический состав феррониобия (Nb + Ta 55 — 70 %) (по ГОСТ 16773—71)

Марка	Состав, % (по массе), не более							Интервал плавки, °С
	Si	Al	Ti	C	S	P, класс А	P, класс В	
ФН0	1,5	3,0	1,5	0,10	0,03	0,10	0,10	1560 — 1680
ФН1	1,5	3,0	1,5	0,10	0,05	0,15	0,40	1650 — 1680
ФН2	2,0	6,0	3,0	0,25	0,05	0,15	0,40	1560 — 1680
ФН3	15,0	5,0	8,0	0,20	0,05	0,20	0,4	1690 — 1900
ФН4	25,0	8,0	—	0,50	0,10	0,5	0,5	1690 — 1900

ce): Si 2,5 – 4,0; Al 2,0 – 3,0; Sn 0,15 – 0,25; C 0,3 – 0,5; Ta 2,0 – 5,0; P + S 0,05 – 0,1; Mn 2,0 – 3,0 [165]. Ниже приведен состав двух марок феррониобия, выпускаемого в Японии (JISG-2319-1918), % (по массе) [165]:

	Nb+Ta	Si	Al	Ti	C	S	P
Fe – Nb1	60	3,0	4,0	0,35	0,20	0,20	0,20
Fe – Nb2	60	3,0	6,0	3,0	0,20	0,20	0,20

Как видно из диаграммы состояния системы Fe – Nb (рис. 72), температура плавления сплавов с содержанием ниобия от 55 до 70 % (по массе) не превышает 1670°C. Сплав промежуточного состава с содержанием 65 % Nb отвечает эвтектике, плавящейся при 1560°C. Интервал плавления реальных сплавов приведен в табл. 42.

В качестве восстановителей для выплавки феррониобия из пироклоровых концентратов или технического оксида ниобия можно использовать углерод, кремний или алюминий. Применение углеродистого восстановителя приводит к повышенному содержанию углерода в феррониобии, что ограничивает применение этого восстановителя, так как ниобий преимущественно вводят в состав малоуглеродистых сталей. Силкотермический способ не получил распространения вследствие сложностей, связанных с необходимостью проведения процесса в две стадии (для довосстановления низших оксидов ниобия) и низкого извлечения [165].

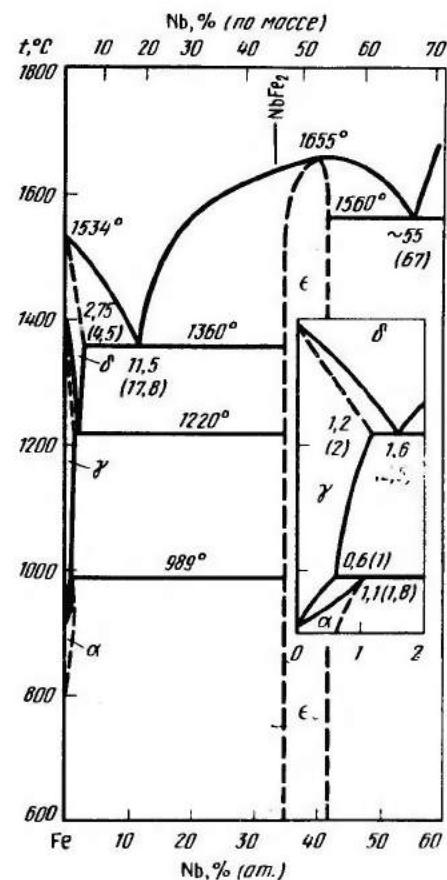
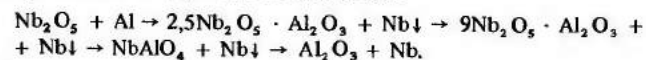


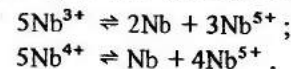
Рис. 72. Диаграмма состояния железо – ниобий

В производственной практике большей частью применяют алюминотермический способ восстановления. Из термодинамического анализа реакции восстановления Nb_2O_5 алюминием следует, что в интервале температур 1750 – 2200°C восстановление должно протекать практически полно. В реальных условиях выплавки феррониобия из пироклоровых концентратов или технического оксида ниобия показатели обычно ниже, так как алюминотермическое восстановление протекает в диффузионном режиме и лимитируется подводом ионов ниобия из оксидного расплава к границе раздела металлической и шлаковой фаз [163, 164]. Скорость восстановления определяется коэффициентом диффузии, возрастающим с повышением температуры и понижением вязкости расплава в соответствии с уравнением Стокса – Эйнштейна: $D = kT/6\pi r \eta$, где r – радиус иона; η – вязкость; k – постоянная Больцмана. При этом следует учитывать, что вязкость понижается с повышением температуры.

По данным рентгеноструктурных и металлографических исследований, восстановление оксида ниобия протекает через ряд промежуточных фаз, что можно представить следующей схемой [166]:



Оставшийся в оксидном шлаке ниобий представлен низшими оксидами (Nb^{4+} , Nb^{3+}), а также мелкодисперсными частицами металла. Часть из них вероятно выделилась в результате диспропорционирования низших оксидов, например, по реакциям [165, 166]:



Феррониобий преимущественно выплавляют внепечным способом.

При выплавке феррониобия из технического оксида ниобия или богатых пироклоровых концентратов ($\geq 60\%$ Nb_2O_5) и введении в шихту оксидов железа (железная руда, окалина) в расчете на получение 60 – 70 %-ного феррониобия удельный тепловой эффект достаточно высок для нормального протекания процесса без подогревающих ("термитных") добавок. Для нормального протекания внепечного процесса удельный тепловой эффект должен быть порядка 2450 – 2550 кДж/кг шихты в зависимости от масштабов плавки.

Как видно на рис. 73, оптимальное содержание алюминия (алюминиевого порошка) в шихте примерно равно 110 % от необходимого для восстановления Nb_2O_5 и оксидов железа. При этом извлечение ниобия в сплав достигает 93 % при содержании алюминия в нем ~4,5 %.

Для снижения температуры плавления шлака в шихту вводят примерно до 30 % извести от массы Nb_2O_5 (рис. 74), что приводит к образованию алюминатов кальция ($CaO \cdot 2Al_2O_3$ и др.). Вместе с

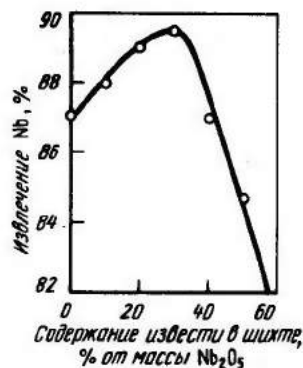
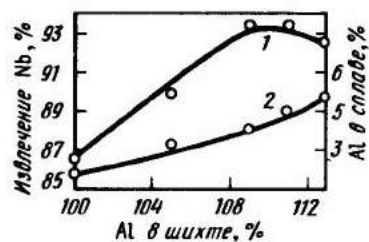


Рис. 73. Зависимость извлечения ниобия (1) и содержания алюминия в сплаве (2) от количества алюминия в шихте по отношению к необходимому для восстановления Nb₂O₅ и оксидов железа [163]

Рис. 74. Зависимость извлечения ниобия от содержания извести в шихте [163]

тем, в этом случае уменьшается разъедание магнезитовой футеровки плавильной шахты оксидным шлаком. С целью снижения вязкости шлаков (что важно при внепечной плавке с выпуском расплава) рекомендуется часть извести в шихте заменять магнезитовым порошком.

При выплавке феррониобия из пироклоровых концентратов с относительно низким содержанием ниобия (37 – 40 % Nb₂O₅) с целью повышения удельного теплового эффекта в шихту вводят подогревающие добавки – селитру или бертоллегову соль, реагирующие с алюминием с большим выделением тепла. Другой путь состоит в проведении процесса в электродуговой печи.

В отечественной практике внепечную выплавку феррониобия проводят методом плавки на блок или с выпуском расплава. Плавку на блок ведут в разъемных шахтах диаметром 1,6 м, футерованных магнезитовыми кирпичами (рис. 75), используя нижний запал [165]. К недостаткам плавки с верхним запалом относятся [164]: малое использование объема плавильной шахты; большие тепловые потери вследствие излучения с поверхности расплава (при плавке с нижним запалом поверхность расплава в течение всей плавки закрыта слоем шихты); невозможность регулирования скорости проплавления шихты (при нижнем запале скорость процесса можно регулировать подачей шихты). При выплавке с нижним запалом, вследствие более спокойного хода плавки потери сплава в мелких корольках, вкрапленных в шлак, существенно ниже, чем при плавке с верхним запалом. По указанным причинам при прочих равных условиях

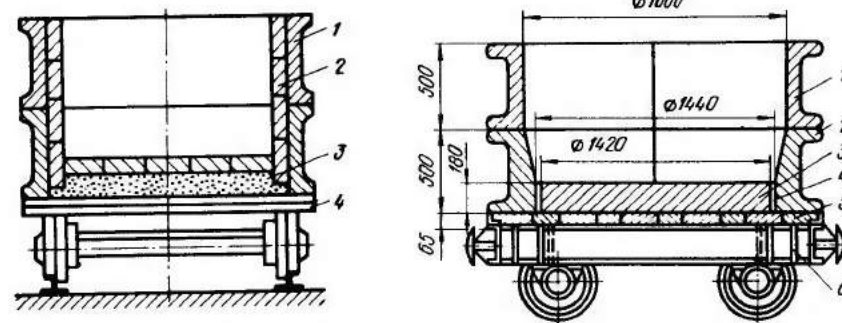
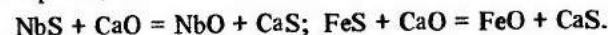


Рис. 75. Плавильный горн выплавки феррониобия на блок: 1 – чугунная разъемная шахта; 2 – магнезитовый кирпич; 3 – магнезитовый порошок; 4 – тележка

Рис. 76. Изложница для приема расплава: 1 – верхнее кольцо; 2 – нижнее кольцо; 3 – блок хрома; 4 – засыпка; 5 – футерованная платформа; 6 – вагонетка

извлечение ниобия в сплав при плавке с нижним запалом составляет 95,3 %, а при верхнем запале 89,5 %.

С целью уменьшения механических потерь (уноса компонентов шихты в процессе плавки) применяют брикетирование шихты на вальцевом прессе [167, 168]. Перед прессованием в шихту вводят связку – раствор жидкого стекла (2,5 – 3 % от массы шихты), в который добавляют хромпик (1 – 2 г K₂Cr₂O₇ на 100 мл раствора). Это пассивирует алюминиевый порошок и снижает его окисление вследствие взаимодействия с водными растворами. Чечевицеобразные брикеты массой около 40 г сушат в конвейерной сушилке при 250 – 300°C в течение 30 мин. После проплавления запала ведут загрузку шихты. Капли восстановленного металла, проходя через слой известкового шлака, очищаются от серы в результате обменных реакций:



При плавке с выпуском расплава внепечной процесс восстановления проводят в наклоняющемся плавильном горне с магнезитовой футеровкой. Плавку ведут с нижним запалом, скорость проплавления шихты 160 – 180 кг/(м²·мин). Металл и шлак сливают в чугунную изложницу, установленную на футерованной вагонетке. Подиновую изложницу служит массивный блок металлического хрома толщиной 200 – 250 мм (рис. 76) [165]. Первоначально сливают часть шлака до заполнения нижнего кольца изложницы, где у стенок и на подине образуется защитный гарнисаж толщиной 5 – 8 мм, затем сливают остальной шлак и металл.

На предприятии "Араша-де-Барейро" (Бразилия) выплавляют феррониобий из богатых пироклоровых концентратов (59 – 65 % Nb₂O₅) с одновременным получением блока сплава массой ~ 11 т с содержанием ниобия 66 % [169]. Плавку ведут в стальной шахте диаметром 3,7 м, футерованной магнезитовым кирпичом. Высота шахты 1,8 м. Реактор устанавливают в песчаном прямке, покрытом постелью из смеси порошков извести и флювикового шпата. Плавку ведут с верхним запалом из смеси перекиси натрия и алюминиевого порошка.

Ниже приведен состав шихты, кг (%):

Пироклоровый концентрат (60 % Nb ₂ O ₅)	18000 (61,54)
Железная руда (68 % Fe) (гематит)	4000 (13,67)
Порошок алюминия	6000 (20,52)
Плавиковый шпат	750 (2,56)
Известь	500 (1,71)
	<hr/>
	29250 (100)

Плавка длится ~ 15 мин. Максимально развиваемая температура 2400°C. В сплаве извлекается 96 – 97 % ниобия. После окончания плавки шлак выпускается через отверстие в шахте реактора, закрываемое огнеупорной пробкой, по футерованному желобу в песчаные изложницы. После затвердевания и охлаждения шлак транспортируют самосвалами к месту, отведенному для отвалов. После выпуска шлака шахту реактора поднимают, оставляя слиток феррониобия в засыпке до полного затвердевания. Затем его извлекают, охлаждают на воздухе в течение ~ 12 ч и дробят на щековой дробилке на куски размером менее 100 мм.

Выплавку феррониобия из бедных пироклоровых концентратов (30 – 40 % Nb₂O₅) целесообразно проводить в электродуговых сталеплавильных печах с магнезитовой футеровкой [165]. Примерный состав шихты: на 100 кг концентрата 35 – 45 кг алюминиевого порошка и 18 – 25 кг железной руды. Плавку ведут с периодической загрузкой 24 – 30 калаш шихты указанного состава. После проплавления всей шихты сливают расплав в ошлакованную изложницу. Извлечение ниобия в сплав составляет не менее 95 %. Сплав содержит, %: (Nb + Ta) 56 – 62; Si 10,7 – 12,5; Al 2 – 6; Ti 3 – 8; P 0,1 – 0,25; C 0,05 – 0,15; S 0,004 – 0,05. При электродуговой плавке на 1 условную тонну феррониобия (50 % Nb + Ta) расходуется 7200 МДж/т (2000 кВт · ч/т). Возможна электродуговая выплавка феррониобия, содержащего 20 – 27 % Nb и 1 – 3 % Ti из лопаритового концентрата, содержащего 8,4 % Nb₂O₅. В сплав извлекается ~ 75 % ниобия [163].

Для введения ниобия в сталь в сочетании с другими легирующими элементами разработаны процессы получения ряда лигатурных сплавов (состав их приведен в скобках в процентах):

- 1) Nb – Cr (Nb 60 – 65, Cr 33 – 35, Al 0,5 – 1, Fe ~ 1);
- 2) Nb – Cr (Nb 77 – 80, Cr 17 – 20, Al 0,4 – 1, Fe ~ 1);
- 3) Ni – Nb – Ta (Nb + Ta 25 – 35, Ni 65 – 72, Al 0,4 – 1,0, Fe 0,5 – 1);
- 4) Co – Nb – Ta (Nb + Ta 55 – 65, Co 30 – 45, Al 0,5 – 1,0, Fe 0,8 – 2,0);
- 5) Ti – Al – Nb – Ta (Nb 7 – 10, Ta 4 – 5, Ti 45 – 50, Al 35 – 40).

Все вышеперечисленные сплавы получают в электропечах с использованием алюминия в качестве восстановителя. Режимы плавки рассмотрены в работе [163].

Глава 5

СПЛАВЫ НИОБИЯ

За последние 20 – 25 лет ниобиевые сплавы получили заметное промышленное развитие, что объясняется комплексом полезных свойств ниобия (см. гл. 1) и потребностями современной техники в самых разнообразных материалах.

1. Ниобий как основа сплавов

Как растворитель ниобий обладает целым рядом достоинств: высокой температурой плавления (2468°C), сравнительно невысокой плотностью (8,57 г/см³), стойкостью во многих разбавленных кислотах и расплавах ряда легкоплавких металлов и сплавов, используемых в качестве теплоносителей в ядерных реакторах, низким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов (1,1 барн/атом) и, наконец, максимальной среди других металлов температурой перехода из нормального в сверхпроводящее состояние (9,25 К) [1 – 5].

В отличие от большинства цветных металлов, имеющих г.ц.к.- или г.п.у.-решетки, ниобий, как и его соседи по Периодической системе элементов, имеет о.ц.к.-решетку, которая устойчива от абсолютного нуля до температуры плавления.

Механические свойства ниобия, как и других тугоплавких металлов с о.ц.к.-решеткой, зависят от содержания примесей и структурного состояния, т.е. режимов деформации и последующей термической обработки.

В отожженном (рекристаллизованном) состоянии нелегированный ниобий имеет сравнительно невысокие характеристики прочности при комнатной и повышенных температурах. Например, ниобий электродуговой плавки в рекристаллизованном состоянии при 20°C имеет $\sigma_B = 340 \div 390$ МПа, $\sigma_{0,2} = 250 \div 280$ МПа, $\delta = 20 \div 50$ % и $\psi = 60 \div 80$ % и не чувствителен к надрезу (отношение $\sigma_{В\text{надр}} / \sigma_{В\text{пл}} > 1$) [3, 5]. Более чистый по примесям внедрения ниобий электронно-лучевой плавки имеет более низкие характеристики прочности и более пластичен при комнатной температуре. Наоборот, ниобий, полученный методом порошковой металлургии, содержит больше примесей внедрения и поэтому более прочен и менее пластичен. На кривых растяжения ниобия обычно наблюдается явно выраженный участок текучести.

Холодная пластическая деформация (наклеп) ведет к повышению характеристик прочности и снижению пластичности ниобия. С повышением температуры испытания ниобий заметно разупрочняется, особенно при температурах выше 600 – 800°C. При 1000°C ниобий электродуговой плавки в отожженном (рекристаллизованном) состоянии имеет $\sigma_{0,2} = 80 \pm 90$ МПа, $\sigma_{0,2} = 60 \pm 65$ МПа, $\delta \geq 40$ % и $\psi \geq 90$ % [3, 5].

Модуль нормальной упругости нелегированного ниобия при 20°C составляет $E = 105 \pm 110$ ГПа, модуль сдвига $G = 37,5 \pm 38$ ГПа, коэффициент Пуассона 0,38 [3, 5]. С повышением температуры модули упругости ниобия уменьшаются практически линейно.

Чистый ниобий ($\geq 99,8 - 99,9$ %) пластичен, вязок и не охрупчивается, как металлы VIA группы (хром, молибден и вольфрам) в рекристаллизованном состоянии, что позволяет вводить в него значительные количества легирующих элементов [до 35 – 45 % (по массе)] с целью получения требуемых механических и других свойств. Ниобий хорошо сваривается различными видами сварки (электродуговой, электронно-лучевой). Во избежание поглощения газов и охрупчивания сварку ниобия и его сплавов необходимо проводить в вакууме или среде инертного газа (аргон, гелий).

Ниобий стоек против действия соляной, серной, азотной, фосфорной и многих органических кислот при комнатной температуре, но растворяется в плавиковой кислоте и особенно быстро – в смеси плавиковой и азотной кислот. Менее стоек ниобий в растворах и расплавах щелочей (см. гл. 1, п.3).

Ниобий, содержащий незначительные количества примеси кислорода, отличается высокой стойкостью в расплавах щелочных (литий, натрий, калий) и других легкоплавких металлов (свинец, олово), используемых в качестве теплоносителей в ядерных реакторах [5].

Характерная особенность ниобия, как и других тугоплавких металлов IVA – VIA групп – способность при нагреве поглощать газы: водород, азот, кислород и др. Небольшие примеси названных элементов (0,01 – 0,05 %), образующих в ниобии твердые растворы внедрения, оказывают существенное влияние на механические и технологические свойства ниобия и его сплавов: повышают твердость, предел текучести, временное сопротивление разрушению и, наоборот, снижают показатели пластичности и вязкости.

2. Примеси в ниобии

Наиболее вредные примеси в ниобии – водород, азот, кислород и углерод. При растворении в ниобии эти элементы, как отмечалось, образуют твердые растворы внедрения, протяженность которых резко зависит от температуры, а при переходе через границу растворимости – различные вторые фазы. Диаграммы состояния двойных систем ниобия с элементами, образующими твердые растворы внедрения, рассмотрены в гл. 1.

Растворимость водорода в ниобии в твердом состоянии при $\sim 177^\circ\text{C}$ составляет $\text{H/Nb} = 0,9$, а при 77°C – $\text{H/Nb} = 0,1$ [6]. В равновесии с твердым α -раствором на основе ниобия при температурах выше 147°C находится гидрид δ (NbH_2), а при более низких температурах – соответственно β (NbH). С повышением температуры растворимость водорода в ниобии уменьшается, поэтому удалить водород из ниобия можно при вакуумном отжиге (см. ниже).

Максимальная растворимость азота в ниобии при 2300°C составляет 18 % (ат.) [7], а с понижением температуры она резко уменьшается [до 3,7 % (ат.) при 1600°C]. В равновесии с твердым α -раствором на основе ниобия в широком интервале температур находится нитрид β (Nb_2N).

Максимальная растворимость кислорода в ниобии в твердом состоянии составляет ~ 8 % (ат.) при $\sim 1900^\circ\text{C}$ и уменьшается до 1 % (ат.) при 700°C [8]. В равновесии с твердым α -раствором на основе ниобия находится оксид NbO . По данным авторов работы [9], максимальная растворимость кислорода в ниобии составляет 6 % (ат.) при 1775°C , по данным [10] – ~ 4 % (ат.) при 1880°C .

Максимальная растворимость углерода в ниобии в твердом состоянии при 2335°C составляет $7,5 \pm 1$ % (ат.) [11] и резко уменьшается при понижении температуры – до 4 % (ат.) при 2200°C и 0,26 % (ат.) при 1500°C [12].

Оценка растворимости примесей внедрения в ниобии после охлаждения с высоких температур с умеренной скоростью показывает [13, 14], что в твердом растворе на основе ниобия остается 0,9 % H, 0,03 % N, 0,1 % O и 0,01 % C. Типичное содержание примесей внедрения в ниобии промышленного производства (металлокерамическом, электродуговой и электронно-лучевой плавки) составляет 0,0001 – 0,001 % H, 0,02 – 0,05 % N, 0,03 – 0,05 % O и 0,01 – 0,04 % C. Более чистым по примесям внедрения обычно является металл, переплавленный в электродуговой или электронно-лучевой печи. Такое содержание примесей, как правило, не превышает их предельной растворимости в ниобии в твердом состоянии, за исключением углерода. Поэтому принято считать, что ниобий наивысшей промышленной чистоты представляет собой разбавленный (обычно ненасыщенный) твердый раствор по отношению к примесям водорода, азота и кислорода. Карбид Nb_2C , по-видимому, является единственной второй фазой, которая может присутствовать в ниобии промышленной чистоты [13].

Примеси внедрения в ниобии всегда присутствуют одновременно, уменьшая растворимость одна другой в твердом состоянии. Поэтому в зависимости от их содержания и соотношения между ними в загрязненном ниобии можно обнаружить другие вторые фазы или твердые растворы на их основе (карбонитриды, оксикарбиды и др.).

Образование твердых растворов внедрения и особенно вторых фаз при загрязнении ниобия примесями, как отмечалось, сопровождается резким повышением твердости и прочности и снижением пластичности и ударной вязкости вплоть до нулевых значений и переходом металла из пластичного в хрупкое состояние. Обычно температура перехода (температурный порог хрупкости) ниобия промышленной чистоты ниже комнатной, но при загрязнении примесями внед-

рения может оказаться на уровне комнатной температуры и даже выше. По этой причине содержание примесей внедрения в ниобии, а также в сплавах на его основе всегда ограничивают.

По степени охрупчивающего действия примеси внедрения в ниобии принято располагать в следующий ряд: водород (охрупчивает в наибольшей степени) — азот — кислород — углерод (охрупчивает в наименьшей степени) [13]. Содержание наиболее вредной примеси — водорода — в ниобии можно уменьшить отжигом в вакууме при 2000 — 2200°C. В отличие от других примесей внедрения, растворимость водорода в ниобии с повышением температуры не увеличивается, а уменьшается, поэтому он сравнительно легко удаляется из ниобия. Вредное влияние примесей азота и кислорода можно нейтрализовать введением в ниобий в небольших количествах (0,01 — 0,05 %) активных по отношению к ним РЗМ (церий, лантан и др.). Наконец, примесь углерода можно нейтрализовать небольшими добавками (до 1 %) металлов IVA группы, например, циркония, который связывает углерод в тугоплавкую и дисперсную карбидную фазу ZrC.

В отдельных ниобиевых сплавах углерод, присутствующий в количествах 0,1 — 0,3 %, можно рассматривать не как примесь, а как полезный легирующий элемент, идущий на образование карбидной фазы типа (Zr, Nb) C, которая оказывает эффективное упрочняющее действие при повышенных температурах.

Наряду с примесями, образующими твердые растворы внедрения, в ниобии всегда присутствуют примеси, образующие твердые растворы замещения (железо, кремний, титан и др.). Эти элементы не оказывают столь существенного влияния на механические, в частности пластические, свойства ниобия, как примеси внедрения, поскольку их содержание невелико ($\leq 0,01 - 0,02$ %) и они полностью находятся в твердом растворе.

3. Диаграммы состояния систем с ниобием

Основные легирующие элементы, которые вводят в ниобий с целью обеспечения требуемых свойств у ниобиевых сплавов — это его соседи по Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, прежде всего тугоплавкие переходные металлы IVA — VIA групп (титан и цирконий; ванадий и тантал; хром, молибден и вольфрам), а также элементы IIIB и IVB групп (алюминий; кремний и олово). Ниже кратко описаны наиболее важные в практическом отношении диаграммы состояния двойных и более сложных систем ниобия с этими элементами.

Nb — Al. С алюминием ниобий образует три промежуточные фазы (рис. 77): Nb_3Al , Nb_2Al и $NbAl_3$. Ближайшая к ниобию промежуточная фаза Nb_3Al плавится инконгруэнтно при 2060°C и имеет кристаллическую структуру типа A15 (Cr_3Si). В пределах области гомогенности период кубической решетки фазы Nb_3Al изменяется от $a = 0,5197$ нм [при 19 % (ат.) Al] до $a = 0,5180$ нм [при 24,5 % (ат.) Al]. Промежуточная фаза σ (Nb_2Al) также плавится инконгруэнтно (при 1940°C) и имеет тетрагональную решетку, периоды которой в пределах области гомогенности изменяются от $a = 0,9953$ и $c = 0,5169$ нм [при 32 % (ат.) Al] до $a = 0,9897$ и $c = 0,5187$ нм [при 42 % (ат.) Al]. Наконец, фаза $NbAl_3$ плавится конгруэнтно при $1550 \pm 5^\circ C$ и имеет практически постоянный состав; периоды тетрагональной решетки этой фазы составляют $a = 0,3841$ и $c = 0,8609$ нм. Максимальная растворимость алюминия в ниобии в твердом состоянии (при 2060°C) составляет 21,5 % (ат.) и уменьшается при понижении температуры [до 9 % (ат.) при 1000°C]. Промежуточная фаза Nb_3Al отличается высокими параметрами сверхпроводимости (см. п. 5).

Nb — Si. С кремнием ниобий образует силициды Nb_3Si , Nb_5Si_3 и $NbSi_2$ (рис. 78). Силицид Nb_3Si плавится инконгруэнтно при 1945°C (или 1980°C [17]) и устойчив только до 1800°C (или 1770°C [17]). При этой температуре он претерпевает эвтектоидный распад $Nb_3Si \rightarrow \alpha + Nb_5Si_3$, где α — граничный раствор на основе ниобия. Силициды Nb_5Si_3 и $NbSi_2$ плавятся конгруэнтно при 2480 и 1930°C (или

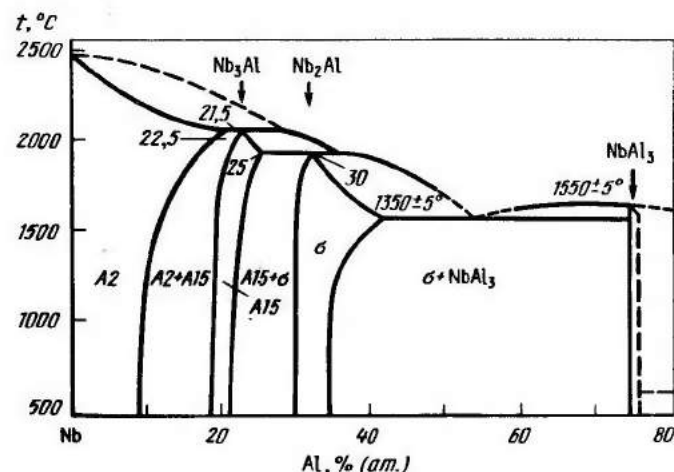


Рис. 77. Диаграмма состояния системы Nb — Al [до 80 % (ат.) Al] [15]

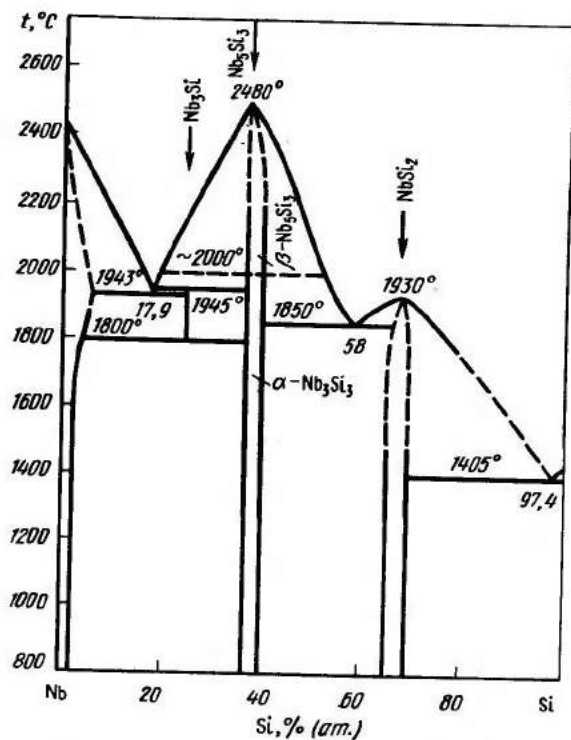


Рис. 78. Диаграмма состояния системы Nb – Si [16]

2520 ± 25 и 1940°C [17]). В интервале температур 1940 – 1650°C силицид Nb₅Si₃ претерпевает полиморфное превращение β-Nb₅Si₃ → α-Nb₅Si₃ [17]. Максимальная растворимость кремния в ниобии в твердом состоянии (при 1945°C) составляет ~5 % (ат.) (или 1,2 % (ат.) при 1920°C [17] и уменьшается при понижении температуры до 2,5 % (ат.) при 1750°C или 0,5 % (ат.) при 1770°C [17] и 1,5 % (ат.) при 1000°C.

Силицид ниобия Nb₃Si имеет кристаллическую структуру типа Ti₃P, периоды тетрагональной решетки $a = 1,0230$ и $c = 0,5180$ нм, $c/a = 0,506$, силицид α-Nb₅Si₃ – структуру типа Cr₅V₃, периоды тетрагональной решетки $a = 0,6571$ и $c = 1,1889$ нм, $c/a = 1,809$, β-Nb₅Si₃ – структуру типа W₅Si₃, периоды тетрагональной решетки $a = 1,0040$ и $c = 0,5081$ нм, $c/a = 0,506$ и силицид NbSi₂ – структуру типа CrSi₂, периоды гексагональной решетки $a = 0,4791$ и $c = 0,6588$ нм, $c/a = 1,375$ [17].

Nb – Sn. С оловом ниобий образует промежуточные фазы

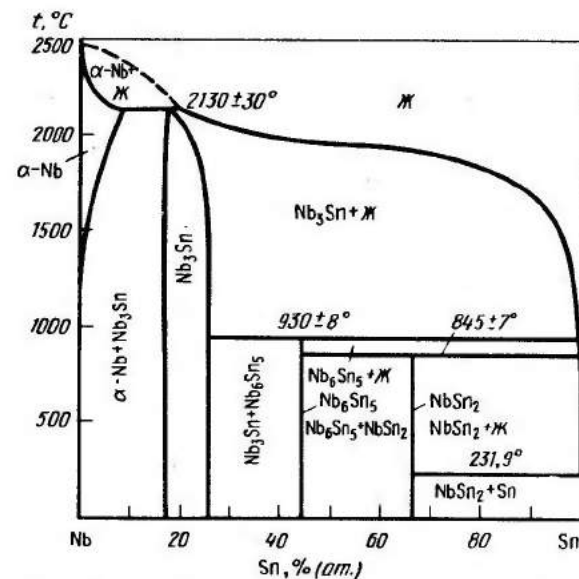


Рис. 79. Диаграмма состояния системы Nb – Sn [18]

β (Nb₃Sn), Nb₆Sn₅ и NbSn₂ (рис. 79), плавящиеся инконгруэнтно при 2130 ± 30, 930 ± 8°C (или 905 ± 10°C [19]) и 845 ± 7°C (или 860 ± 10°C [19]). Фаза β (Nb₃Sn) имеет широкую область гомогенности [от 17 до 27 % (ат.) Sn] и структуру типа A15 (Cr₃Si); период кубической решетки этой фазы $a = 0,52902 \div 0,52816$ нм, фаза Nb₆Sn₅ изоструктурна фазе β-Ti₆Sn₅, периоды ромбической решетки $a = 1,6814$, $b = 0,90205$ и $c = 0,56549$ нм, фаза NbSn₂ имеет ромбическую решетку с периодами $a = 0,9852$, $b = 0,5645$ и $c = 1,9126$ нм [20].

Максимальная растворимость олова в ниобии в твердом состоянии (при 2130°C) составляет 9 % (ат.) и уменьшается до 1 % (ат.) при 1495°C. Как и фаза Nb₃Al, фаза β (Nb₃Sn) имеет высокие параметры сверхпроводимости (см. п. 5).

Nb – Ti и Nb – Zr. С высокотемпературной β-модификацией титана (о.ц.к.-решетка) ниобий образует непрерывный ряд твердых β-растворов (рис. 80) и ограниченно растворим в низкотемпературной α-модификации титана (г.п.у.-решетка). Растворимость ниобия в α-Ti носит ретроградный характер. С понижением температуры от 882,5°C (температура полиморфного α ⇌ β перехода в титане) растворимость ниобия сначала увеличивается до ~2,5 % (ат.) при 600°C, а затем – уменьшается до 1 % (ат.) при 400°C и 0,25 % (ат.) при 200°C [22]. Какие-либо промежуточные фазы в системе Nb – Ti не образуются [21].

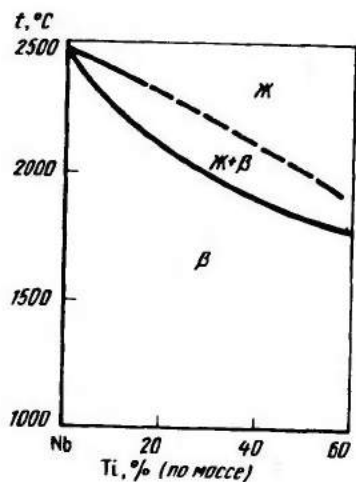


Рис. 80. Диаграмма состояния системы Nb - Ti [до 60 % (по массе) Ti]

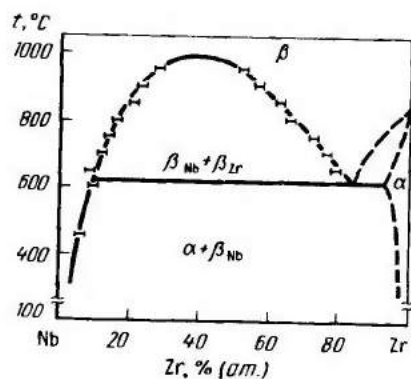


Рис. 81. Диаграмма состояния системы Nb - Zr при температурах < 1000°C [23]

С высокотемпературной β -модификацией циркония (о.ц.к.-решетка) ниобий также образует непрерывный ряд твердых β -растворов (рис. 81) и ограниченно растворим в низкотемпературной α -модификации (г.п.у.-решетка). Нонвариантное монотектоидное равновесие $\beta \rightleftharpoons \beta_1 + \alpha$, где α - твердый раствор на основе α -Zr, наблюдается при $620 \pm 10^\circ\text{C}$. Точка максимума на бинаодальной кривой начала расщепления твердого β -раствора располагается при $980 \pm 20^\circ\text{C}$ и $\sim 40\%$ (ат.) Zr. На положение бинаодальной кривой и монотектоидной горизонтали сильное влияние оказывают примеси азота и кислорода [24].

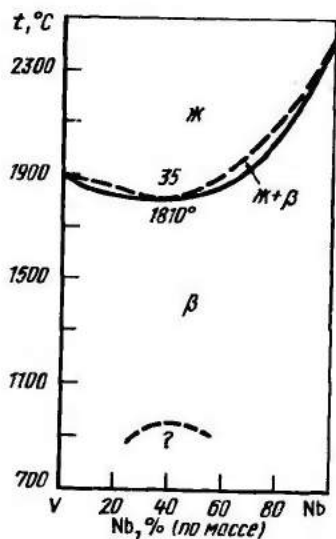


Рис. 82. Диаграмма состояния системы Nb - V [25]

Nb - V и Nb - Ta. Ниобий и ванадий, будучи элементами одной VA группы, образуют непрерывные ряды жидких и твердых растворов (рис. 82). На кривых ликвидуса и солидуса точка минимума располагается при 1810°C и 35 % (по массе) V. Аналогичные непрерывные ряды жидких и твердых растворов ниобий образует с танталом. Диаграмма состояния системы Nb - Ta представлена на рис. 118 (см. гл. 6, п. 3).

Nb - Cr, Nb - Mo и Nb - W. Литературные данные по диаграм-

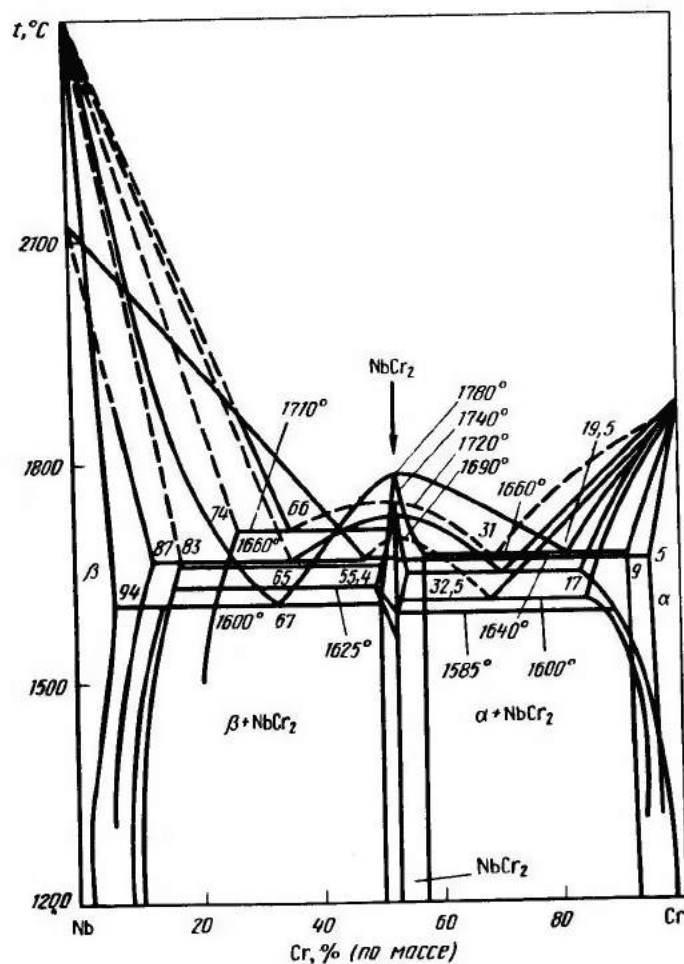


Рис. 83. Диаграмма состояния системы Nb - Cr (данные различных исследователей)

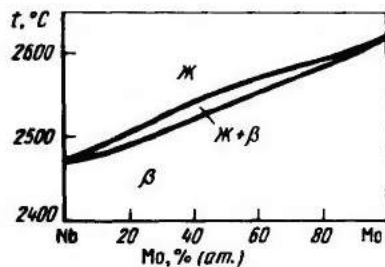


Рис. 84. Диаграмма состояния системы Nb - Mo [27]

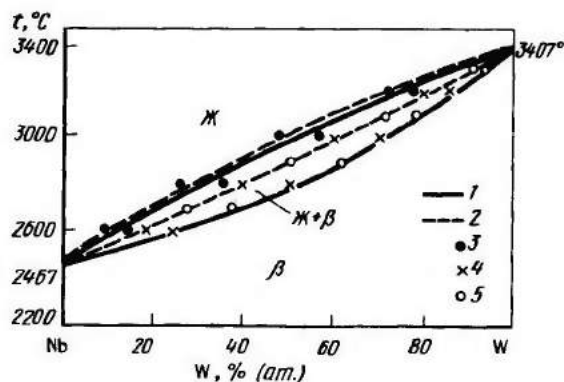


Рис. 85. Диаграмма состояния системы Nb - W [28]: 1 - экспериментальные данные; 2 - 5 - результаты расчета

ме состояния системы Nb - Cr обобщены в работе [26] (рис. 83). С хромом ниобий образует одну промежуточную фазу NbCr₂, которая плавится конгруэнтно при 1690 - 1780°C. Промежуточная фаза NbCr₂ относится к группе фаз Лавеса и при 1625 - 1585°C претерпевает полиморфное превращение β (NbCr₂) → α (NbCr₂). Фаза α (NbCr₂) имеет структуру типа MgCu₂, период кубической решетки $a = 0,6972$ нм. Максимальная растворимость хрома в ниобии в твердом состоянии (при 1600 - 1710°C) составляет от 6 до 26 % (по массе) и с понижением температуры уменьшается до 9 % (по массе) при 1000°C [26].

В отличие от хрома, ниобий с его аналогами - молибденом и вольфрамом - образует непрерывные ряды твердых β-растворов. Температуры начала и конца кристаллизации этих растворов непрерывно повышаются при переходе от ниобия к молибдену (рис. 84) и вольфраму (рис. 85).

Тройные системы

Nb - Ti - Al. Фазовые равновесия в системе Nb - Ti - Al в области, прилегающей к стороне Nb - Ti, исследовали авторы работ [29, 30]. В точке пересечения разрезов Nb - TiAl₃ и Ti - NbAl₃ образуется тройная промежуточная фаза γ₁ (NbTiAl₃), плавящаяся конгруэнтно при ~1900°C. Двойной сплав Nb + 40 % (по массе) Ti имеет температуру солидуса ~1950°C (рис. 86). Увеличение содержания титана до 60 % (по массе) снижает температуру солидуса до ~1825°C. Добавки алюминия к сплавам ниобия с 40 - 60 % (по массе) Ti снижают температуру солидуса на ~250 - 200°C.

При температурах 1200 - 600°C (рис. 87) промежуточная γ₁-фаза находится в равновесии с твердым β-раствором на основе ниобия и β-Ti и фазой α₂ (Ti₃Al). Максимальная растворимость алюминия в β-растворе зависит от состава этого раствора и температуры. С увеличением содержания титана и повышением температуры растворимость алюминия увеличивается. Так, при 40 % (по массе) Ti и 1200°C растворимость алюминия в β-растворе составляет 11 % (по массе) (рис. 87, а) и уменьшается до 8 % (по массе) при 600°C (рис. 87, б), при 48 - 50 % (по массе) Ti 1200°C она увеличивается до 15 - 16 % (по массе) (рис. 87, а) и снижается до 10 % (по массе) при 600°C (рис. 87, б).

Промежуточная γ₁-фаза имеет тетрагональную решетку с периодами $a = 0,8418$ и $c = 0,4538$ нм, $c/a = 0,539$ (или $a = 0,356$ и $c = 0,469$ нм, $c/a = 1,32$ [31, 32].

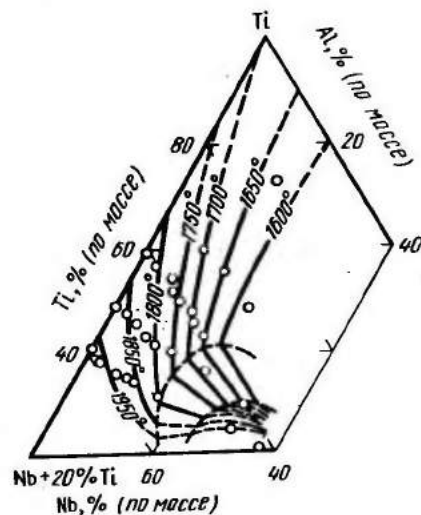


Рис. 86. Изотермы поверхности солидуса системы Nb - Ti - Al в области (Nb + 20 % Ti) - Ti - α₂ (Ti₃Al) - γ₁ (NbTiAl₃) [30]

Из политермических разрезов, построенных между сплавами ниобия с 40, 50 и 60 % (по массе) Ti и γ₁-фазой (рис. 88), следует, что γ₁-фаза с твердым β-раствором образует скорее всего смеси эвтектического происхождения. С увеличением содержания ниобия в сплавах температура плавления эвтектики β + γ₁ закономерно повышается.

Фазовый состав сплавов в ниобиевом углу системы Nb - Ti - Al

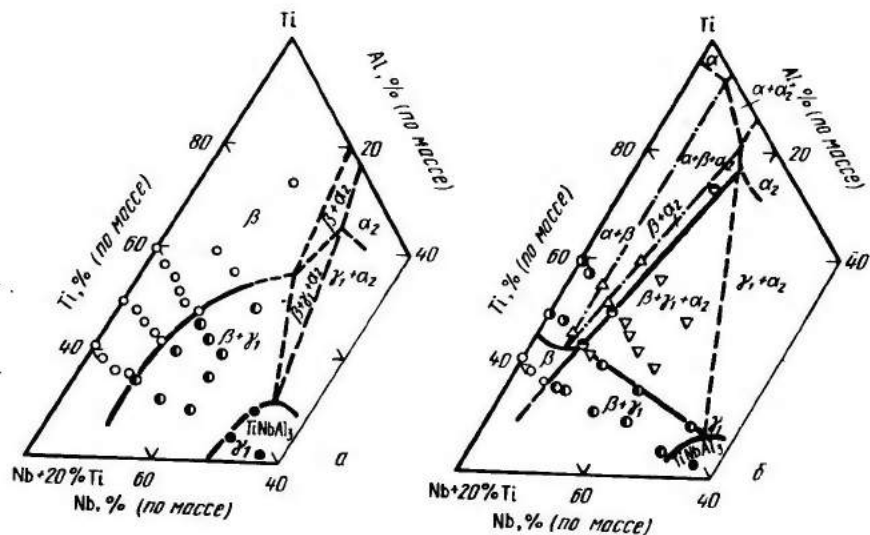


Рис. 87. Изотермические разрезы системы Nb - Ti - Al при 1200 (а) и 600°C (б) [30]

при 1200 и 20°C (рис. 89) существенно изменяется. По сравнению со сплавами, содержащими 40 - 60 % (по массе) Ti, в этих сплавах в равновесии с твердым β -раствором на основе ниобия помимо γ_1 -фазы оказываются фазы β_1 (Nb_3Al) и σ (Nb_2Al).

Судя по приведенным данным, в рассмотренной части системы Nb - Ti - Al существуют два частично квазибинарных разреза Nb - α_2 (Ti_3Al) и Ti - $NbAl_3$. Нарушение квазибинарности первого из этих разрезов связано с появлением в его сплавах фаз γ_1 и β_1 , а второго - соответственно фазы α_2 (Ti_3Al).

Nb - Ti - Zr. Влияние добавок титана и циркония (до 20 %) на температуру солидуса сплавов системы Nb - Ti - Zr изучали авторы работы [33], а фазовые равновесия в этой системе при 800 - 500°C - авторы работы [34]. Ниобий с высокотемпературными β -модификациями титана и циркония образует непрерывные ряды твердых β -растворов (рис. 80 и 81), устойчивых в широком интервале температур, который ограничен поверхностными солидуса, начала расщепления β -раствора (по схеме $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ или $\beta_2 \rightarrow \beta_1$) и полиморфного перехода $\beta \rightarrow \alpha$, где α - твердый раствор на основе низкотемпературных α -модификаций титана и циркония.

Добавки титана и циркония примерно в одинаковой степени снижают температуру солидуса сплавов (рис. 90). При 800°C (рис. 91, а) большая часть сплавов системы Nb - Ti - Zr имеет однофазную

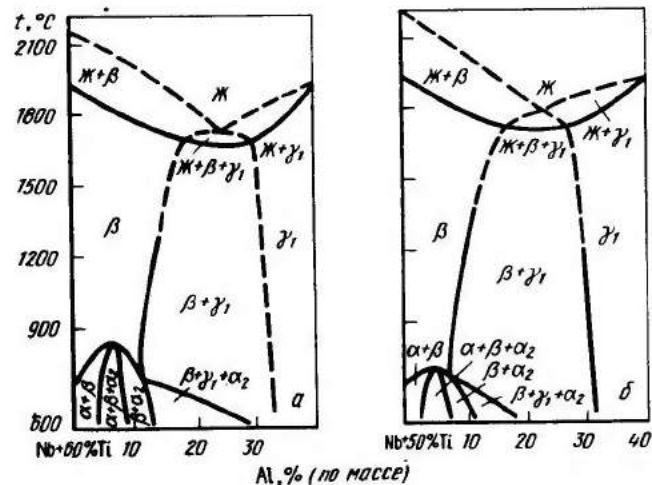


Рис. 88. Политермические разрезы системы Nb - Ti - Al между сплавами ниобия с 40 (а), 50 (б) и 60 % Ti (в) и промежуточной γ_1 ($NbTiAl_3$) - фазой [29]

структуру твердого β -раствора и только в сплавах, богатых титаном и цирконием, помимо β -раствора обнаруживается α -раствор, образовавшийся в результате полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в титане и цирконии. Кроме того, сплавы, прилегающие к стороне Nb - Zr, имеют двухфазную структуру $\beta_{Nb} + \beta_{Zr}$ в результате прошедшего расщепления β -раствора по схеме $\beta_{Nb} \rightarrow \beta_{Zr}$ или $\beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Nb}$, где β_{Zr} и β_{Nb} - твердые растворы, богатые соответственно цирконием и ниобием. При 600°C (рис. 91, б) в сплавах, богатых ниобием и

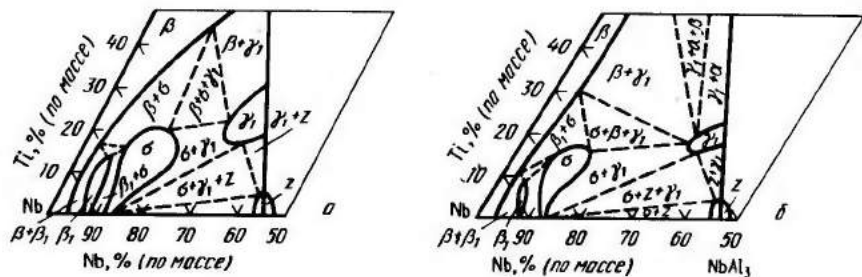


Рис. 89. Изотермические разрезы системы Nb - Ti - Al (до 30 % Ti и 40 % Al) при 1200 (а) и 20°C (б) [31, 32]

цирконием, фиксируется трехфазное монотектоидное равновесие $\beta_{Zr} \rightleftharpoons \beta_{Nb} + \alpha_{Zr}$. В сплавах двухфазной области $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ монотектоидное превращение $\beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Nb} + \alpha_{Zr}$ закончилось при более высоких температурах, поэтому эти сплавы состоят из двух фаз α_{Zr} и β_{Nb} . Отсюда следует, что добавки титана к сплавам системы Nb - Zr снижают температуры начала и конца монотектоидного превращения $\beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Nb} + \alpha_{Zr}$. Наконец, при 500°C (рис. 91, в) монотектоидное превращение $\beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Nb} + \alpha_{Zr}$ закончилось во всех сплавах системы Nb - Ti - Zr, и они в зависимости от состава состоят из одной α_{Ti-Zr} - или β_{Nb} -, или двух твердых фаз α_{Ti-Zr} и β_{Nb} , где α_{Ti-Zr} - непрерывный ряд твердых растворов между низкотемпературными α -модификациями титана и циркония.

Nb - Ti - C и Nb - Zr - C. В системе Nb - Ti - C между изоструктурными карбидами NbC и TiC образуется непрерывный ряд твердых растворов (Nb, Ti)C (рис. 92). В равновесии с ниобиевым α -раствором находятся карбид Nb_2C , растворяющий при 1600°C до ~ 5 % (ат.) Ti, и карбид (Nb, Ti)C. Твердый α -раствор на основе

ниобия, находящийся в равновесии с двумя карбидными фазами Nb_2C и (Nb, Ti)C, при 1600°C содержит ~ 12 % (ат.) Ti. Добавки титана к сплавам системы Nb - C несколько увеличивают растворимость углерода в ниобии в твердом состоянии, особенно заметно при 1200°C (рис. 93).

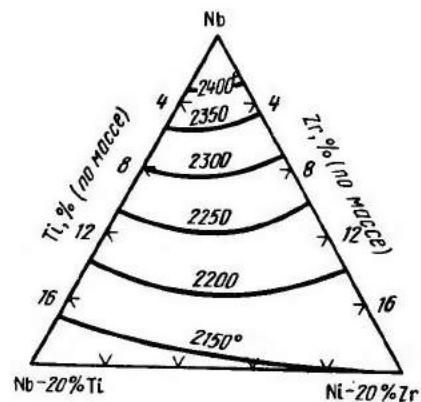


Рис. 90. Изотермы поверхности солидуса системы Nb - Ti - Zr (до 20 % Ti и Zr) [33]

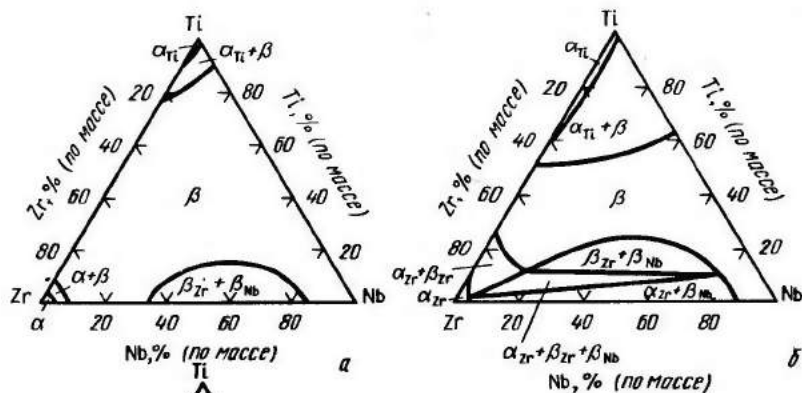


Рис. 91. Изотермические разрезы системы Nb - Ti - Zr при 800 (а), 600 (б) и 500°C (в) [34]

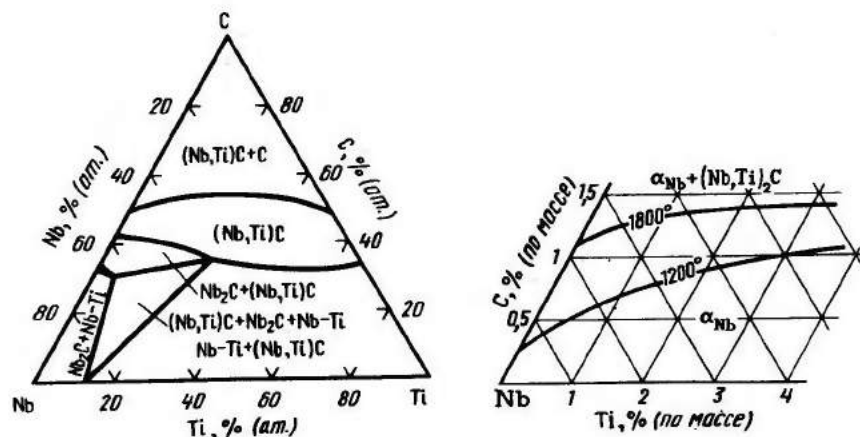


Рис. 92. Изотермический разрез системы Nb - Ti - C при 1600°C [35]

Рис. 93. Изотермы растворимости углерода и титана в ниобии при 1800 и 1200°C [36]

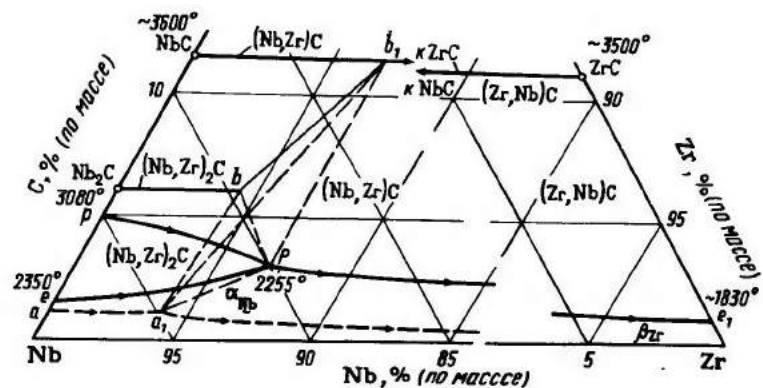


Рис. 94. Проекция системы Nb - Zr - C в области Nb - NbC - ZrC - Zr [37, 38]

Аналогичное строение по крайней мере в области, богатой ниобием, имеет и система Nb - Zr - C (рис. 94). Между изоструктурными карбидами NbC и ZrC также образуется непрерывный ряд твердых растворов (Nb, Zr)C. Как и титан, цирконий в заметных количествах растворяется в карбиде Nb₂C, образуя твердый раствор (Nb, Zr)₂C. В области Nb - NbC - ZrC - Zr на поверхности ликвидуса имеется единственная инвариантная перитектическая точка P. При температуре этой точки (2555°C) в сплавах четырехугольника a₁ - P - b₁ - b наблюдается перитектическое равновесие $J_P + (Nb, Zr)_2C(b) \rightleftharpoons \alpha_{Nb}(a_1) + (Nb, Zr)C(b_1)$, где α_{Nb} - граничный раствор на основе ниобия, содержащий ~4% (по массе) Zr и ~1% (по массе) C. В отличие от титана, добавки циркония к сплавам системы Nb - C несколько уменьшают растворимость углерода в ниобии в твердом состоянии, особенно заметно при 1200°C (рис. 95).

Nb - Mo - C и Nb - W - C. Для системы Nb - Mo - C при температурах выше 2000°C характерно образование непрерывного ряда твердых растворов (Nb, Mo)C между изоструктурными карбидами NbC и MoC. На поверхности ликвидуса в области Nb - NbC - MoC -

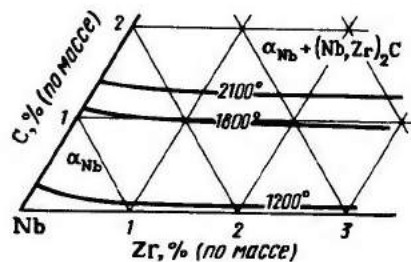


Рис. 95. Изотермы растворимости углерода и циркония в ниобии при 2100, 1800 и 1200°C [36, 38]

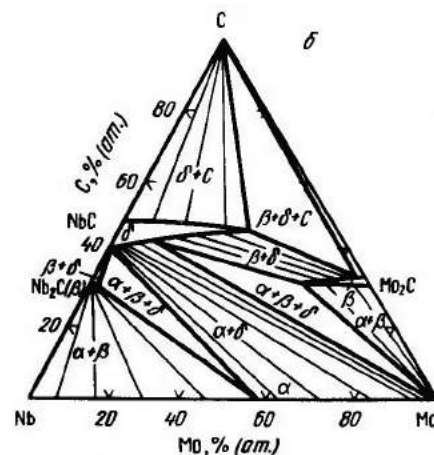
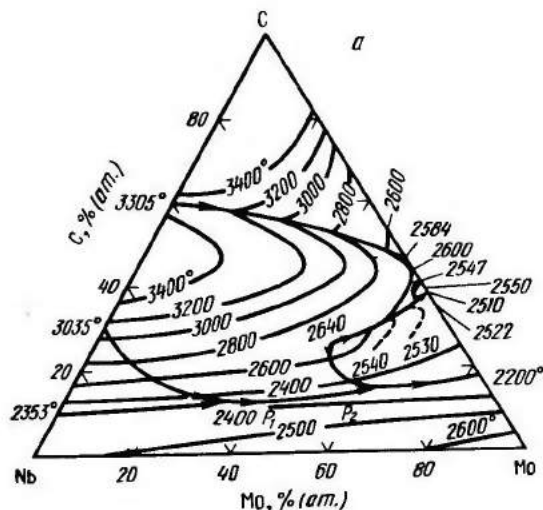


Рис. 96. Поверхность ликвидуса (а) и изотермический разрез системы Nb - Mo - C при 1500°C (б) [39]

Mo имеются две инвариантные перитектические точки P₁ и P₂ (рис. 96, а). При температуре точки P₁ (2325°C) наблюдается перитектическое равновесие $J_{P_1} + Nb_2C \rightleftharpoons (Nb, Mo)C + \alpha_{Nb}$, где α_{Nb} - твердый раствор на основе ниобия, а при температуре точки P₂ (2240°C) - второе перитектическое равновесие $J_{P_2} + (Nb, Mo)C \rightleftharpoons (Mo, Nb)_2C + \alpha_{Mo}$, где фаза (Mo, Nb)₂C представляет собой твердый раствор ниобия в карбиде Mo₂C и α_{Mo} - граничный раствор на основе молибдена. При 1500°C непрерывная растворимость между карбидами NbC и MoC нарушается (рис. 96, б). Растворимость молибдена в карбиде NbC уменьшается до 60% (ат.), а растворимость

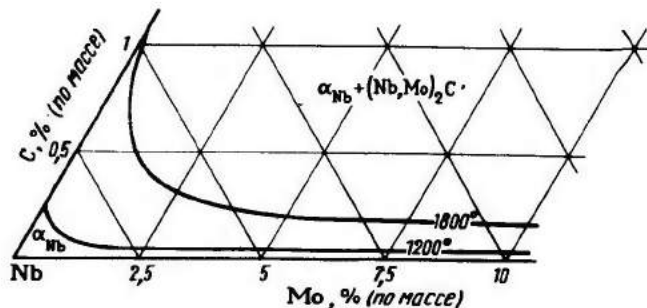


Рис. 97. Изотермы растворимости углерода и молибдена в ниобии при 2100, 1800 и 1200°C [38]

ниобия в карбиде Mo_2C достигает 25 % (ат.). Растворимость молибдена в карбиде Nb_2C составляет около 3 % (ат.).

Растворимость углерода в ниобии в твердом состоянии уменьшается не только при понижении температуры, но и при добавлении к сплавам системы Nb – C молибдена (рис. 97). Особенно резко добавки молибдена снижают растворимость углерода в ниобии при высоких температурах ($\geq 1800^\circ\text{C}$). В сплавах на основе ниобия, содержащих до ~35 % (ат.) Mo, в равновесии с ниобиевым твердым раствором находится фаза $(\text{Nb}, \text{Mo})_2\text{C}$ или раствор молибдена в карбиде Nb_2C .

Фазовые равновесия в ниобиевом углу системы Nb – W – C напоминают фазовые равновесия в системе Nb – Mo – C (рис. 98). Отличия между этими системами заключаются в том, что в системе Nb – W – C между карбидами NbC и WC не образуется непрерывный ряд твердых растворов и температура неинвариантной перитектической точки P (~2550°C) оказывается выше температуры

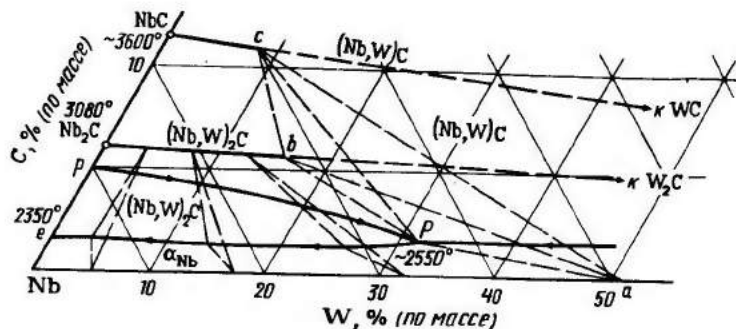


Рис. 98. Ниобиевый угол системы Nb – W – C [38]

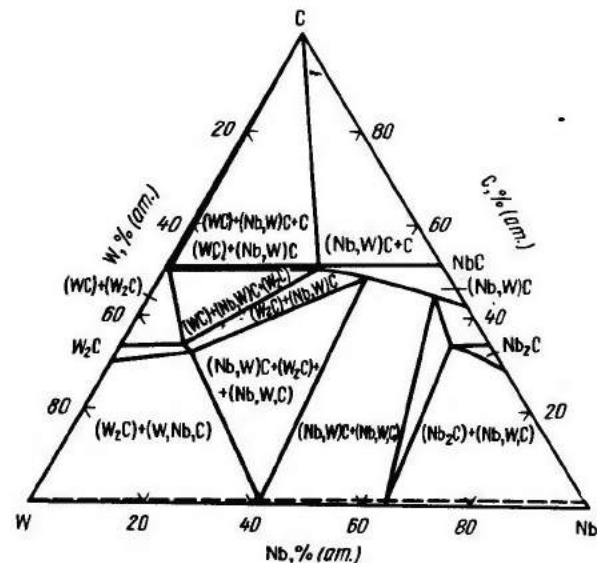


Рис. 99. Изотермический разрез системы Nb – W – C при 2000°C [40]

плавления эвтектики $\alpha_{\text{Nb}} + \text{Nb}_2\text{C}$ в системе Nb – C (2350°C). Вольфрам ограниченно растворим в карбиде Nb_2C и образует твердый раствор $(\text{Nb}, \text{W})_2\text{C}$. При температуре точки P (~2550°C) в сплавах четырехугольника a – P – b – c наблюдается неинвариантное перитектическое равновесие $\text{Ж}_P + (\text{Nb}, \text{W})\text{C}(c) \rightleftharpoons \alpha_{\text{Nb}}(a) + (\text{Nb}, \text{W})_2\text{C}(b)$, где фаза $(\text{Nb}, \text{W})\text{C}$ – это твердый раствор вольфрама в карбиде NbC.

При температуре 2000°C (рис. 99) растворимость вольфрама в карбиде NbC достигает 8 % (ат.), а растворимость ниобия в карбиде W_2C – соответственно ~14 % (ат.). Твердый раствор вольфрама в карбиде Nb_2C находится в равновесии с твердым раствором на основе ниобия, содержащим до ~35 % (ат.) W.

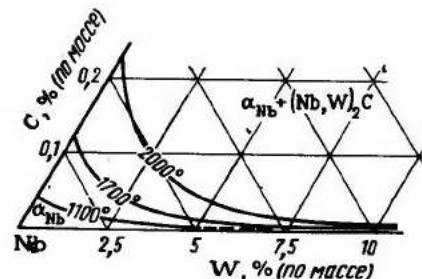


Рис. 100. Изотермы растворимости углерода и вольфрама в ниобии при 2000, 1700 и 1100°C [41, 42]

Как и добавки молибдена, добавки вольфрама к сплавам системы Nb – С уменьшают растворимость углерода в ниобии в твердом состоянии (рис. 100), особенно резко при повышенных температурах (1700 – 2000°C).

Nb – Mo – Zr и Nb – W – Zr. Для системы Nb – Mo – Zr (рис. 101, а) характерен переход моновариантного перитектического равновесия $J_{p-k} + \alpha_{Mo}(a-n) \rightleftharpoons Mo_2Zr$ при температуре t_k (~1700°C) в аналогичное (по вариантности) эвтектическое равновесие $J_{k-e} \rightleftharpoons \beta_{Zr}(n-b) + Mo_2Zr$, где α_{Mo} и β_{Zr} – соответственно твердые растворы на основе молибдена и β -Zr. В момент этого перехода равновесие жидкой фазы J_k (состава точки k), кристаллов твердого раствора на основе β -Zr (состава точки n) и промежуточной фазы Mo_2Zr изображается конодным треугольником, вырожденным в прямую $n - Mo_2Zr$. Политермический разрез Nb – Mo_2Zr в системе Nb – Mo – Zr носит частично квазибинарный характер, так как изображает фазовые равновесия в своих сплавах только при температурах ниже солидуса из-за инконгруэнтного плавления фазы Mo_2Zr при 1890°C.

Промежуточная фаза Mo_2Zr относится к группе фаз Лавеса, имеет кристаллическую структуру типа $MgCu_2$, период кубической решетки $a = 0,759$ нм. Политерма $a - n - b$ изображает влияние ниобия на максимальную взаимную растворимость молибдена и β -Zr в твердом состоянии. Влияние ниобия на растворимость циркония в молибдене и, наоборот, растворимость молибдена в β -Zr при 1100°C изображает изотерма $a_1 - b_1$.

Молибден и цирконий уменьшают растворимость один другого в

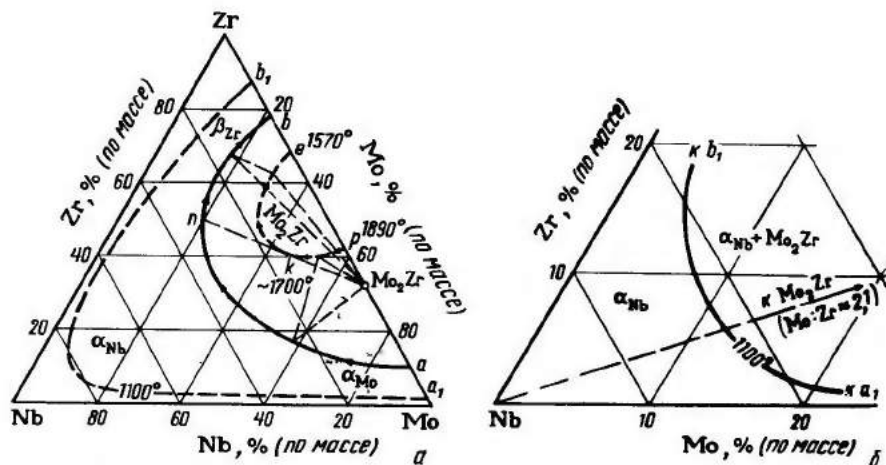


Рис. 101. Проекция системы Nb – Mo – Zr (а) и изотерма растворимости молибдена и циркония в ниобии при 1100°C (б) [43, 44]

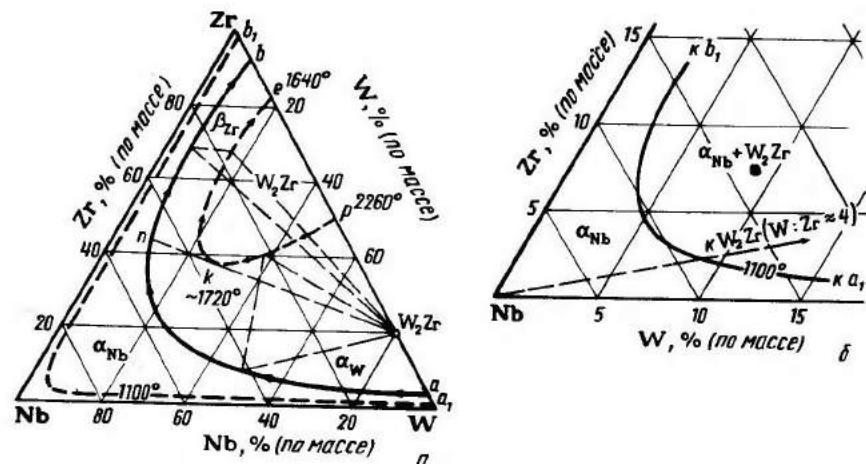


Рис. 102. Проекция системы Nb – W – Zr (а) и изотерма растворимости вольфрама и циркония в ниобии при 1100°C (б) [43, 44]

ниобии в твердом состоянии (рис. 101, б). При 1100°C в равновесии с твердым раствором на основе ниобия находится фаза Mo_2Zr , а при более низких температурах (< 620°C) – помимо фазы Mo_2Zr твердый раствор на основе α -Zr (см. также рис. 81).

Система Nb – W – Zr по строению аналогична рассмотренной системе Nb – Mo – Zr (рис. 102, а). Переход моновариантного перитектического равновесия $J_{p-k} + \alpha_W(a-n) \rightleftharpoons W_2Zr$ в аналогичное (по вариантности) эвтектическое равновесие $J_{k-e} \rightleftharpoons \beta_{Zr}(n-b) + W_2Zr$ происходит при ~1720°C (точка k). Политермический разрез Nb – W_2Zr также является частично квазибинарным в силу инконгруэнтного характера плавления фазы W_2Zr при 2260°C. Как и фаза Mo_2Zr , фаза W_2Zr относится к группе Лавеса, имеет структуру типа $MgCu_2$, период кубической решетки $a = 0,762$ нм. Добавки вольфрама и циркония к ниобию уменьшают растворимость один другого в ниобии в твердом состоянии (рис. 102, б).

Четверные системы

Nb – Al – Ge – Sn. В системе Nb – Al – Ge – Sn изоструктурные промежуточные фазы Nb_3Al , Nb_3Ge и Nb_3Sn образуют непрерывный ряд твердых β -растворов $Nb_3(Al, Ge, Sn)$, которые находятся в равновесии с твердым α -раствором на основе ниобия (рис. 103). Сечение $Nb_3Al - Nb_3Ge - Nb_3Sn$ в тетраэдре Nb – Al – Ge – Sn носит частично квазитройной характер из-за инконгруэнтного плавления промежуточных фаз Nb_3Al (рис. 77), Nb_3Ge и Nb_3Sn (рис. 79).

Nb – Ti – Zr – Mo. В системе Nb – Ti – Zr – Mo существует

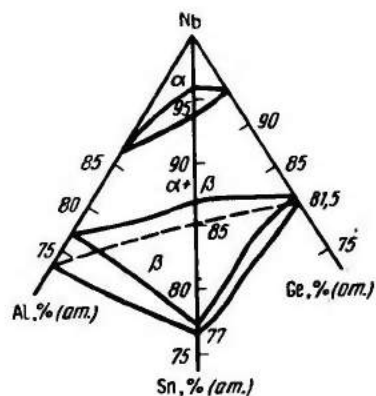


Рис. 103. Изотермический тетраэдр системы Nb - Al - Ge - Sn [до ~ 75 % (ат.) Al, Ge и Sn] при 600°C [46]

большой по протяженности однофазный объем твердых β -растворов, прилегающий к ребру Nb - Ti, о чем свидетельствует фазовый состав сплавов частично квазитройного сечения Nb - Ti - Mo₂Zr (рис. 104). Совместная растворимость молибдена и циркония в Nb-Ti-основе при 1200°C достигает 48-62% (рис. 104, а) и уменьшается

до ~ 25 - 50 % при 600°C (рис. 104, б). В сплавах, богатых титаном, при 600°C помимо твердого β -раствора обнаруживается твердый α -раствор на основе низкотемпературной α -модификации титана.

Nb - Ti - Zr - W. Для системы Nb - Ti - Zr - W характерно образование непрерывного ряда твердых β -растворов между ниобием, вольфрамом и высокотемпературными β -модификациями титана и циркония в широком интервале температур. Добавки вольфрама повышают, а титана и циркония - наоборот, снижают температуру солидуса сплавов на основе ниобия (рис. 105). Добавки титана и циркония в количествах до 20 % (по массе) снижают температуру солидуса сплавов системы Nb - W примерно в одинаковой степени, причем это снижение на 10 - 30°C меньше по сравнению с раз-

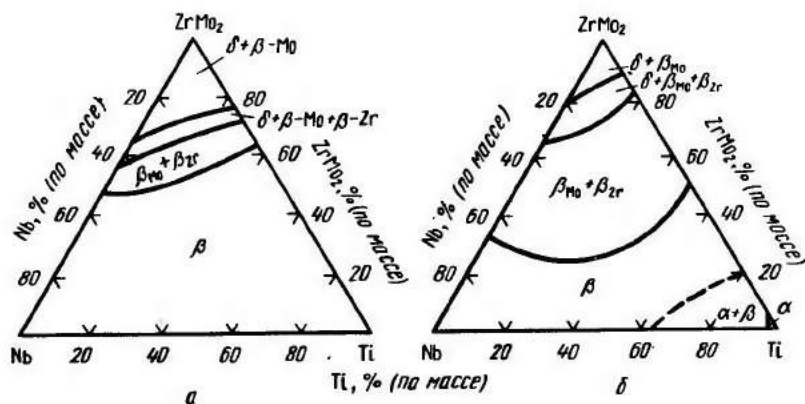


Рис. 104. Частично квазитройное сечение Nb - Ti - ZrMo₂ системы Nb - Ti - Zr - Mo при 1200 (а) и 600°C (б) [47]

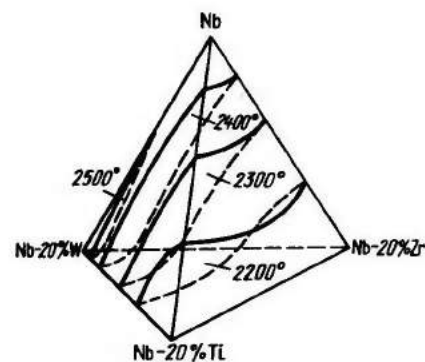


Рис. 105. Изотермические поверхности объема солидуса системы Nb - Ti - Zr - W (до 20 % Ti, Zr и W) [33]

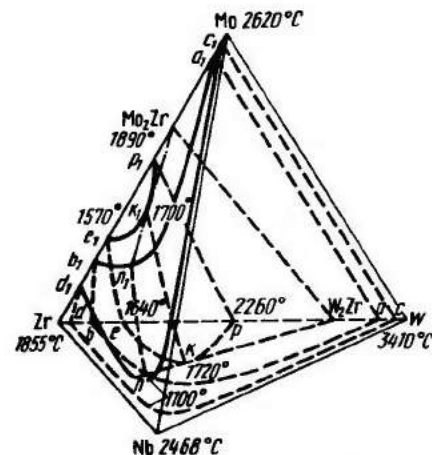


Рис. 106. Политермический тетраэдр системы Nb - Zr - Mo - W [33]

дельным влиянием каждой добавки, если их вводят в отношении Ti : Zr \approx 3 : 2 [33]. Для поддержания температуры солидуса ниобиевых сплавов системы Nb - Ti - Zr - W, содержащих 5 - 10 % (по массе) W, на уровне \geq 2400°C суммарное (или порознь) содержание титана и циркония не должно превышать 3 - 3,5 % (по массе), на уровне \geq 2300°C - соответственно 6 - 7,5 % (по массе) и т.д.

Nb - Zr - Mo - W. Система Nb - Zr - Mo - W в топологическом отношении эквивалентна более простым системам Nb - Mo - Zr (рис. 101) и Nb - W - Zr (рис. 102). Особенность системы W - Mo - Zr, расположенной на "задней" грани политермического тетраэдра Nb - Zr - Mo - W (рис. 106), заключается в том, что изоструктурные инконгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы W₂Zr и Mo₂Zr образуют непрерывный ряд твердых растворов (W, Mo)₂Zr [48] и невариантные перитектическое и эвтектическое равновесия $J_p + \alpha_W \rightleftharpoons W_2Zr$ и $J_e \rightleftharpoons \beta_{Zr} + W_2Zr$, наблюдаемые в системе W - Zr при 2260 и 1640°C, переходят в аналогичные равновесия $J_{p_1} + \alpha_{Mo} \rightleftharpoons Mo_2Zr$ и $J_e \rightleftharpoons \beta_{Zr} + Mo_2Zr$, наблюдаемые в системе Mo - Zr при 1890 и 1570°C [49]. Иными словами, для системы W - Mo - Zr характерны два моновариантных равновесия (при температурах ниже 2260°C): перитектическое $J_{p-p_1} + \alpha_{W-Mo} \rightleftharpoons (W, Mo)_2Zr$ и эвтектическое $J_{e-e_1} \rightleftharpoons \beta_{Zr} + (W, Mo)_2Zr$, каждое из которых реализуется в своем интервале температур: 2260 - 1890 и 1640 - 1570°C.

В системе Nb - Zr - Mo - W наблюдается переход бивариантного перитектического равновесия $J_{p-p_1} + \alpha_{W-Mo} \rightleftharpoons (W, Mo)_2Zr$ в ана-

логичное (по вариантности) эвтектическое равновесие $Zr - e_1 \Rightarrow \beta_{Zr} + (W, Mo)_2Zr$. Этот переход происходит в сравнительно узком интервале температур $t_k - t_{k_1}$ ($1720 - 1700^\circ C$). В равновесии с твердым β -раствором на основе ниобия в сплавах системы Nb - Zr - Mo - W находится фаза $(W, Mo)_2Zr$. Сечение Nb - $W_2Zr - Mo_2Zr$ носит частично квазитройной характер, поскольку фазы W_2Zr и Mo_2Zr и непрерывный ряд твердых растворов между ними $(W, Mo)_2Zr$ относятся к числу инконгруэнтно плавящихся фаз.

Совместная растворимость циркония, молибдена и вольфрама в ниобии в твердом состоянии зависит от температуры и уменьшается при ее понижении. При температурах ниже $620^\circ C$ в равновесии с твердым β -раствором на основе ниобия помимо фазы $(W, Mo)_2Zr$ может находиться твердый α -раствор на основе низкотемпературной α -модификации циркония.

4. Влияние легирующих элементов на свойства ниобия-

При легировании ниобия обычно преследуют несколько целей: повысить прочностные свойства при сохранении достаточной пластичности и технологичности при обработке давлением, улучшить сопротивление окислению и др.

Среди ниобиевых сплавов наибольшее распространение получили конструкционные сплавы, предназначенные для использования при повышенных температурах (см. п. 5). Интервал рабочих температур этих сплавов сравнительно широк - от $700 - 800$ до $1100 - 1200^\circ C$ ($0,35 - 0,55T_{пл}$ ниобия), а в отдельных случаях эти температуры еще выше, поэтому возможности легирования ниобия, естественно, различны и зависят от назначения сплавов и их рабочих температур. В случае ниобиевых сплавов проявляется общая закономерность, характерная для сплавов других цветных и редких металлов - чем выше рабочие температуры сплавов, тем меньше возможности легирования для обеспечения требуемого комплекса механических и других свойств имеет ниобий как основа этих сплавов.

По своей структуре конструкционные ниобиевые сплавы - это твердые растворы или слабо гетерогенные сплавы (см. ниже), поэтому их механические свойства при повышенных температурах существенно зависят от температуры солидуса. Чем выше рабочие температуры, тем в большей степени проявляется влияние температуры солидуса сплавов на уровень их кратковременной прочности и особенно длительных характеристик жаропрочности.

Из числа возможных легирующих элементов температуру плавления ниобия повышают только вольфрам и молибден (рис. 84 и 85), остальные легирующие элементы ее снижают - ванадий, цирконий в меньшей степени (рис. 81 и 82), титан, хром, алюминий и

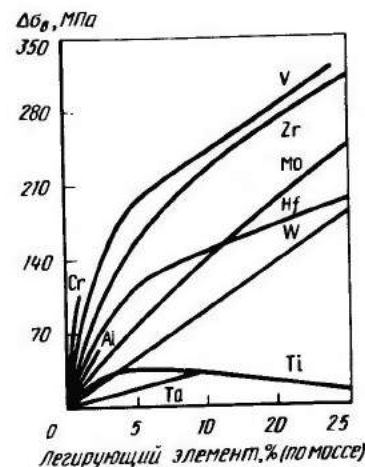


Рис. 107. Влияние легирующих элементов на прирост временного сопротивления σ_b ниобия при $1095^\circ C$ в рекристаллизованном состоянии [3]

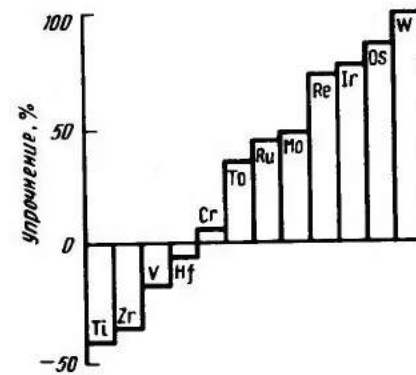


Рис. 108. Упрочнение ниобия различными добавками [по 1 % (ат.)] при испытаниях на длительную прочность при $1200^\circ C$ и $\sigma = 140$ МПа в процентах от упрочнения, вызываемого 1 % (ат.) W [50]

др. - в большей (рис. 77, 80 и 83). Отсюда следует, что при умеренных температурах (до $800 - 900^\circ C$) круг возможных легирующих элементов ниобия сравнительно широк, а при высоких ($\geq 1000^\circ C$) - существенно сужается.

На рис. 107 приведены многочисленные литературные данные о влиянии легирующих элементов на временное сопротивление ниобия при кратковременных испытаниях на растяжение при $1095^\circ C$. Видно, что к числу эффективных упрочнителей ниобия, вводимых в небольших количествах (несколько процентов), относятся хром и алюминий. Ванадий, цирконий, гафний, молибден и вольфрам эффективно упрочняют ниобий при введении в количествах 5 - 20 % (по массе). Титан и тантал практически не упрочняют ниобий при $1095^\circ C$.

Влияние температуры солидуса сплавов на их прочностные свойства проявляется в большей степени при длительных испытаниях на жаропрочность (рис. 108). Все легирующие элементы, расположенные выше нулевой линии (хром, тантал, рутений, молибден, рений, иридий, осмий и вольфрам) увеличивают время до разрушения ниобия при испытаниях на длительную прочность, а остальные элементы (гафний, ванадий, цирконий и титан) - уменьшают его. Наиболее эффективными упрочнителями ниобия при высоких температурах являются переходные металлы, имеющие высокие темпе-

ратуры плавления и модули нормальной упругости, т.е. металлы с высокой прочностью межатомных связей.

Разупрочнение ниобия, наблюдаемое при легировании металлами IVA группы и ванадием, объясняется, по-видимому, тем, что эти легирующие элементы заметно снижают температуру солидуса сплавов и имеют сравнительно невысокие модули нормальной упругости. Кроме того, следует учитывать, что приведенные данные получены при исследовании сплавов с небольшим содержанием примесей внедрения (~ 0,015 % O, 0,003 % N и < 0,01 % C), поэтому в их структуре практически отсутствуют включения вторых фаз, образованных примесями внедрения, которые также упрочняют ниобий и часто маскируют истинное влияние легирующих элементов. К числу перспективных легирующих элементов, положительно влияющих на прочностные свойства ниобия при высоких температурах, относятся также рений и тугоплавкие металлы платиновой группы (осмий, иридий и др.). Однако эти возможные легирующие элементы вряд ли найдут применение как добавки к конструкционным ниобиевым сплавам из-за их дефицитности и высокой стоимости [51].

Практически все тугоплавкие легирующие элементы повышают температуру начала рекристаллизации ниобия (рис. 109). Наоборот, сравнительно легкоплавкие легирующие элементы (марганец, железо, кобальт и др.) сильно снижают эту температуру. Из диаграмм состояния двойных систем ниобия с этими элементами следует, что они также резко снижают температуру плавления ниобия и незначи-

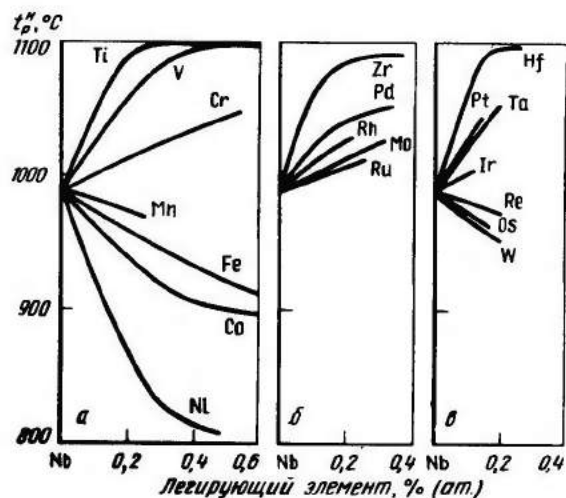


Рис. 109. Влияние легирующих элементов на температуру начала рекристаллизации ниобия [52]

тельно растворяются в нем в твердом состоянии. Отрицательное влияние небольших добавок вольфрама, осмия и рения (даже в количествах 0,2 %) представляется сомнительным, поскольку противоречит данным других исследователей [53].

Исследования взаимной диффузии ниобия с различными легирующими элементами при 1100 – 1300°C [54] свидетельствуют о том, что диффузионная подвижность атомов легирующих элементов в твердом растворе на основе ниобия связана с температурой плавления добавки и ее влиянием на температуру плавления ниобия. Атомы сравнительно легкоплавких легирующих элементов (титан, цирконий, ванадий и др.) характеризуются высокой диффузионной подвижностью в ниобии. Наоборот, атомы тугоплавких легирующих элементов (молибден, тантал, вольфрам и др.) менее подвижны в твердых растворах на основе ниобия.

Данные о диффузионной подвижности атомов легирующих элементов в ниобии хорошо согласуются с их влиянием на жаропрочность ниобия при температурах $\geq 0,5 T_{пл}$. Если при кратковременных испытаниях прочностные свойства твердых растворов на основе ниобия в значительной степени определяются соотношением размеров атомов ниобия и вводимых добавок (размерным фактором), то в условиях длительных испытаний жаропрочность этих растворов зависит от диффузионной подвижности того или иного легирующего элемента. Наблюдаемую закономерность можно сформулировать следующим образом: легирование ниобия элементом с более высокой температурой плавления ведет к повышению его жаропрочности (снижению скорости ползучести на установившейся стадии) и, наоборот, более легкоплавкие легирующие элементы снижают жаропрочность ниобия.

Примеси внедрения (кислород, азот, углерод и др.), будучи сильнейшими упрочнителями ниобия при комнатной температуре, не оказывают существенного влияния на его кратковременную прочность и жаропрочность при высоких температурах. Положительное влияние этих элементов на прочностные свойства ниобия проявляется только в присутствии активных оксидо-, нитридо- и карбидообразующих элементов (главным образом металлов IVA группы – титана, циркония и гафния) [55, 56].

Чистый ниобий отличается низкой жаростойкостью на воздухе и в других окислительных средах при температурах выше 450 – 500°C. Скорость окисления ниобиевых сплавов зависит от многих факторов: химического состава, температуры, окислительной среды, фазового состава и свойств образующейся оксидной пленки и др. На рис. 110, а приведены обобщенные литературные данные по влиянию различных добавок на скорость окисления ниобия при умеренных температурах (800°C). Эти данные не позволяют сравнивать между собой различные легирующие элементы по эффективности

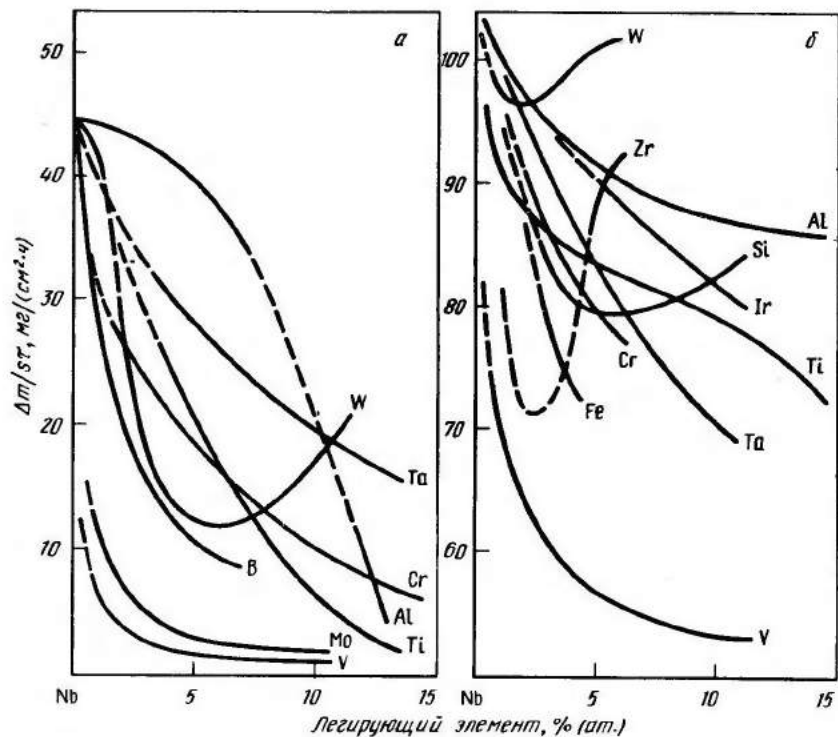


Рис. 110. Влияние легирующих элементов на скорость окисления ниобия в сухом воздухе при 800 (а) и 1200°C (б) (по совокупности литературных данных)

повышения жаростойкости ниобия, однако они характеризуют общую тенденцию — при не очень высоких температурах большинство легирующих элементов в количествах 5 — 15 % (ат.) снижают скорость окисления ниобия. Низкая скорость окисления сплавов ниобия с молибденом и ванадием может быть связана не с защитными свойствами образующейся оксидной пленки, а с возможным испарением летучих оксидов V_2O_5 и MoO_3 , что сказывается на уменьшении массы образцов и скорости окисления, которую рассчитывают по этому изменению массы.

С повышением температуры до 1200°C (рис. 110, б) ситуация изменяется, поскольку влияние многих легирующих элементов на скорость окисления ниобия становится неоднозначным. На графиках зависимости скорости окисления сплавов от состава для ряда легирующих элементов (хром, цирконий, вольфрам) даже в сравнительно узком концентрационном интервале появляются точки экстремума, природу которых объяснить пока трудно. Не ясны также

причины, почему небольшие добавки меди, кобальта и железа резко снижают скорость окисления ниобия.

Общий вывод, который можно сделать из анализа имеющихся данных по влиянию легирующих элементов на жаростойкость ниобия, заключается в том, что путем легирования скорость окисления ниобия при высоких температурах (1000 — 1200°C) можно уменьшить на несколько порядков, однако этого недостаточно для того, чтобы наиболее жаростойкие ниобиевые сплавы можно было использовать в качестве конструкционных материалов. Причина этого состоит в том, что наиболее жаростойкие сплавы обычно оказываются нежаропрочными или имеют низкую технологичность при обработке давлением или требуют дополнительной защиты от окисления специальными покрытиями.

К числу легирующих элементов, оказывающих положительное влияние на жаростойкость ниобия при умеренных температурах (рис. 110, а), следует прежде всего отнести хром, титан и алюминий, а также бор, ванадий и цирконий. При высоких температурах (рис. 110, б) помимо титана, алюминия и хрома полезной добавкой, которую, правда, можно вводить в небольших количествах, оказываются также кремний.

Следует отметить, что перечисленные легирующие элементы имеют более низкую плотность, чем ниобий, и поэтому снижают плотность ниобиевых сплавов, но, к сожалению, эффективно упрочняют ниобий только при невысоких и умеренных температурах. Поэтому, если возможности создания жаропрочных и одновременно жаростойких ниобиевых сплавов, не требующих защитных покрытий, для работы при умеренных температурах (не выше 800 — 850°C) представляются вполне реальными, то разработка аналогичных сплавов даже для кратковременной работы при температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$ весьма проблематична.

К числу наиболее перспективных систем, которые могут послужить основами для изыскания и разработки жаропрочных и жаростойких конструкционных ниобиевых сплавов, следует отнести системы Nb — Ti — Cr, Nb — Ti — Al, Nb — Ti — W, Nb — Ti — Cr — Al и др. На рис. 111 в качестве примера показано влияние различных легирующих элементов на скорость окисления одного из сплавов системы Nb — Ti — Al (40 % Ti, 5 % Al, остальное Nb). Добавки этих элементов вводили за счет уменьшения содержания титана, поскольку титан в широком интервале концентраций (от ~ 20 до 40 %) мало влияет на скорость окисления ниобия [75]. При температурах 1100, 1200 и 1300°C скорость окисления этого сплава составляет соответственно ~ 22, 60 и 78 г/(м² · ч). Добавки хрома, тантала и гафния уменьшают скорость окисления Nb — Ti — Al-основы в 1,2 — 1,6 раза во всем изученном интервале концентраций, причем наибо-

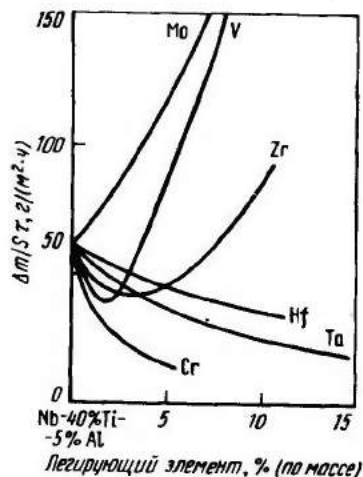


Рис. 111. Влияние легирующих элементов на скорость окисления сплава Nb — 40 % Ti — 5 % Al при 1200°C в атмосфере спокойного воздуха [57]

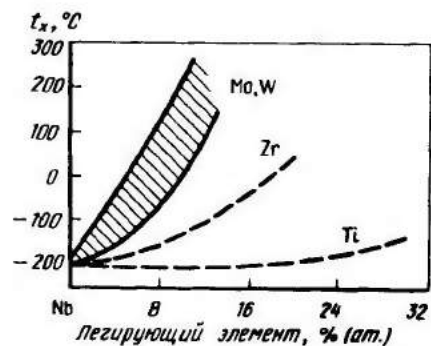


Рис. 112. Влияние легирующих элементов на температурный порог хрупкости ниобия [4]

более эффективна добавка хрома. Добавки ванадия и циркония оказываются эффективными только до 2 %. Молибден в количествах 5 — 15 % при 1100 — 1300°C увеличивает скорость окисления сплавов в 7 — 8 раз.

Сравнительно низкая скорость окисления сплава Nb — 40 % Ti — 5 % Al связана с образованием в окалине оксидов TiO₂ (рутил), D(TiO₂ · Nb₂O₅), а при легировании хромом — дополнительно CrNbO₄. Появление в окалине различных оксидов ниобия (NbO, NbO₂ и Nb₂O₅), а также ванадия (V₂O₅) молибдена (MoO₃) ухудшает ее защитные свойства и ведет к росту скорости окисления сплавов.

Не следует забывать, что легирование ниобия с целью повышения его кратковременной прочности и жаропрочности, а также сопротивления окислению обычно сопровождается снижением показателей пластичности и вязкости, а также технологичности при обработке давлением (ковке, прокатке и других операциях). Наиболее резкое влияние на температуру перехода ниобиевых сплавов из пластичного в хрупкое состояние оказывают добавки вольфрама и молибдена, менее резкое — циркония и титана (рис. 112). Поэтому во избежание сильного снижения пластичности и предупреждения охрупчивания сплавов в ниобий можно порознь вводить до 35 — 50 % Ta, 15 — 20 % W, 10 — 15 % Mo, 30 — 40 % Ti, 10 — 15 % V, 25 — 30 % Zr, а в более сложные по составу сплавы — еще меньшие количества легирующих элементов.

5. Современные ниобиевые сплавы

Среди сплавов на базе тугоплавких металлов VA и VIA групп ниобиевые сплавы — самые многочисленные и распространенные. Существующие ниобиевые сплавы, применяемые в различных областях техники, можно условно подразделить на три группы: конструкционные (жаропрочные), коррозионностойкие и прецизионные (с особыми физическими свойствами).

Конструкционные сплавы

Химические составы отечественных конструкционных ниобиевых сплавов представлены в табл. 43 и 44. В основном эти сплавы предназначены для изготовления различных деформированных полуфабрикатов (листы, прутки, поковки, штамповки, трубы и др.). Специальных литейных ниобиевых сплавов пока нет, для изготовления отливок используют те же сплавы, что и для деформированных полуфабрикатов. Из конструкционных ниобиевых сплавов изготавливают различные детали и узлы, работающие в конструкциях при повышенных температурах — от 800 — 1000 до 1250 — 1300°C и выше [51, 58 — 60]. Основные легирующие элементы конструкционных ниобиевых сплавов — молибден, цирконий, вольфрам. В отдельных сплавах к числу легирующих элементов можно отнести углерод (сплавы ВН-2АЭМ, ВН-3 и др.). Для улучшения технологических свойств (обрабатываемости давлением) сплавы ВН-4 и ВН-5 раскисляют небольшими добавками РЗМ.

В зависимости от уровня прочностных свойств конструкционные ниобиевые сплавы подразделяют на сплавы низкой, средней и высокой прочности. Такое деление в значительной степени условно, поскольку прочностные свойства сплавов при повышенных температурах существенно зависят от их структурного состояния. Тем не менее, эта классификация сплавов отражает особенности их химического состава и, следовательно, механические и технологические свойства.

Сплавы низкой прочности. К числу сплавов низкой прочности и, следовательно, повышенной пластичности относятся ВН-2, НБЦ и НБЦУ. Температура начала рекристаллизации их близка к температуре начала рекристаллизации ниобия технической чистоты (1000 — 1100°C), поэтому сплавы имеют преимущества перед нелегированным ниобием лишь при температурах до 1100 — 1150°C. Механические свойства этих сплавов приведены в табл. 45. Основное достоинство сплавов низкой прочности — повышенная пластичность при комнатной температуре (по сравнению с пластичностью сплавов средней и высокой прочности), близкая к показателям пластичности нелегированного ниобия, а также высокая технологичность при горячей и холодной обработке давлением.

Т а б л и ц а 43. Химический состав отечественных промышленных ниобиевых сплавов [58 - 60]

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, % (по массе)					Содержание примесей, % (по массе)				
	Mo	Ti	Zr	другие	C	O	N	H		
ВН-2	3,8 - 5,5	-	-	-	≤0,05	≤0,03	≤0,04	≤0,005		
ВН-2А	3,5 - 4,7	-	0,5 - 0,9	-	≤0,08	≤0,03	≤0,04	≤0,005		
ВН-2АЭ	3,5 - 4,7	-	0,5 - 0,9	-	≤0,05	≤0,02	≤0,03	≤0,005		
ВН-2АЭМ	6 - 8	-	0,5 - 0,9	0,05 - 0,09 С	-	≤0,02	≤0,03	≤0,005		
ВН-3	4 - 5,2	-	0,8 - 2	0,08 - 0,16 С	-	≤0,03	≤0,04	≤0,005		
ВН-4	8,5 - 10,5	-	1 - 2	0,25 - 0,4 С, La, Ce 0,01 - 0,05	-	≤0,04	≤0,06	≤0,005		
ВН-5А	5 - 7	-	0,5 - 0,95	0,08 - 0,15 С, La Ce 0,015 - 0,04	-	≤0,03	≤0,05	≤0,005		
ВН-7	-	40	-	3 - 7 Al	0,06 - 0,10	-	-	-		

Т а б л и ц а 44. Химический состав отечественных деформируемых ниобиевых сплавов (по ГОСТ 26468-85)

Марка сплава	Легирующие элементы, % (по массе)					Примеси, % (по массе), не более				
	W	Mo	Zr	C	C	O	N	H		
Н6Ц	-	-	0,8 - 1,3	-	0,02	0,02	0,015	0,001		
Н6ЦУ	-	-	1,0 - 1,4	-	-	0,02	0,015	0,001		
Н65В2МЦ	4,5 - 5,5	1,7 - 2,3	0,7 - 1,15	-	0,02	0,02	0,01	0,001		
Н610В2МЦ	9 - 11	1,7 - 2,3	0,7 - 1,15	-	0,02	0,02	0,015	0,001		
Н610В5МЦУ	9,5 - 11,5	4,5 - 5,7	1 - 1,5	0,09 - 0,15	-	0,02	0,015	0,002		

Т а б л и ц а 45. Механические свойства отечественных ниобиевых сплавов [58 - 60]

Марка сплава	Полуфабрикат, состояние	t , °С	$\sigma_{в'}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	$\sigma_{1,00}$, МПа	$\sigma_{1,000}$, МПа
ВН-2	Пруток прессованный	20	750	700	18 - 28	-	-	-
		1200	180 - 200	-	45 - 55	-	140 - 150*	80*
	Лист холоднокатаный ($\epsilon \sim 90\%$)	1500	80 - 100	-	-	-	-	-
		1000	500	-	25	-	200	-
		1100	400 - 450	-	35	-	90	-
ВН-2А	Лист рекристаллизованный	1500	80 - 100	-	35	-	50**	-
		1100	310 - 350	-	20 - 25	-	-	-
	Лист холоднокатаный ($\epsilon = 80 - 90\%$)	20	800 - 900	620	4 - 5	-	220 - 250	180 - 190
		1000	-	-	-	-	130	90
		1100	450	-	10	-	-	-
ВН-2А	Пруток рекристаллизованный (1300°С, 1 ч)	1200	300	-	12	-	-	-
		1500	100	-	17	-	-	-
	Лист холоднокатаный ($\epsilon = 80 - 90\%$)	1100	260 - 300	-	22 - 26	-	-	-
		1200	240 - 260	620	26	-	-	-
		20	700 - 900	620	4 - 5	-	-	-
ВН-2АЭМ	Лист холоднокатаный ($\epsilon = 80 - 90\%$)	1100	450	-	10	-	-	-
		1200	300	-	12	-	-	-
		1500	100	-	17	-	-	-

Марка сплава	Полуфабрикат, состояние	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}},$ МПа	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$\sigma_{100},$ МПа	$\sigma_{1000},$ МПа
ВН-3	Лист рекристаллизованный (1300 $^\circ\text{C}$, 1 ч)	1100	-	-	-	-	100	90
		20	750 - 800	-	16 - 20	40 - 70	-	-
	Пруток прессованный ($\epsilon = 80 - 90 \%$)	1000	-	-	-	-	-	280 - 300
		1100	450	-	21 - 24	70 - 75	160	220 - 230
		1200	250 - 290	-	26	79 - 83	-	100 - 110
ВН-4	Пруток прессованный и отожженный (1100 $^\circ\text{C}$, 3 ч)	1500	125	-	40 - 43	-	-	-
		20	810	730	16	33	-	-
	Лист рекристаллизованный	1100	700	-	-	-	280	-
		1200	550	450 - 500	15	47	100	-
		1300	-	-	-	-	-	-
ВН-5А	Лист рекристаллизованный	1500	170	-	24	30	-	-
		20	580 - 610	460 - 470	25 - 29	-	-	-
		1100	330 - 350	200 - 210	12 - 14	-	160	-
		1500	100 - 105	80 - 100	30 - 35	-	-	

* При 1100 $^\circ\text{C}$, ** При 1200 $^\circ\text{C}$.

Сплавы средней прочности. К этой группе относятся сплавы ВН-2А, ВН-2АЭ и Н65В2МЦ, которые можно успешно применять при температурах до 1200 - 1250 $^\circ\text{C}$, а кратковременно - при более высоких температурах. Благодаря умеренному содержанию тугоплавких легирующих элементов (молибден и вольфрам) эти сплавы имеют более высокие температуры начала рекристаллизации (1150 - 1250 $^\circ\text{C}$) и прочностные свойства по сравнению со сплавами первой группы (табл. 45).

Конструкционные ниобиевые сплавы средней прочности обладают достаточной технологичностью при обработке давлением и из них получают разнообразные деформированные полуфабрикаты.

Сплавы высокой прочности. К числу высокопрочных ниобиевых сплавов относятся ВН-2АЭМ, ВН-4, ВН-5А, Н610В2МЦ и Н610В5МЦУ, содержащие повышенные количества тугоплавких легирующих элементов (молибден и вольфрам), а также небольшие добавки циркония и углерода (табл. 43 и 44). Поэтому эти сплавы имеют температуру солидуса не ниже температуры плавления ниобия и более высокие температуры начала рекристаллизации (1200 - 1300 $^\circ\text{C}$) по сравнению с другими сплавами. Эти сплавы заметно превосходят сплавы низкой и средней прочности по кратковременной и длительной прочности и могут успешно работать при температурах до 1250 - 1300 $^\circ\text{C}$, а в случае кратковременного использования - и при более высоких температурах.

В отличие от сплавов предыдущих групп сплавы высокой прочности имеют гетерогенную структуру, так как помимо ниобиевого твердого раствора содержат в небольших количествах карбидную или карбонитридную фазу (твердые растворы легирующих элементов, а также азота в карбидах Nb $_2$ C и ZrC).

Недостаток высокопрочных ниобиевых сплавов - более низкая технологичность при обработке давлением, поэтому производство деформированных полуфабрикатов из этих сплавов сопряжено с известными трудностями. В этой связи наибольшее распространение в современной технике в последние годы получили менее прочные, но зато более технологичные ниобиевые сплавы первой и особенно второй групп.

Все конструкционные ниобиевые сплавы отличаются невысокой жаростойкостью на воздухе и в других окислительных средах. Например, средняя скорость окисления ниобиевых сплавов группы ВН при 1100 $^\circ\text{C}$ на воздухе составляет 40 - 120 г/(м 2 · ч) [нелегированный ниобий имеет скорость окисления от 300 - 350 до 448 г/(м 2 · ч)] [58, 61]. Поэтому успешная работа этих сплавов в окислительных средах при высоких температурах возможна только при условии их надежной защиты от окисления. Исключение составляет сплав ВН-7, имеющий повышенное сопротивление окислению при темпе-

ратурах до 700 – 750⁰С, однако при этих и более высоких температурах этот сплав имеет низкую прочность и как конструкционный материал не используется.

Зарубежные конструкционные ниобиевые сплавы (главным образом, американские) более разнообразны по химическому составу, однако имеют близкие механические и технологические свойства [3, 4, 51, 58, 62].

Заслуживают внимания данные [76], согласно которым направленно закристаллизованная эвтектика $\alpha + Nb_2C$ в интервале температур 20 – 1600⁰С по удельной прочности (отношение $\sigma_B : \gamma$, где γ – плотность) превосходит многие промышленные ниобиевые сплавы. Данная эвтектика обладает высокой термической стабильностью: после нагрева при 1370⁰С в течение более 250 ч изменений в структуре и механических свойствах этой эвтектики не наблюдается.

Коррозионностойкие сплавы

По сравнению с рассмотренными выше конструкционными сплавами коррозионностойкие ниобиевые сплавы менее многочисленны и относятся главным образом к системе Nb – Ta.

Ниобиево-танталовые сплавы обладают достаточно высокой прочностью, исключительно технологичны при обработке давлением, хорошо свариваются различными видами сварки и особенно перспективны для работы в высококонцентрированных (30 – 80 %) кислотах, таких как H₂SO₄, HCl, H₃PO₄. Для работы в кипящих концентрированных кислотах необходимо применять только нелегированный тантал (см. гл. 6, п. 5), в менее концентрированных и разбавленных кислотах (0,5 – 25 %) высокой коррозионной стойкостью обладает нелегированный ниобий, а также его сплавы с добавками молибдена, титана или ванадия (табл. 46). Нелегированный ниобий пригоден для работы в кипящих растворах кислот H₂SO₄, HCl и H₃PO₄ с концентрацией не более 20 – 25 % (скорость коррозии ме-

Т а б л и ц а 46. Ниобиевые сплавы для работы в кипящих растворах кислот [77]

Концентрация кислоты, %	Состав сплава, % (по массе), для работы в кислоте		
	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
30 – 40	Nb – 25 % Mo	–	–
25 – 30	Nb – 10 % Mo	–	–
20 – 25	Nb	Nb	Nb
15 – 20	Nb, Nb – 5 % Ti	Nb	Nb, Nb – 5 % Ti
10 – 15	Nb, Nb – 10 % Ti	Nb – 15 % Ti, Nb – 5 % V	Nb – 10 % Ti, Nb – 5 % V
5 – 10	Nb, Nb – 15 % Ti	Nb – 15 % Ti, Nb – 5 % V	Nb – 10 % Ti, Nb – 5 % V
0,5 – 5	Nb, Nb – 15 % Ti	Nb – 20 % Ti, Nb – 20 % V	Nb – 20 % Ti, Nb – 10 % V

Т а б л и ц а 47. Максимальная концентрация кипящей кислоты, при которой скорость коррозии ниобия, тантала и сплава Nb – 30 % Ta – 4 % Ti составляет 0,1 мм/год или 1 балл (числитель) и 0,1 – 1,0 мм/год или 2 балла (знаменатель) [77]

Материал	Концентрация кислоты, %		
	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
Nb	20/50	15/20	30/30
Nb – 30 % Ta – 4 % Ti	50/70	20/20	60/80
Ta	80/90	20/20	80/80

нее 0,1 мм/год). При более низкой концентрации кислот в ниобий можно вводить до 5 – 20 % (по массе) титана или ванадия.

Легирование ниобия танталом, а также титаном позволяет в ряде случаев повысить его коррозионную стойкость [77]. Так, сплав Nb – 30 % (по массе) Ta – 4 % (по массе) Ti в кипящей H₂SO₄ концентрации до 40 – 50 % имеет стойкость на уровне стойкости нелегированного тантала и уступает ему только при концентрации кислоты более 60 % [77]. Нелегированный ниобий имеет коррозионную стойкость в соляной кислоте на уровне коррозионной стойкости данного сплава лишь при концентрации кислоты не более 15 %.

Указанный сплав отличается высокой коррозионной стойкостью и в таких агрессивных средах, как смесь H₂SO₄ + H₂O₂ при 100⁰С и влажные кристаллы технического иода при 140⁰С [77].

Критические концентрации кипящих кислот, при которых коррозионная стойкость сплава Nb – 30 % Ta – 4 % Ti и для сравнения – ниобия и тантала сохраняется на уровне 1- и 2-го баллов (скорость коррозии 0,1 и 0,1 – 1,0 мм/год), приведены в табл. 47.

Подробнее о коррозионной стойкости сплавов системы Nb – Ta см. в гл. 6 (п. 4 и 5).

Прецизионные сплавы

Ниобиевые сплавы с особыми физическими свойствами можно разделить на следующие подгруппы: сверхпроводящие сплавы; сплавы с заданными значениями теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и сплавы с высокими упругими свойствами. Наибольшее распространение получили сверхпроводящие сплавы.

Сверхпроводящие сплавы. Чистый ниобий имеет максимальную среди других металлов-сверхпроводников температуру перехода из нормального в сверхпроводящее состояние (9,2 К), которую можно повысить путем легирования и соответствующей обработки сплавов. Высокие температуры перехода из нормального в сверхпроводящее состояние (на уровне 10 – 20 К) характерны для сверхпроводящих

ниобиевых сплавов, которые подразделяют на две группы: а) твердые растворы, обрабатываемые давлением, и б) хрупкие промежуточные фазы со структурой A15 [63, 64]. Практическое применение находят только те из них, для которых характерно благоприятное сочетание достаточно высоких сверхпроводящих свойств: T_K — температура перехода из нормального в сверхпроводящее состояние, К; H_{K2} — верхнее критическое магнитное поле, кЭ; I_K — критическая плотность тока, А/см², в заданном поперечном магнитном поле при температуре ниже T_K (обычно при температуре жидкого гелия, равной 4,2 К).

Для стабильной и надежной работы сверхпроводящего сплава необходимо одновременное выполнение трех условий: $T < T_K$, $H < H_{K2}$ и $I < I_K$.

Сверхпроводящие ниобиевые сплавы первой группы (твердые растворы) подразделяют на: а) сплавы с высоким уровнем критической плотности тока (в заданном поперечном магнитном поле при 4,2 К) и б) сплавы с заданным сочетанием сверхпроводящих и других физических, а также механических свойств [64].

Основные легирующие элементы сплавов первой группы — титан и (или) цирконий. По структуре эти сплавы представляют собой твердые растворы на основе ниобия с о.д.к.-решеткой. Токонесущая способность этих сплавов определяется химическим составом, в частности, содержанием примесей внедрения, и сильно зависит от структурного состояния, т.е. технологии получения проволоки или ленты. Для повышения критической плотности тока необходимо создание такой структуры, которая содержит максимальное количество различных дефектов (дислокаций, границ субзерен и зерен, включений вторых фаз с нормальной проводимостью и др.), имеющих размеры около 10^{-6} см.

Характеристики сверхпроводимости отечественных деформируемых ниобиевых сплавов-растворов представлены в табл. 48. Основным недостатком этих сплавов — невысокие значения критической плотности тока в сильных магнитных полях. По этой причине сплавы можно использовать только в полях с напряженностью < 100 кЭ. Главные области применения указанных сплавов — конструкции мощных магнитных систем для криогенной электротехники и энергетики больших мощностей. Производство сверхпроводящих ниобиевых сплавов-растворов освоено в промышленных масштабах.

Сверхпроводящие ниобиевые сплавы второй группы (промежуточные фазы) от твердых растворов отличаются более высокими значениями критических параметров сверхпроводимости, но имеют существенные недостатки, которые сдерживают их широкое использование. Из хрупких промежуточных фаз трудно получать проволоку и ленту, которые обычно применяют в сверхпроводящих устройствах.

Т а б л и ц а 48. Сверхпроводящие свойства ниобиевых сплавов типа твердых растворов [63 — 65]

Марка сплава	Система	T_K , К	$H_{K2} \cdot 10^{-4}$, А/М*	$I_K \cdot 10^{-4}$, А/см ² **
НТБ-1	Nb — Ti	8,8	875	10 — 20 (32)
НТ-1, НТ-2	"	7,6 — 8,6	955 — 1110	4 — 8 (32)
60Т	"	10,2	866 — 955	5 — 8 (32)
РНС-1, РНС-2	Nb — Zr	10,1 — 10,8	795	2 (40)
РНС-3	"	11,0	635	8 (40)
65БТ	Nb — Ti — Zr	9,7	595 — 715	5 — 10 (28)
50БТ	"	8,5	845 — 955	5 — 8 (28)
35БТ	"	8,0	795 — 875	4 — 10 (28)
СС-2	"	10,0	665 — 720	5 — 15 (48)

* При 4,2 К.

** В скобках — значения напряженности поля $H_{изм} \cdot 10^{-5}$, А/М.

Т а б л и ц а 49. Сверхпроводящие свойства некоторых промежуточных фаз ниобия [65, 66]

Промежуточная фаза	Кристаллическая структура	T_K , К	$H_{K2} \cdot 10^{-5}$, А/М*	I_K , А/см ² **
Nb ₃ Sn	Кубическая (типа Cr ₃ Si)	18,05	195	$5 \cdot 10^5$ (80)
Nb ₃ Al	То же	19	235	$1 \cdot 10^3$ (185)
Nb ₃ Ge	"	6,9	—	—
Nb ₃ Ga	"	20,3	325	$1 \cdot 10^3$ (185)
Nb ₃ Al _{0,8} Ge _{0,2}	"	20	—	—
NbN	Кубическая (типа NaCl)	14,6 — 16	—	—

* При 4,2 К. ** В скобках — значения напряженности поля $H_{изм} \cdot 10^{-5}$, А/М.

К числу промежуточных фаз ниобия, обладающих высокими критическими параметрами сверхпроводимости, относятся Nb₃Sn, Nb₃Al, Nb₃Ga, NbN, Nb₂Al_{0,8}Ge_{0,2} и др. (табл. 49). Сверхпроводящие промежуточные фазы ниобия находят практическое применение главным образом в виде композиционных материалов — многожильных сверхпроводников с пластичной матрицей. Сверхпроводники этого типа обычно получают с использованием диффузионных процессов и деформирования хрупких промежуточных фаз в пластичной матрице. Для создания магнитных полей напряженностью от 80 до 200 кЭ широко используют композиционные материалы на основе промежуточ-

ной фазы Nb_3Sn . Композиты на основе других промежуточных фаз пока не нашли широкого применения из-за отсутствия технологии производства, обеспечивающей стабильные свойства этих материалов.

Сплавы с заданным значением ТКЛР. Среди ниобиевых сплавов с заданным ТКЛР назовем сплав РН-12, имеющий следующий химический состав: 8 – 10 % (по массе) W, 1 – 2 % (по массе) Zr, остальное ниобий. В интервале температур 20 – 500°C этот сплав имеет ТКЛР на уровне ТКЛР нелегированного тантала ($6,9 \pm 0,1 \times 10^{-6} K^{-1}$) [67]. Сплав РН-12 предназначается для использования в конструкциях электровакуумных приборов вместо дефицитного тантала в сплавах со специальным стеклом.

Сплавы с высокими упругими свойствами. К числу таких ниобиевых сплавов можно отнести сплав 55БТЮ (37 – 40 % Ti, 5 – 6 % Al, остальное Nb), обладающий наряду с высокими упругими свойствами, жаропрочностью и коррозионной стойкостью также немагнитностью и малым изменением модуля нормальной упругости при нагреве [64]. Сплав 55БТЮ предназначается для изготовления пружин ответственного назначения и используется в термически упрочненном состоянии. Нагрев под закалку этого сплава проводят в вакууме (при остаточном давлении газов $\leq 10^{-2}$ Па), закалку от температуры 1000°C после выдержки в течение 1 ч с охлаждением на воздухе в контейнере, старение – при 650°C, 8 – 10 ч или при 725°C, 1 ч, если старению предшествует холодная деформация. После НТМО (степень холодной деформации перед старением 35 %) сплав 55БТЮ имеет следующие значения механических свойств при 20°C: $\sigma_B = 1050$ МПа, $\sigma_{0,2} = 880$ МПа, $\sigma_{0,005} = 835$ МПа, $\delta = 2,5$ %.

Характерная особенность сплава 55БТЮ – высокая стабильность модуля нормальной упругости при нагреве до 600°C, низкий гистерезис (0,2 – 0,25 %) и малое упругое последствие. Температурный коэффициент модуля упругости сплава в 2,5 раза ниже, чем немагнитных пружинных сплавов и составляет $70 - 90 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

6. Технология производства деформированных полуфабрикатов из ниобия и его сплавов

В настоящее время из ниобия и его сплавов получают разнообразные деформированные полуфабрикаты, начиная от прутков, листов, поковок и штамповок и кончая трубами, лентой, проволокой и фольгой. Специальных литейных сплавов нет, и фасонное литье обычно изготавливают из сплавов такого же химического состава, который имеют деформируемые сплавы.

Заготовками под горячую деформацию обычно служат слитки, выплавленные в электронно-лучевых и (или) электродуговых вакуумных печах, а также спеченные заготовки (штабики), полученные методом порошковой металлургии [58, 60, 68].

В промышленных условиях плавке подвергают расходуемый электрод, который изготавливают из штабиков или прессуют из отходов производства (стружки, обрезки и пр.). В электронно-лучевых печах помимо компактного расходуемого электрода можно также переплавлять сыпучую шихту, которая подается в зону плавки специальным дозатором. В лабораторных условиях широкое распространение получила электродуговая плавка с нерасходуемым (обычно вольфрамовым) электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере инертного газа (аргон или гелий).

Горячую деформацию слитков ниобия и его сплавов проводят при высоких температурах (1250 – 1600°C), нагревая их в атмосфере инертного газа (аргон, гелий) или в вакууме [60]. Основным способом деформации слитков ниобиевых сплавов является прессование, позволяющее получать прутки, плоские заготовки под прокатку (сутунка), полосы, профили и трубы. Прессование слитков проводят из контейнера, подогретого до 400 – 450°C. В качестве смазки используют стеклоткань или стеклянный порошок в смеси с графитом. После первого прессования часто проводят второе.

Для защиты от окисления и газонасыщения слитки и заготовки перед прессованием покрывают специальными эмалями, которые также выполняют роль смазки. Первое прессование слитков ниобия и его сплавов обычно проводят при 1400 – 1500°C, второе – при 1200 – 1300°C. Перед вторым прессованием рекомендуется проводить вакуумный отжиг при 1350 – 1450°C, 3 – 4 ч для устранения наследственного влияния на свойства полуфабрикатов литой структуры, сохранившейся после первого прессования. Для устранения текстуры деформации (волоконного строения) прессованные прутки и трубы подвергают вакуумному рекристаллизационному отжигу при 1200 – 1350°C, 1 – 2 ч.

После первого прессования пластичность ниобиевых сплавов резко возрастает, особенно в тех случаях, когда прессованные полуфабрикаты подвергают рекристаллизационному отжигу. Поэтому последующую деформацию можно осуществлять не только прессованием, но и другими методами обработки давлением при более низких температурах.

Ковку слитков ниобия рекомендуется проводить при температурах не ниже 1100 – 1200°C, а ниобиевых сплавов – при 1400 – 1500°C. Во избежание растрескивания слитки ниобиевых сплавов вместоковки рациональнее деформировать путем осадки на прессах в закрытых штампах. Нагрев слитков и заготовок под ковку или осадку производят в индукционных печах или печах с силовыми или молибденовыми нагревателями в атмосфере очищенного и осушенного аргона или гелия (точка росы –70°C).

Для уменьшения окисления и газонасыщения (главным образом

кислородом) ковку или осадку ниобия и его сплавов рекомендуется проводить на прессах, снабженных рабочей камерой с нейтральной атмосферой. Для защиты металла от окисления часто используют стальные оболочки, в которые заваривают слиток или заготовку перед нагревом и деформацией. После деформации оболочку удаляют травлением или механической обработкой.

Листы и полосы из ниобия электронно-лучевой плавки получают холодной прокаткой отожженной ковальной заготовки. Такой ниобий можно прокатывать с толщины 10 – 15 мм на толщину 0,5 – 1 мм без промежуточных рекристаллизационных отжига. Листы из ниобия и его сплавов электродуговой плавки получают путем горячей прокатки прессованных или кованных заготовок с последующей раскаткой горячекатаных полос на листы в холодном состоянии или при небольшом нагреве. Перед горячей прокаткой заготовку обычно подвергают вакуумному отжигу при 1350 – 1450°C, 3 – 4 ч.

Как и при прессовании слитков, для предотвращения окисления и газонасыщения заготовки перед горячей прокаткой заваривают в эвакуированные стальные оболочки (кассеты). Горячую прокатку ниобия и его сплавов проводят при 1200 – 1300°C на полосы толщиной 4 – 10 мм, после чего оболочку удаляют и полосы подвергают травлению. Перед холодной прокаткой полосы подвергают рекристаллизационному отжигу при 1200 – 1300°C, 1 – 2 ч.

Листы толщиной 0,8 – 1 мм получают холодной прокаткой или с небольшим подогревом (до 200°C).

Один из наиболее распространенных полуфабрикатов из ниобиевых сплавов – прутки, получаемые прессованием, ковкой или прокаткой. Прутки из малолегированных ниобиевых сплавов прокатывают непосредственно из слитка, средне- и высоколегированные сплавы необходимо сначала подвергнуть первичной деформации прессованием, а затем уже после рекристаллизационного отжига прокатывать или ковать на прутки меньшего диаметра.

Трубы из ниобия и его сплавов обычно изготавливают прокаткой прессованной заготовки на трубопрокатных или роликовых станах. Тонкостенные трубы малых сечений получают волочением катаных труб. Проволоку из ниобия и его сплавов (конструкционных и сверхпроводящих) получают из прессованной или ковальной заготовки, которую подвергают дальнейшей прокатке или ковке на ротационно-ковочных машинах и холодному волочению с промежуточными рекристаллизационными отжигами. В качестве смазки при волочении применяют коллоидно-графитовую смесь.

Полуфабрикаты из сверхпроводящих материалов на основе хрупких промежуточных фаз получают разнообразными косвенными методами – напылением или осаждением на соответствующую подложку (ленту, проволоку и пр.) легкоплавкого компонента, входящего

в состав сверхпроводящей промежуточной фазы, деформированием промежуточной фазы в пластичной матрице и др. в сочетании с последующим диффузионным отжигом [65, 66].

Основной вид термической обработки ниобия и большинства его сплавов – отжиг, который обычно проводят в вакууме (остаточное давление газов не более 10^{-2} – 10^{-3} Па) и реже – в атмосфере инертных газов. Температуру и продолжительность отжига выбирают в зависимости от его назначения и сечения заготовки. Отжиг слитков, ниобиевых сплавов перед горячей деформацией осуществляют при 1800 – 2000°C. Основная цель такого отжига – снизить сопротивление деформированию литого металла и повысить его пластичность. Промежуточные отжиги между операциями горячей и холодной деформации проводят, как отмечалось выше, при 1550 – 1350°C, 1 – 2 ч. Отжиг ниобия и его сплавов после холодной деформации для уменьшения напряжений обычно проводят при 1000 – 1100°C, 1 – 2 ч.

Отдельные ниобиевые сплавы (типа Nb10B5MЦУ) способны воспринимать упрочняющую термическую обработку, состоящую из закалки и последующего старения. Закалку таких сплавов от высоких температур проводят в вакууме при небольших скоростях охлаждения, выключая нагрев и обдувая закаливаемый полуфабрикат или изделие струей инертного газа. При этом фиксируется пересыщенный твердый раствор, способный существенно упрочниться при последующем старении. Основные фазы-упрочнители в термически упрочняемых ниобиевых сплавах – карбиды и нитриды металлов IVA группы (главным образом циркония).

7. Защита ниобия и его сплавов от окисления

Рабочие температуры современных конструкционных ниобиевых сплавов составляют от 700 – 800 до 1200 – 1300°C и выше, и для их успешной работы на воздухе и в других окислительных средах требуется надежная защита от окисления. Скорость окисления нелегированного ниобия на воздухе при 1100°C составляет 300 – 350 г/(м² · ч), а конструкционных ниобиевых сплавов 40 – 120 г/(м² · ч), что явно неприемлемо.

В настоящее время проблема защиты ниобия и его сплавов от окисления при повышенных температурах решается в двух направлениях: а) путем рационального легирования сплавов такими легирующими элементами, которые на поверхности детали или изделия образуют с ниобием (или без него) защитную оксидную пленку, предохраняющую сплав от сильного окисления, и б) нанесением специальных защитных покрытий [69].

Как отмечалось (см. п. 4), первое направление успешно реализуется при температурах не выше 700 – 800°C. В качестве примера сошлемся на отечественный жаростойкий (но, к сожалению, нежаропрочный даже при этих умеренных температурах) сплав ВН-7 (см. табл. 43). Создание же жаростойких ниобиевых сплавов, предназначенных для работы в конструкциях при более высоких температурах в окислительных средах без защитных покрытий, весьма проблематично, хотя поисковые работы в этом направлении не прекращаются [74].

При температурах выше 800°C более перспективно второе направление –

защита ниобия и его сплавов от окисления с помощью различных покрытий. На сегодня исследованы защитные свойства многих покрытий для ниобия и его сплавов, а также разработана технология их нанесения применительно к каждой конкретной области техники [72]. Так, например, для защиты камер жидкостных реактивных двигателей малой тяги использовали преимущественно методы диффузионного насыщения, для защиты стенок тепловыделяющих элементов — методы плазменного и детонационного напыления, для защиты упругих элементов (мембран), работающих в воздушной атмосфере при 750°C, — методы погружения в расплавы металлов и пр. [61].

Наиболее широкое распространение в практике защиты ниобия и его сплавов от окисления получили диффузионные покрытия на основе твердых растворов дисилицидов тугоплавких металлов. Одним из компонентов таких покрытий является дисилицид молибдена $MoSi_2$, обладающий исключительно высоким сопротивлением окислению. Для образования этого соединения необходимо обогащение поверхностных слоев изделия молибденом. Наилучшим способом такого обогащения оказался метод погружения изделий из ниобия и его сплавов в жидкую MoO_3 при 800°C с последующим ее восстановлением водородом при этой же температуре [70]. После восстановления MoO_3 защищаемые изделия подвергают диффузионному вакуумному отжигу при 1200°C, 12 ч и силицированию при 1150°C, 10 ч.

Хорошими защитными свойствами на ниобии и его сплавах обладают покрытия, содержащие силициды хрома и титана. Эти покрытия получают примерно по такой же схеме, что и покрытие с $MoSi_2$: сначала поверхность защищаемого изделия насыщают хромом и титаном, затем — кремнием и после этого проводят диффузионный отжиг с целью образования силицидов [71].

Изделия из ниобия и его сплавов, предназначенные для кратковременной работы при высоких температурах, часто подвергают алитированию с целью образования в поверхностных слоях покрытия сравнительно жаростойких алюминидов ниобия. Алюминидные покрытия получают методом погружения изделий в расплав алюминия или его сплавов (например, Sn — 25 % Al) с последующим диффузионным отжигом [72]. Недостаток алюминидных покрытий на ниобии и его сплавах заключается в том, что они плохо работают в условиях резких теплосмен из-за большой разницы в коэффициентах теплового расширения подложки и алюминида ниобия $NbAl_3$.

Наряду с диффузионными покрытиями широкое применение находят также покрытия, наносимые методами плазменного, газоплазменного и детонационного напыления [73]. Этими методами наносят силицидные, оксидные и другие покрытия, а также многослойные покрытия, состоящие из нескольких слоев жаростойких соединений и эмалей [58].

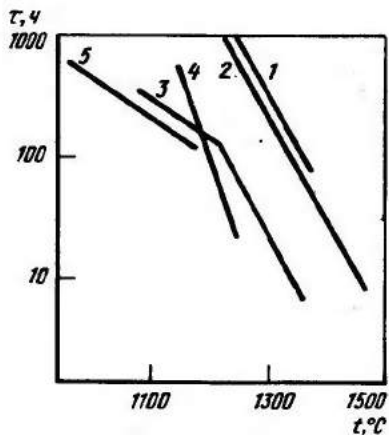


Рис. 113. Влияние температуры на сроки службы защитных покрытий на ниобии и его сплавах (по совокупности литературных данных): 1 — Al_2O_3 + стекло; 2 — двухслойное силицидное покрытие; 3 — Ti — Cr; 4 — Ni — Cr; 5 — хромовое

В последние годы получил распространение метод нанесения защитных покрытий наплавлением [69]. Этот метод заключается в кратковременном нагреве защищаемого изделия или детали при высокой температуре. Предварительно на поверхность изделия или детали в виде тонкого слоя наносят смесь порошкообразных веществ из водной суспензии или с помощью краскораспылителя. Температуру кратковременного нагрева выбирают несколько выше температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента в порошковой смеси или температуры плавления эвтектики, образующейся между входящими в смесь компонентами. Продолжительность нагрева при высокой температуре зависит от массы защищаемого изделия, состава покрытия, дисперсности порошков и для изделий массой 0,3 — 0,4 кг не превышает 1,5 — 2 мин. Такой кратковременный нагрев не приводит к росту зерна и снижению показателей пластичности и вязкости защищаемого материала. При оптимальном соотношении между исходными компонентами в порошкообразной смеси после наплавления на поверхности изделия образуется плотный газонепроницаемый слой, обладающий прочным сцеплением с защищаемой подложкой.

Представление о сроках службы различных защитных покрытий на ниобии и его сплавах в воздушной атмосфере при разных температурах дает рис. 113. При температурах не выше 1000 — 1100°C эффективную защиту от окисления обеспечивают металлические покрытия, наносимые методами плакирования или гальванического осаждения с последующим диффузионным отжигом, а при более высоких температурах более перспективны силицидные, алюминидные и смешанные (многослойные) покрытия.

Выбор покрытий для защиты изделий и деталей из ниобия и его сплавов от окисления осуществляют с учетом рабочих температур, свойств покрытия, технологии его нанесения и влияния последней на механические свойства защищаемого материала, а также конструктивных и эксплуатационных особенностей деталей и узлов [58]. Для защиты тонкостенных (пистовых) крупногабаритных конструкций целесообразно использовать наиболее жаростойкие покрытия на основе $MoSi_2$, наносимые методами плазменного или другого напыления. Эти покрытия способны обеспечить защиту ниобия и его сплавов при температурах до 1400 — 1500°C. Для увеличения надежности силицидных напыленных покрытий и повышения их рабочих температур (на 200 — 400°C) на них наносят слой из тугоплавких оксидов (ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 и др.) или эмалей. Для защиты изделий типа лопаток газовой турбины, радиоантенн, крепежных и других деталей, изготавливаемых из поковок, штамповок и прутков, наиболее целесообразно применять покрытия, наносимые диффузионным методом или наплавлением (покрытия из силицидов хрома и титана, хромовые покрытия и др.).

Важно подчеркнуть, что покрытия, наносимые методом наплавления (например, боросилицидные покрытия), можно также использовать для защиты ниобия и его сплавов при нагреве под горячую деформацию и в процессе самой обработки давлением, в частности при ковке и объемной штамповке [61].

Глава 6

СПЛАВЫ ТАНТАЛА

По сравнению с ниобиевыми сплавами (см. гл. 5, п. 5) сплавы на основе тантала менее многочисленны, что связано с большей дефицитностью и меньшей доступностью тантала как растворителя. Физические и химические свойства тантала подробно рассмотрены в гл. 1 (п. 2 и 3).

1. Тантал как основа сплавов

Среди тугоплавких металлов IVA, VA и VIA групп (кроме вольфрама) тантал имеет самую высокую температуру плавления (3014°C), отличается исключительной пластичностью и вязкостью в литом и отожженном (рекристаллизованном) состоянии, поэтому его можно деформировать при комнатной температуре с большими обжатиями (до 90 – 95 %), не подвергая промежуточным рекристаллизационным отжигам. Очень чистый тантал (99,99 %) сохраняет высокие пластичность и вязкость при температурах, близких к абсолютному нулю [1 – 5].

Механические свойства тантала, как и ниобия (см. гл. 5, п. 1 и 2), зависят от чистоты и металлургической предыстории, т.е. режимов деформации и последующей термической обработки. Заметное влияние на механические свойства оказывают также условия проведения механических испытаний, в частности среда (вакуум или инертные газы).

Как и ниобий, нелегированный тантал имеет сравнительно невысокие характеристики прочности при комнатной температуре. Спеченный тантал в отожженном (после холодной деформации) состоянии имеет следующие механические свойства при испытаниях на растяжение: $\sigma_{\text{в}} = 470$ МПа, $\sigma_{0,2} = 400$ МПа и $\delta = 25$ %. Более чистый по примесям отожженный тантал электродуговой плавки менее прочен ($\sigma_{\text{в}} = 310$ МПа и $\sigma_{0,2} = 220$ МПа) и также пластичен ($\delta = 25$ %). Наиболее чистый тантал электронно-лучевой плавки после деформации и рекристаллизационного отжига имеет $\sigma_{\text{в}} = 210$ МПа, $\sigma_{0,2} = 185$ МПа и $\delta = 36$ % [5]. Как и ниобий, нелегированный тантал нечувствителен к надрезу.

С повышением температуры испытания тантал разупрочняется. Так, при 1200°C (испытания в вакууме) рекристаллизованный тантал электродуговой плавки имеет $\sigma_{\text{в}} = 100$ МПа, $\sigma_{0,2} = 55$ МПа и $\delta = 47,5$ % [3].

Модуль упругости тантала при комнатной температуре составляет $E = 185 \div 189$ ГПа, что заметно превышает модуль упругости ниобия (см. гл. 5, п. 1), модуль сдвига $G = 70$ ГПа, коэффициент Пуассона 0,35 [5]. Модуль упругости тантала, как и ниобия, уменьшается линейно по мере повышения температуры вплоть до 900°C [3].

Большой запас низкотемпературной пластичности у тантала позволяет вводить в него значительные количества легирующих элементов с целью повышения прочности и жаропрочности, а также коррозионной стойкости (см. п. 4). По данным авторов работы [44], сплавы тантала, содержащие, % (ат.): V до 28, Nb 50, Mo 50, W 4 или Ti 10, имеют температуру перехода из пластичного в хрупкое состояние ниже -253°C (т.е. ниже точки кипения водорода).

Чистый тантал медленно нагартовывается при пластической деформации ниже температуры начала рекристаллизации, которая в зависимости от его чистоты и степени предшествующей холодной деформации составляет $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$.

Среди всех недргоценных металлов тантал отличается самой высокой коррозионной стойкостью, приближающейся к стойкости платины. Тантал стоек в растворах соляной, серной, азотной, фосфорной и большинства органических кислот разной концентрации при температурах до $100 - 150^{\circ}\text{C}$ [5]. Тантал растворяется в плавиковой кислоте, смеси плавиковой и азотной кислот и растворах и расплавах щелочей. Особенность тантала заключается в том, что он не склонен к точечной (язвенной) коррозии, что позволяет использовать его в агрессивных средах в виде тонких сечений [45].

Следует также отметить высокую стойкость тантала в расплавах многих легкоплавких металлов, с которыми он не взаимодействует в широком интервале температур. Так, тантал не взаимодействует: с литием, калием, натрием и свинцом до 1000°C , магнием – 1050° , висмутом – 900° , ртутью – 600° , цинком – 500° , галлием – 450°C , а с кадмием и медью – при любых температурах [43].

К недостаткам тантала следует отнести его высокую плотность ($16,6$ г/см³) по сравнению с ниобием, молибденом и другими менее плотными тугоплавкими металлами, что существенно снижает удельную прочность и жаропрочность конструктивных танталовых сплавов. Кроме того, тантал имеет низкое сопротивление окислению на воздухе и в других окислительных средах при температурах выше $500 - 600^{\circ}\text{C}$.

Как и ниобий, тантал хорошо сваривается различными видами сварки. Сварка плавлением (аргоно-дуговая, электронно-лучевая и др.) в условиях защиты металла от взаимодействия с окружающей средой позволяет получать пластичные сварные швы, допускающие загиб на 180° .

При нагреве тантал поглощает различные простые и сложные газы (водород, азот, кислород, оксид и диоксид углерода, углеводороды и др.), что приводит сначала к образованию твердых растворов внедрения, а при достижении предельной растворимости – различных вторых фаз. Растворение в тантале газовых примесей и углерода и образование вторых фаз ведет к повышению прочности, твердости и снижению пластичности и вязкости. Тем не менее, тантал менее чувствителен к загрязнению примесями внедрения по сравнению с ниобием, однако термическую обработку и горячее деформирование нелегированного тантала необходимо проводить только в вакууме или в крайнем случае в инертных средах (аргон, гелий), поскольку тантал при нагреве активно поглощает примеси и из этих газов.

2. Примеси в тантале

Наиболее вредные примеси в тантале – примеси, образующие твердые растворы внедрения, прежде всего азот, водород, кислород и углерод. Типичное содержание примесей внедрения в тантале электронно-лучевой и электродуговой плавки составляет, %: Н ~ 0,0001, N 0,001 – 0,006, O 0,002 – 0,03 и С 0,003 – 0,02 [3, 6]; это меньше значений предельной растворимости этих примесей в тантале в твердом состоянии при температурах, близких к комнатной. При повышенных температурах растворимость различных примесей в тантале в твердом состоянии того же порядка, что и в ниобии, поэтому тантал с названным содержанием примесей можно рассматривать как ненасыщенный твердый раствор элементов внедрения [6].

Как и в ниобии, единственной второй фазой в тантале промышленной чистоты, которая обнаруживается по границам зерен, является, по-видимому, карбид тантала Ta_2C . Увеличение содержания примесей внедрения (особенно кислорода) в тантале ведет к его упрочнению, снижению пластичности и вязкости и повышению температуры перехода из пластичного в хрупкое состояние до комнатной и выше. Как и в ниобии, наиболее вредной примесью в тантале считают водород, а наименее вредной – углерод [6].

Диаграммы состояния двойных систем тантала с элементами, растворяющимися в нем по способу внедрения, приведены в гл. 1.

Растворимость водорода в тантале в твердом состоянии уменьшается с понижением давления и повышением температуры и при $1200^{\circ}C$ и атмосферном давлении составляет ~ 0,01 % (по массе) [6, 7]. Растворимость водорода в тантале резко уменьшается и при понижении температуры ниже комнатной [9]. При низких температурах водород с танталом образует несколько гидридных фаз переменного состава. Ближайшая к танталу – фаза TaH_x (x изменяется от 0,6 до 0,9), имеющая о.ц.к.- (или ромбическую) решетку с периодами $a = 0,467 \div 0,479$; $b = 0,467 \div 0,478$ и $c = 0,339 \div 0,344$ нм [8]. При растворении водорода тантал охрупчивается, однако при нагреве в вакууме при температурах $> 800^{\circ}C$ водород легко удаляется из тантала, и его пластичность восстанавливается.

С азотом тантал образует несколько нитридных фаз. При температурах $> 790^{\circ}C$ в равновесии с твердым раствором азота в тантале находится нитрид тантала $\beta(Ta_2N)$, при более низких температурах – субнитрид тантала Ta_9N_2 . Нитрид тантала $\beta(Ta_2N)$ имеет гексагональную решетку с периодами $a = 0,3044$, $c = 0,4914$ нм [10]. С повышением температуры растворимость азота в тантале увеличивается и при $2000^{\circ}C$ она близка к 1 % (по массе) [~ 10 % (ат.)] [11].

Как и азот, кислород в значительных количествах растворяется

в тантале в твердом состоянии. При $1100^{\circ}C$ растворимость кислорода в тантале составляет 3 % (ат.) и увеличивается до 5,7 % (ат.) при $1880^{\circ}C$ [12]. При температурах $< 1530^{\circ}C$ в равновесии с твердым раствором кислорода в тантале находится оксид тантала $\alpha - Ta_2O_5$, имеющий тетрагональную ($a = 0,381$ и $c = 3,567$ нм) [13] или ромбическую решетку ($a = 0,7938$, $b = 0,8905$, $c = 1,1224$ нм) [14].

В системе $Ta - C$ ближайшей к танталу промежуточной фазой является инконгруэнтно плавящийся карбид Ta_2C , участвующий при $2825^{\circ}C$ в неинвариантном эвтектическом равновесии $J \rightleftharpoons (Ta) + Ta_2C$, где (Ta) – граничный раствор углерода в тантале [15]. Углерод в значительных количествах растворяется в тантале в твердом состоянии. При $1800^{\circ}C$ растворимость углерода в тантале составляет 0,1 % (по массе) и увеличивается до 0,45 % (по массе) при $2700^{\circ}C$ [16]. Карбид Ta_2C имеет гексагональную решетку с периодами $a = 0,31012 \div 0,31013$ и $c = 0,49372 \div 0,49367$ нм [17].

Наряду с примесями внедрения, оказывающими отрицательное влияние на механические свойства тантала и его сплавов, в тантале всегда присутствуют примеси, образующие твердые растворы замещения (ниобий, титан, железо, кремний, вольфрам, молибден-и др.). Содержание этих примесей в тантале незначительно, все они находятся в твердом растворе и не оказывают существенного влияния на свойства тантала.

3. Диаграммы состояния систем с танталом

Основные легирующие элементы в танталовых сплавах – это соседи тантала по Периодической системе элементов Д.И.Менделеева, т.е. переходные тугоплавкие металлы IVA – VIA групп (гафний, ванадий, ниобий и вольфрам). Сплавы на базе тантала имеют сложный химический состав и обычно содержат 1 – 2 легирующих элемента (см. п. 5), поэтому рассмотрим наиболее важные диаграммы состояния двойных и тройных систем тантала.

Двойные системы

$Ta - Hf$. Тантал с $\beta-Hf$ при высоких температурах образует непрерывные ряды жидких и твердых β -растворов с о.ц.к.-решеткой [18]. На кривых ликвидуса и солидуса в системе $Ta - Hf$ (рис. 114) имеется точка минимума с координатами: $2110^{\circ}C$ и 20 % (по массе) Ta . При более низких температурах непрерывная растворимость тантала и $\beta-Hf$ нарушается из-за расслоения твердого β -раствора ($\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$) и неинвариантного монотектоидного равновесия $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 + \alpha$ при $1083^{\circ}C$, где β_1 и β_2 – граничные растворы на основе $\beta-Hf$ и тантала, а α – граничный раствор на основе $\alpha-Hf$ с г.п.у.-решеткой. Рас-

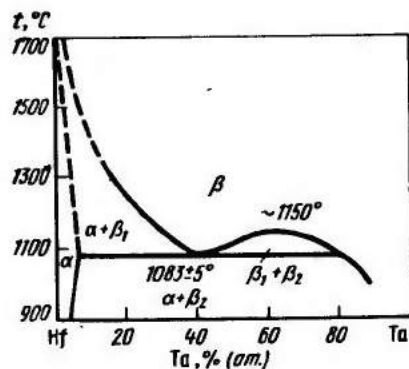


Рис. 114. Низкотемпературная часть диаграммы состояния системы Ta – Hf [19]

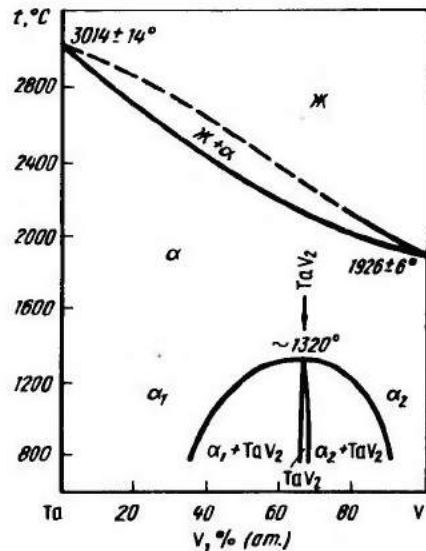


Рис. 115. Диаграмма состояния системы Ta – V [20]

творимость тантала в α -Hf при 1050°C составляет $\sim 5\%$ (по массе), растворимость гафния в тантале уменьшается от 40% (по массе) при 1050°C до 20% (по массе) при 750°C [18].

Ta – V и Ta – Nb. Со своими аналогами – ванадием и ниобием –

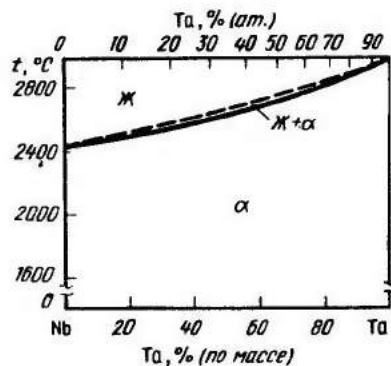


Рис. 116. Диаграмма состояния системы Ta – Nb [23]

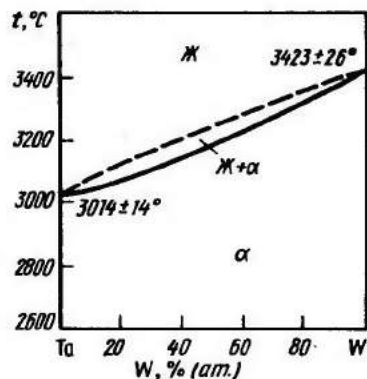


Рис. 117. Диаграмма состояния системы Ta – W [20]

тантал при высоких температурах образует непрерывные ряды жидких и твердых растворов.

На кривых ликвидуса и солидуса, в системе Ta – V (рис. 115) нет точки минимума [с координатами 1820°C и $\sim 30\%$ (по массе) Ta], о которой сообщено в работе [21]. Непрерывный ряд твердых α -растворов существует до $\sim 1320^\circ\text{C}$. При более низких температурах из α -раствора образуется промежуточная β -фаза стехиометрического состава TaV_2 . Фаза β относится к группе фаз Лавеса и имеет или гексагональную ($a = 0,5062$ и $c = 1,1703$ нм) [21] или кубическую решетку ($a = 0,7162$ нм) [22].

В системе Ta – Nb (рис. 116) непрерывный ряд твердых α -растворов сохраняется от температуры солидуса до комнатной. Интервал кристаллизации большинства сплавов составляет $< 10^\circ\text{C}$ [22, с. 238].

Ta – W. Тантал с вольфрамом образуют непрерывные ряды жидких и твердых α -растворов [24]. Диаграмма состояния этой системы представлена на рис. 117. На кривых ликвидуса и солидуса каких-либо точек экстремума не обнаружено. Непрерывные твердые растворы между танталом и вольфрамом сохраняются вплоть до комнатной температуры.

Тройные системы

Ta – V – Nb. При высоких температурах в этой системе существует непрерывный ряд тройных твердых α -растворов и только при температурах $< 1320^\circ\text{C}$ из-за образования в системе Ta – V промежуточной фазы $\beta(\text{TaV}_2)$ непрерывная растворимость нарушается (рис. 118). Политермический разрез Nb – $\beta(\text{TaV}_2)$ в этой системе можно отнести к числу частично квазибинарных (рис. 119). Максимальные значения температуры солидуса в системе Ta – V – Nb имеют сплавы, богатые танталом [27].

Ta – Hf – W. Фазовые равновесия в этой системе до настоящего времени не изучены, однако можно полагать, что по своему строению диаграмма состояния этой системы не будет отличаться от диаграмм состояния систем Nb – Mo – Zr и Nb – W – Zr (рис. 101 и 102). Политермический разрез Ta – W_2Hf в системе Ta – Hf – W должен быть частично квазибинарным из-за инконгруэнтного характера плавления промежуточной фазы W_2Hf . Максимальные значения температуры солидуса в системе Ta – Hf – W должны иметь сплавы, богатые вольфрамом и танталом.

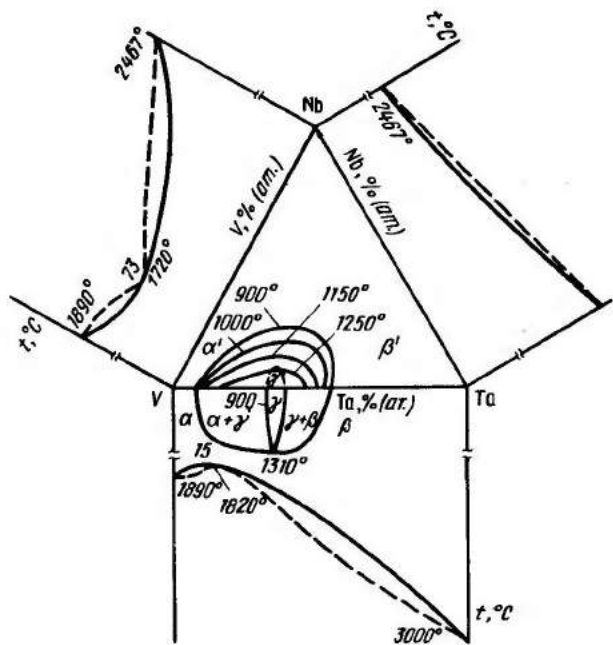


Рис. 118. Изотермические разрезы системы Ta - V - Nb при 1250, 1150, 1000 и 900°C [25, 26]

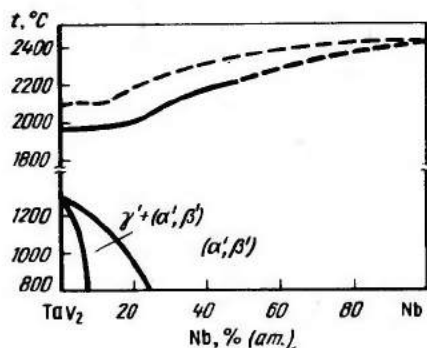


Рис. 119. Политермический разрез Nb - TaV₂ системы Ta - V - Nb [25, 26]

4. Влияние легирующих элементов на свойства тантала

В соответствии с основными направлениями использования тантала и его сплавов (см. п. 5) главное внимание при легировании тантала уделяют вопросам повышения его прочности, сохранения высокой коррозионной стойкости в различных агрессивных средах и обес-

печения достаточной технологичности сплавов прежде всего при обработке давлением.

Особенность тантала как основы конструкционных жаропрочных сплавов заключается в том, что практически все легирующие элементы, которые можно использовать для упрочнения при высоких температурах, за исключением вольфрама, снижают его температуру плавления и многие — существенно (рис. 120). Из сравнительно доступных легирующих элементов для упрочнения тантала при 1300 — 1600°C можно использовать прежде всего ниобий, молибден и вольфрам.

Аналогичный вывод можно сделать из сравнения влияния различных легирующих элементов на прочностные свойства тантала при высоких температурах. При 1200°C кратковременную прочность тантала повышают только добавки рения, вольфрама, молибдена, гафния [до 10 % (по массе)] и ванадия [до 5 % (по массе)]. Такие же легирующие элементы, как титан, цирконий и ниобий в количествах до 5 % (по массе) практически не упрочняют, а при более вы-

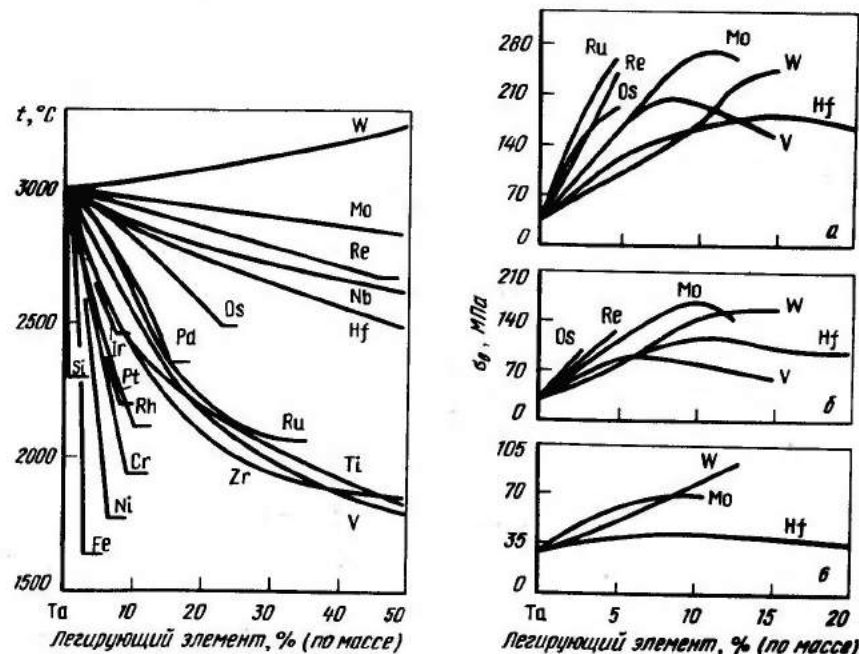


Рис. 120. Влияние легирующих элементов на температуру плавления тантала [28]

Рис. 121. Влияние легирующих элементов на временное сопротивление σ_B тантала при 1480 (а), 1650 (б) и 1925°C (в) в отожженном состоянии [29]

соком содержании — разупрочняют тантал. При 1480 — 1650°C (рис. 121, а, б) прочность тантала повышают те же легирующие элементы, причем с повышением температуры испытания максимумы на кривых временного сопротивления в зависимости от состава закономерно смещаются в сторону тантала. При 1925°C эффективными упрочнителями тантала оказываются только молибден (в меньшей степени) и вольфрам (рис. 121, в).

Экспериментальные данные по механическим свойствам двойных сплавов-растворов на основе тантала позволяют утверждать, что чем выше температура плавления легирующего элемента, вводимого в тантал, тем выше температура солидуса получаемого сплава и тем большее упрочняющее действие оказывает легирующий элемент [28]. Аналогичная связь между температурами плавления легирующих элементов и их влиянием на жаропрочность металла-основы была отмечена для твердых растворов на базе ниобия (см. гл. 5, п. 4).

Совместное введение в тантал нескольких легирующих элемен-

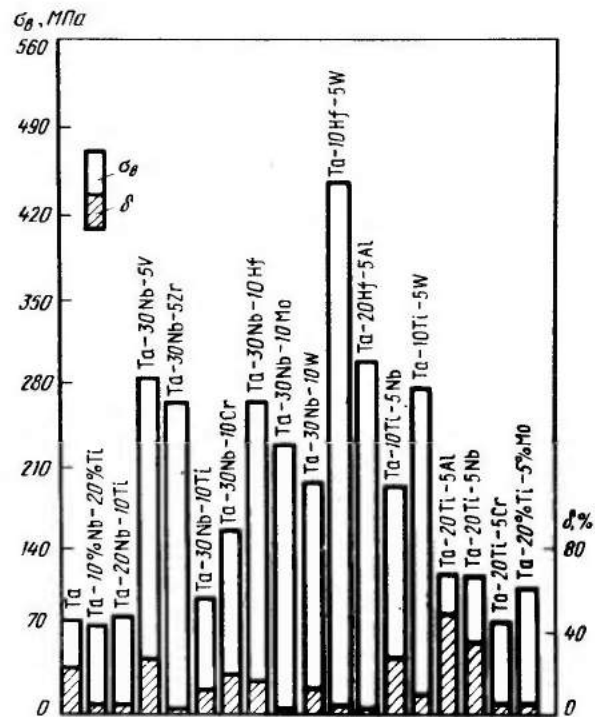


Рис. 122. Механические свойства некоторых танталовых сплавов в рекристаллизованном состоянии при 1200°C [3, с. 195]

тов также позволяет повысить его прочность за счет усложнения состава твердого раствора. Так, при 1200°C (рис. 122) сравнительно высокую прочность имеют тройные танталовые сплавы, легированные гафнием и вольфрамом, ниобием и ванадием, титаном и вольфрамом и другими парами элементов.

Положительно влияющие на прочностные свойства тантала легирующие элементы замедляют в сплавах диффузионные процессы разупрочнения, повышают температуру начала рекристаллизации тантала (рис. 123). Особенно сильное влияние на температуру начала рекристаллизации тантала оказывают добавки металлов VIA группы и рения из VIIA группы, несколько меньшее влияние — добавки металлов IVA группы и ванадия из VA группы [30, 44]. К элементам, повышающим температуру начала рекристаллизации тантала, относятся также благородные тугоплавкие металлы из VIII группы (рутений, осмий и др.).

Пока не выяснено, почему небольшие добавки никеля и кобальта [около 1 % (по массе)] сильнее других легирующих элементов повышают температуру начала рекристаллизации тантала (от 1200 до 1550 — 1600°C), хотя эти же легирующие элементы снижают температуру начала рекристаллизации ниобия и ванадия [31].

Соблюдая соответствующие меры защиты от загрязнения примесями внедрения, в тантал можно вводить значительные количества легирующих элементов без существенного снижения технологиче-

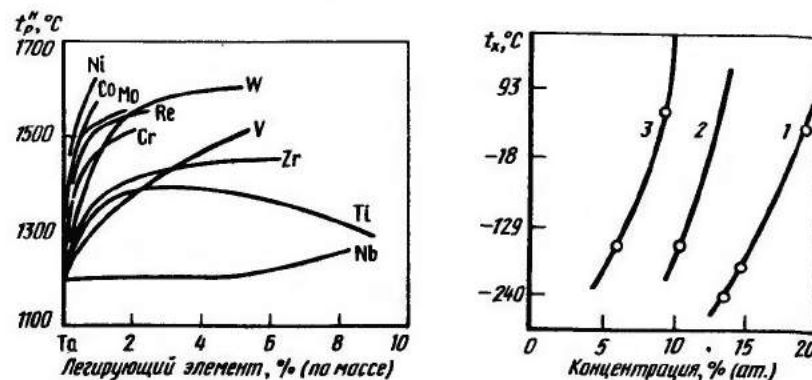


Рис. 123. Влияние легирующих элементов на температуру начала рекристаллизации тантала [30]

Рис. 124. Зависимость температуры перехода танталовых сплавов из пластичного в хрупкое состояние от суммарного содержания легирующих элементов и примесей внедрения [32]: 1 — < 0,01 % (по массе) C + N; 2 — 0,025 % (по массе) C; 3 — 0,03 % (по массе) N

ских свойств сплавов. Исследование деформируемости двойных танталовых сплавов, выплавленных в вакуумной электродуговой печи, при горячей прокатке в интервале температур 980 – 1600°C на лист толщиной 1 мм и пластичности при изгибе сварных соединений этих сплавов показало [29], что в тантал можно вводить, % (по массе): Ti более 80, Nb 50, Zr 40, до Hf 20 – 30, V или W 15 – 20, Mo 7,5 – 10, Ru 2,5 – 5, Os, Re и других легирующих элементов более 5.

Тантал сохраняет высокую пластичность при –196°C (температура кипения азота) в случае легирования тугоплавкими металлами IVA и VA групп и при введении ограниченных количеств тугоплавких металлов VIA группы.

Обрабатываемость давлением, т.е. возможность получения различных деформированных полуфабрикатов, служит основным ограничением уровня легирования танталовых сплавов. Качественным критерием такой обрабатываемости может быть известный температурный порог хрупкости (или температура перехода из пластичного в хрупкое состояние). На рис. 124 представлены зависимости температуры перехода различных танталовых сплавов в литом состоянии от суммарного содержания легирующих элементов, образующих с танталом твердые растворы замещения, и примесей внедрения – углерода и азота. Чем больше суммарное содержание легирующих элементов, образующих твердые растворы замещения, тем

выше (при заданном содержании примесей внедрения) температура перехода танталовых сплавов из пластичного в хрупкое состояние, тем менее технологичны сплавы при обработке давлением. Аналогично, чем выше содержание примесей внедрения в тантале, тем меньше допустимое суммарное содержание элементов замещения, обеспечивающее достаточную деформируемость сплавов.

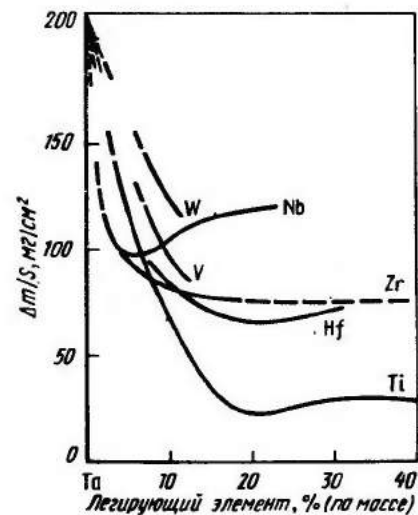


Рис. 125. Влияние легирующих элементов на прирост массы тантала $\Delta m/S$ в процессе окисления на воздухе при 1200°C за 3 ч [4, 33]

К сожалению, тантал, как и ниобий, не жаростоек на воздухе и в других окислительных средах при повышенных температурах. Сопротивление окислению тантала в наибольшей степени повышают добавки металлов IVA группы (титан, цирконий, гафний) и в мень-

шей степени — других тугоплавких металлов (рис. 125). Как и в случае ниобия, наблюдаемого снижения скорости окисления тантала при легировании недостаточно для того, чтобы танталовые сплавы можно было использовать при высоких температурах в окислительных средах. Для кратковременной и тем более длительной работы конструкционных танталовых сплавов в таких средах при высоких температурах нужны защитные покрытия (см. п. 7).

Сравнивая возможности легирования тантала с целью создания на его основе жаропрочных конструкционных сплавов с аналогичными возможностями легирования ниобия (см. гл. 5, п. 4), можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, более тугоплавкий тантал как растворитель имеет гораздо меньше легирующих элементов, обладающих значительной растворимостью в твердом состоянии и эффективно повышающих его прочностные свойства при высоких температурах по сравнению с более легкоплавким ниобием. Во-вторых, основными легирующими элементами в жаропрочных танталовых сплавах могут служить вольфрам, молибден, ниобий и в меньшей степени гафний и ванадий. Последние, а также другие сравнительно легкоплавкие легирующие элементы (титан, цирконий и др.) в жаропрочных танталовых сплавах могут присутствовать лишь в небольших количествах, так как они существенно снижают температуру солидуса сплавов. Наконец, в-третьих, возможности получения многокомпонентного твердого раствора на основе тантала, обладающего повышенной температурой солидуса, являются ограниченными и с этой точки зрения резервы жаропрочности танталовых сплавов-растворов представляются небольшими [28].

Выше отмечалось, что тантал обладает уникальной химической стойкостью в различных агрессивных средах, однако его дефицитность и высокая стоимость требуют разработки танталовых сплавов, обладающих близкой к танталу коррозионной стойкостью, с целью его замены. Наилучшими заменителями тантала как коррозионно-стойкого материала считают его сплавы с ниобием [34]. Легирование тантала ниобием, а также некоторыми другими тугоплавкими металлами позволяет уменьшить стоимость танталовых сплавов и сохранить при этом такую же или почти такую же коррозионную стойкость, как у нелегированного тантала [44].

До настоящего времени считали, что практически все легирующие элементы, образующие с танталом твердые растворы значительной протяженности (только в этом случае возможно снижение стоимости тантала), ухудшают его коррозионную стойкость. Только ниобий снижает коррозионную стойкость тантала менее интенсивно, чем другие элементы, поэтому система Ta – Nb является основной для разработки коррозионно-стойких танталовых сплавов.

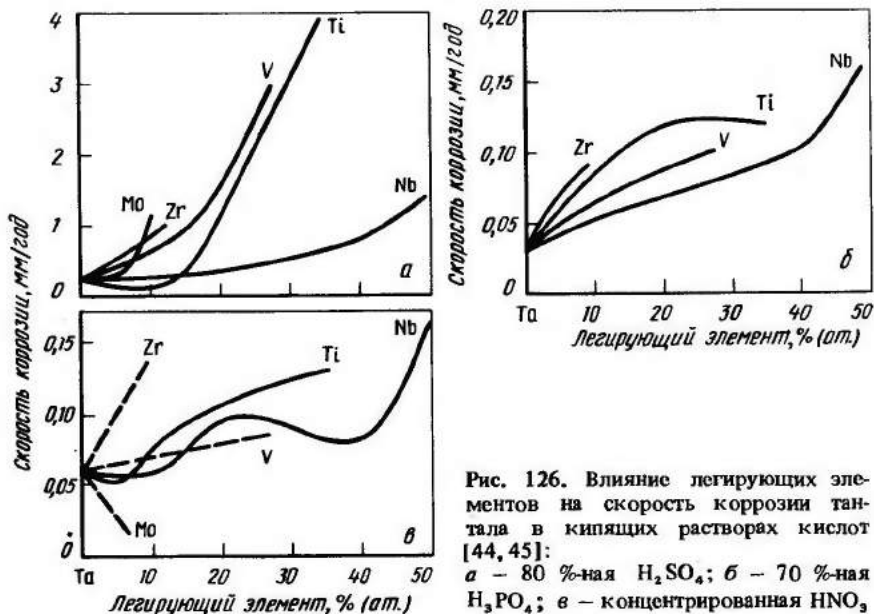
По данным авторов работы [46], коррозионная стойкость сплавов этой системы в 10 %-ном растворе KOH, 3 %-ном растворе HF,

10- и 20 %-ной HCl, 10 %-ной и концентрированной H₂SO₄ при переменном погружении и в кипящих растворах находится на уровне стойкости тантала при содержании ниобия до 50 % (по массе). Существенное ухудшение коррозионной стойкости наблюдается при увеличении концентрации ниобия до 70 % (по массе).

В качестве примера, иллюстрирующего рассматриваемые закономерности, на рис. 126 показано влияние различных легирующих элементов на скорость коррозии тантала в кипящих растворах различных кислот. Любое легирование ухудшает коррозионную стойкость тантала. Менее интенсивно, как отмечено выше, ее снижает только ниобий. Максимальное допустимое содержание легирующих элементов в тантале определяется главным образом концентрацией кислоты.

Экспериментальные данные по коррозионной стойкости танталовых сплавов свидетельствуют о том, что сплавы системы Ta — Nb особенно перспективны для работы в высококонцентрированных кислотах. Для эксплуатации в менее концентрированных кислотах (< 15 %) пригодны нелегированный ниобий и его сплавы с титаном или ванадием [44].

Коррозия тантала в плавиковой кислоте может быть почти полностью предотвращена легированием его молибденом и особенно вольфрамом [4, 35]. Высокой стойкостью в горячих концентриро-



ванных серной и фосфорной кислотах при 200 — 230°C обладают сплавы тантала с ниобием, дополнительно легированные титаном, молибденом, вольфрамом, ванадием, никелем или оловом [36].

Таким образом, тантал может служить основой по меньшей мере двух групп конструкционных сплавов, предназначенных для использования в качестве жаропрочных (при условии защиты от окисления) и коррозионностойких материалов. Кроме того, тантал представляет интерес как основа сплавов, применяемых в конструкциях электровакуумных приборов благодаря его способности к формоизменению, высокой активности при поглощении газов и сохранению прочности при нагреве.

5. Современные танталовые сплавы

Существующие танталовые сплавы можно условно подразделить на три группы: а) жаропрочные; б) коррозионностойкие и в) сплавы для электровакуумных приборов.

Жаропрочные сплавы

Выводы, сделанные более 15 лет тому назад о возможностях легирования тантала с целью создания на его основе жаропрочных сплавов [28], позволяют объяснить, почему число этих сплавов невелико и вряд ли можно надеяться на значительное расширение их номенклатуры. Известные жаропрочные танталовые сплавы (табл. 50) по структуре представляют собой твердые растворы несложного химического состава. Основные легирующие элементы этих сплавов — вольфрам, гафний, ниобий и ванадий. Примеси внедрения, присут-

Т а б л и ца 50. Химический состав и механические свойства жаропрочных танталовых сплавов [4, 28, 37, 38]

Содержание добавок, % (по массе); состояние	t, °C	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %
W 10 %; холоднокатаный лист толщиной 1 мм	20	1340	—	3,5
	980	530	—	—
	1200	490	—	1,2
	1250	470	—	—
	1500	200	—	10
	1700	130	—	—
W 10 %; рекристаллизованный лист толщиной 1 мм	2000	105	—	30
	1200	280 (σ _{1,00} = 140)	240	—
	1370	150	140	—
	1430	140	120	—
	1650	80 (σ _{1,00} = 35)	—	—
	1930	53	50	—
	2200	31	30	—
	2480	15	—	—
2760	5	—	—	

Содержание добавок, % (по массе); состояние	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
W 10%; кованый пруток	20	1023	—	20
	2680	216	—	—
	2780	173	—	—
	2930	134	—	—
W 15%; кованый пруток	2690	283	—	—
	2790	256	—	—
	2930	143	—	—
W 10%, Zr 1%; рекристаллизованное	1090	395	350	11
	1200	334	280	21
	1430	230	180	—
	1540	150	115	—
	1650	126	97	—
W 5%, Hf 10%; рекристаллизованное	24	945	904	17
	980	730	575	13
	1200	420	238	38
	1370	281	—	—
	1430	260	170	—
	1650	120	80	—
	1200	470	290	—
W 8%, Hf 2%; рекристаллизованное	1430	200 ($\sigma_{100} = 70$)	160	—
	1650	140	120	—
	—196	997	976	19
Hf 4%, Nb 4%; рекристаллизованное	24	809	681	17
	1200	478	436	16
	1370	166	149	88
	1480	131	130	90
	24	1080	973	—
Nb 30%, V 7,5%; рекристаллизованное	980	610	287	—
	1200	420	250	—
	1370	281	—	—
	1430	250	150	—
	1650	70	40	—
Mo 4%; Re 4%; холоднореформированное	1200	571	493	8,5
	1370	344	300	17,5

ствующие в этих сплавах в небольших количествах, обычно находятся в твердом растворе и вторых фаз, как правило, не образуют.

Механические свойства жаропрочных танталовых сплавов, как и свойства сплавов на базе других тугоплавких металлов, зависят от их металлургической предистории. Поскольку рабочие температуры этих сплавов (1300 – 1650 $^\circ\text{C}$ и выше) превосходят их температурный порог рекристаллизации (обычно 1260 – 1370 $^\circ\text{C}$), то на практике жаропрочные танталовые сплавы используют, как правило, в рекристаллизованном состоянии.

Достоинства жаропрочных танталовых сплавов – сравнительно высокая кратковременная прочность в широком интервале температур и повышенная технологичность (пластичность) при обработке давлением, что позволяет получать из них различные полуфабрикаты (листы, прутки, трубы и др.). В отли-

чие от жаропрочных сплавов других тугоплавких металлов, танталовые сплавы имеют невысокую длительную прочность при рабочих температурах, что безусловно связано с их несложным химическим и фазовым составом [28].

Основное преимущество жаропрочных танталовых сплавов перед сплавами других тугоплавких металлов – высокая технологичность при обработке давлением и хорошая свариваемость аргоно-дуговой и электронно-лучевой сваркой, позволяющая получать пластичные сварные соединения при комнатной и более низких температурах.

К недостаткам этих сплавов следует отнести невысокое сопротивление окислению и высокую плотность (16,3 – 16,8 г/см 3). Только у сплава Ta – 30 % Nb – 7,5 % V плотность составляет 11,8 г/см 3 , что объясняется высоким содержанием легирующих элементов с плотностью более низкой, чем у тантала.

Исходя из общих закономерностей, присущих жаропрочным сплавам на основе тугоплавких металлов VA и VIA групп [28], дальнейшего повышения жаропрочности танталовых сплавов следует ожидать при переходе от сплавов-растворов к гетерофазным сплавам, содержащим помимо твердого раствора упрочняющие вторые фазы. По аналогии с жаропрочными ниобиевыми сплавами (см. гл. 5, п. 5), упрочняющими фазами в танталовых сплавах могут быть прежде всего карбиды металлов IVA группы (гафния и циркония) и, возможно, их нитриды [39].

Изложенное подтверждают данные, приведенные на рис. 127, на котором показано влияние температуры испытания на временное сопротивление при растяжении наиболее жаропрочных танталовых сплавов-растворов и сплавов, упрочненных дисперсными частицами карбидной фазы. Более прочными оказываются сплавы, содержащие элементы внедрения – углерод и азот – и вторые фазы, образованные этими элементами. Одним из вариантов наиболее жаропрочного танталового сплава Ta – 8 % W – 1 % Re – 1 % Hf – 0,025 % C является сплав Ta – 7 % W – 1 % Re – 1 % Hf – 0,012 % C – 0,012 % N, в котором часть углерода заменена азотом и несколько снижено содержание вольфрама [40].

Представляют интерес также данные работы [41], авторы которой исследовали механические свойства направленно закристаллизованного эвтектического сплава системы Ta – C. Богатая танталом эвтектика $\alpha + \text{Ta}_2\text{C}$ в этой системе (см. рис. 10) состоит из твердого α -раствора углерода в тантале и карбида тантала Ta_2C [около 30 % (объем.)]. В интервале температур 1200 – 1650 $^\circ\text{C}$ эта эвтектика обладает наивысшими значениями временного сопротивления при растяжении, существенно превосходящими свойства жаропрочного танталового сплава-раствора Ta – 10 % W.

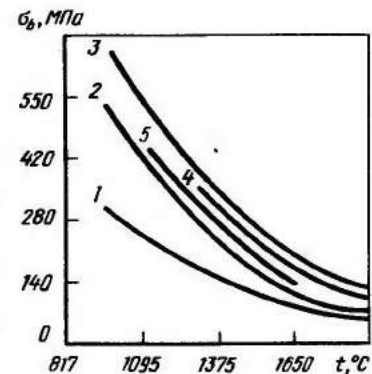


Рис. 127. Влияние температуры испытания на временное сопротивление при растяжении σ_B танталовых сплавов [32]: 1 – Ta – 10 % W; 2 – Ta – 8 % W – 2 % Hf; 3 – Ta – 10 % W – 2,5 % Hf – 0,01 % C; 4 – Ta – 7 % W – 3 % Re; 5 – Ta – 8 % W – 1 % Re – 1 % Hf – 0,025 % C

Коррозионностойкие сплавы

Основной танталовых сплавов, стойких в различных кислотах, является система Ta – Nb [44]. Содержание ниобия в этих сплавах определяется, при прочих равных условиях, прежде всего концентрацией кислоты (табл. 51). Результаты исследований коррозионной стойкости сплавов тантала с ниобием подтверждают, что в агрессивных средах, в которых тантал абсолютно стоек (скорость коррозии < 0,01 мм/год), также стойки и танталовые сплавы, содержащие до ~ 50 % (по массе) Nb. К таким средам можно отнести кипящие растворы серной, азотной, соляной и фосфорной кислот, растворы щелочей, влажный хлор и его соединения и другие среды.

Т а б л и ц а 51. Танталовые сплавы для работы в кипящих кислотах [44]

Концентрация кислоты, %	Состав сплава, % (по массе), для работы в кислоте		
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HCl
80	Ta	Ta	–
70 – 80	Ta	Ta – 30 % Nb	–
60 – 70	Ta – 10 % Nb	Ta – 50 % Nb	–
50 – 60	Ta – 40 % Nb	Ta – 70 % Nb	–
40 – 50	Ta – 60 % Nb	Nb	Ta
30 – 40	Ta – 70 % Nb	Nb	Ta – 70 % Nb
20 – 30	Ta – 80 % Nb	Nb	Nb
10 – 20	Nb	Nb	Nb
0 – 10	Nb	Nb	Nb

Высокой коррозионной стойкостью сплавы тантала с 3 – 65,5 % (по массе) Nb обладают также в хлорной воде, хлорид-хлоратных растворах и в расплаве шестиводного хлорида магния [47], а также в нитробензоле, содержащем 0,005 % влаги или 3 % FeCl₂ [48], и в других средах. Отдельные танталовые сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем нелегированный тантал. Так, сплавы тантала, содержащие < 18 % W, практически не подвержены коррозии в 20 %-ном растворе плавиковой кислоты, хотя в других агрессивных средах [50 %-ный раствор KOH, смесь KOH и K₃Fe(CN)₆ в отношении 1 : 3] эти сплавы не имеют каких-либо преимуществ перед танталом [49].

Сплавы для электровакуумных приборов

В производстве электровакуумных приборов находят применение главным образом сплавы тантала, легированные ниобием, а также торием: TH3 (Ta + 3 % Nb), TH20 (Ta + 20 % Nb), TH50 (Ta + 50 % Nb), TH80 (Ta + 80 % Nb) и TT1 (Ta + 0,55 % Nb + 0,8 % Th) [67, 68]. Эти сплавы обладают высокими технологическими свойствами и служат заменителями дефицитного тантала в конструкциях электровакуумных приборов.

6. Технология производства деформированных полуфабрикатов из тантала и его сплавов

Из тантала и его сплавов в настоящее время изготавливают разнообразные деформированные полуфабрикаты [42]. Исходным материалом для производства этих полуфабрикатов служат заготовки, получаемые методом порошковой металлургии, и слитки электродуговой и (или) электронно-лучевой вакуумных сплавов. В процессе вакуумной электродуговой и в еще большей степени электронно-лучевой плавки происходит рафинирование тантала от примесей. Тантал электронно-лучевой плавки имеет высокую пластичность, из него можно получать тончайшую фольгу, проволоку и другие полуфабрикаты [38].

Поскольку тантал и его сплавы при нагреве на воздухе до температур выше 500°C сильно окисляются и поглощают кислород и азот, то такие технологические операции, как деформацию, термическую обработку, сварку, пайку и др., необходимо проводить в вакууме или в среде нейтральных газов (аргон, гелий).

Наиболее низкую технологическую пластичность сплавы тантала имеют в литом состоянии. После разрушения литой структуры пластичность сплавов резко повышается и их можно деформировать ковкой, прокаткой и другими методами. Обычно танталовые сплавы в литом состоянии при деформации ковкой имеют низкую пластичность, поэтому слитки деформируют прессованием при высоких температурах. Прессованные заготовки служат исходным материалом для получения прокаткой листов и ленты, а также для получения изделий ковкой, штамповкой и другими методами. Нагрев слитков под прессование проводят в печах с нейтральной атмосферой (аргон, гелий) при 1500 – 1600°C. Прессование малолегированных танталовых сплавов ведут в стальных или медных оболочках, играющих роль смазки. Сильнолегированные сплавы прессуют в оболочках из молибдена [38].

Деформацию нелегированного тантала наиболее целесообразно проводить при комнатной температуре. Листы из тантала можно прокатывать непосредственно из слитка электронно-лучевой плавки в холодном состоянии с суммарным обжатием до 30 – 60 %. Для снятия наклепа деформированные заготовки подвергают промежуточным отжигам в вакууме при 1200°C, 2 – 3 ч.

Прокатку прутков из тантала и его сплавов проводят непосредственно из слитков без предварительной деформации прессованием или ковкой. Одно из основных условий получения качественных прутков – чистая и гладкая поверхность слитков. Во избежание разогрева и окисления заготовок по мере увеличения обжатия применяют их промежуточное охлаждение в воде. Обжатия по проходам во

избежание деформации с критическими степенями должны находиться в пределах 15 – 25 % или выше. Соблюдение эти условий обеспечивает получение прутков с однородной мелкозернистой структурой.

Прокатку цельнокатаных труб из тантала проводят на обычных трубопрокатных станах, сварные трубы получают на кромкогибочных прессах с последующей сваркой на трубосварочных машинах методом дуговой сварки в нейтральной атмосфере.

Толстостенные трубы из тантала и его сплавов изготавливают методом прессования. Тонкостенные трубы получают последующей раскаткой толстостенных труб на станах холодной прокатки и роликовых станах или волочением на оправке. Для снятия наклепа от холодной обработки давлением трубные заготовки и готовые трубы подвергают отжигу в вакууме или защитной атмосфере.

Ковку и штамповку слитков нелегированного тантала с большими обжатиями можно проводить при комнатной температуре. Сплавы тантала первоначально деформируют ковкой при 1100 – 1500°C, а затем ковку (а также прокатку) проводят при комнатной температуре с обжатиями до 90 – 95 % без промежуточных отжигов.

Нелегированный тантал хорошо подвергается гибке, отбортовке, выдавливанию и вытяжке при комнатной температуре. Листовую штамповку деталей из тантала проводят при нагреве до температур не выше 260°C. Технология листовой штамповки фасонных деталей из нелегированного тантала аналогична технологии штамповки мягкой стали [38]. Перед штамповкой листы из тантала подвергают рекристаллизационному отжигу, обеспечивающему их максимальную пластичность.

Волочение тантала и его сплавов с целью получения прутков, труб и проволоки обычно проводят при комнатной температуре с использованием смазки. Волочение танталовой проволоки ведут с частыми промежуточными отжигами при малых скоростях деформации и небольшими обжатиями за проход.

Основной вид термической обработки тантала и его сплавов – отжиг [50], который обычно проводят в вакууме (остаточное давление газов не выше 10^{-2} Па) или среде инертного газа. Для снижения твердости и прочности нагартованного тантала отжиг проводят при 1200°C, а танталовых сплавов – при более высоких температурах.

Качество поверхности деформированных полуфабрикатов из тантала и его сплавов улучшают очисткой и травлением. Простую очистку (обезжиривание) проводят с использованием летучих растворителей, химическую очистку – раствором оксида хрома в серной кислоте. Для травления тантала и его сплавов с целью удаления загрязненного поверхностного слоя применяют ванны, состоящие из азот-

ной и плавиковой кислот. После травления заготовки и изделия промывают дистиллированной водой и подсушивают обдувкой теплым воздухом [38].

7. Защита тантала и его сплавов от окисления

В защите от окисления нуждаются главным образом жаропрочные конструкционные танталовые сплавы, предназначенные для работы в окислительных средах при высоких температурах.

Легирование тантала, как и ниобия, не позволяет снизить скорость окисления танталовых сплавов до приемлемых значений, поэтому защиту от окисления этих материалов обеспечивают нанесением на них специальных защитных покрытий [51]. Наибольшее распространение получили алюминидные и силицидные защитные покрытия.

Основу алюминидных покрытий составляет жаростойкий алюминид тантала $TaAl_3$, который по мере нагрева при высоких температурах превращается в низкие алюминиды тантала. Одно из перспективных покрытий для тантала и его жаропрочных сплавов с вольфрамом наносят за два цикла напылением суспензии состава Sn – 50 % Al с последующим диффузионным отжигом при 1040°C. Хорошо также зарекомендовал себя сплав Sn – 25 % Al, наносимый на поверхность защищаемой детали методом погружения в расплав или путем напыления с последующим диффузионным отжигом.

Алюминидные покрытия не оказывают существенного (обычно отрицательного) влияния на механические свойства танталовых сплавов при низких и высоких температурах, прочно сцепляются с подложкой, обладают достаточной пластичностью и свойством самозалечивания при образовании дефектов. Способность залечивать дефекты, образующиеся в покрытии при его эксплуатации, по-видимому, связана с высокой диффузионной подвижностью атомов алюминия в жидкой фазе, которая присутствует в покрытии при высоких температурах.

Покрытие сплавом Sn – 25 % Al обеспечивает надежную защиту жаропрочных танталовых сплавов от окисления при 1200 – 1350°C в течение более 100 ч и нескольких часов при температурах выше 1500°C.

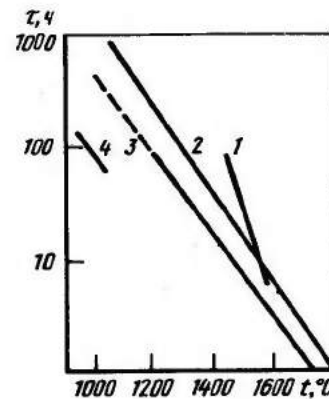


Рис. 128. Влияние температуры испытания на сроки службы защитных покрытий на тантале и его жаропрочных сплавах [52]: 1 – Si – V-покрытие на сплаве Ta – 30 % Nb – 7,5 % V; 2 – Sn – 25 % Al-покрытие на сплаве Ta – 10 % W; 3 – силицидное покрытие на сплаве Ta – 30 % Nb – 7,5 % V; 4 – Si – V-покрытие на сплаве Ta + 10 % W

Сравнительно эффективную защиту тантала и его сплавов от окисления обеспечивают силицидные покрытия, защитные свойства которых связаны с образованием в покрытиях жаростойкого силицида тантала $TaSi_2$, а также стекловидной защитной пленки оксидов, состоящей, по-видимому, из диоксида кремния SiO_2 .

К силицидным покрытиям относятся кремниевые покрытия, а также покрытия кремнием с добавками 5 – 10 % алюминия, ванадия, хрома, бора и других легирующих элементов, наносимые методом термодиффузионного насыщения. Технология нанесения силицидных покрытий обычно включает два этапа. На первом этапе на изделие наносят слой модифицирующей добавки (алюминий, ванадий и др.) при $1000 - 1200^\circ C$ в течение 4 ч, а на втором этапе проводят собственно силицирование при $1200^\circ C$ в течение 12 ч.

Сроки службы силицидных покрытий на танталовых жаропрочных сплавах исчисляются несколькими десятками часов при $1200 - 1300^\circ C$ и несколькими часами при $1370 - 1480^\circ C$ [52]. В качестве примера на рис. 128 показано влияние температуры испытания на сроки службы некоторых алюминидных и силицидных покрытий на тантале и его жаропрочных сплавах. Чем выше температура испытания покрытий, тем, естественно, менее продолжительны сроки их службы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К главе I

1. *Сажин Н.Н.* Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. – М.: ЦНИИ ЭИЦМ, 1967. – 136 с.
2. Свойства элементов: Справ. изд./Под ред. М.Е.Дрица – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
3. *Файрбротер Ф.* Химия ниобия и тантала. Пер. с англ. М.: Химия, 1972. – 227 с.
4. *Зиновьев В.Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
5. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Niob. Achte Aufl. Verlag Chemie, GMBH: Weinheim/Bergstr., 1969. Bd 49. – Teil A. – 356 S.
6. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Tantal. Achte Aufl. Verlag Chemie, GMBH: Weinheim/Bergstr., 1969. – Bd 50. – Teil A. – 574 S.
7. *Miller G.L.* Tantalum and Niobium. – London: Butterworths Scientific Publications, 1959. – 767 p.
8. *Sagel K.*//Metall. – 1958. – V. 12. – P. 353 – 356.
9. *Schofield T.H.*//J. Inst. Metals. – 1956 – 57. – V. 85. – P. 372 – 375.
10. *Stull D.R., Sinke G.C.* Thermodynamic Properties of the Elements. Advances in chemistry Series, 18. – N.Y. – Washington: Mc Graw-Hill, 1956.
11. *Speiser R., Blackburn P., Johnston H.L.*//J. Electrochem. Soc. – 1959. – V. 106. – P. 52 – 53.
12. *Пелецкий В.Э., Амасович Е.С.*//ТВТ. – 1977. – Т. 15. – С. 1202 – 1208.
13. *Пелецкий В.Э., Тимрот Д.М., Воскресенский В.Ю.* Высокотемпературные исследования тепло- и электропроводности твердых тел. – М.: Энергия, 1971. – 192 с.
14. *Зиновьев В.Е., Коршунов И.Г.* Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Ч. I. Обзор экспериментальных данных. – М.: ИВТ АН СССР, 1978. – № 4. – 121 с.
15. *Vedernikov M.V., Burkov A.T.*//Thermoelectricity in Metallic Conductors. – N.Y.: L. Plenum Press, 1973. P. 77 – 90.
16. *Elliott R.P.*//Trans. ASM. – 1959. – V. 52. – P. 990 – 1014.
17. *Naito K., Matsui T.*//Solid State Ionics. – 1984. – V. 12. – P. 125 – 134.
18. *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
19. *Brauer G.*//Z. anorg. allg. Chem. – 1941. – Bd 248. – S. 1 – 31.
20. *Goldschmidt H.J.*//J. Inst. Metals. – 1959. V. 87. P. 235 – 239.
21. *Заславский А.И., Звинчук Р.А., Гутов А.Т.*//ДАН СССР. – 1955. Т. 104, № 3. С. 409 – 411.
22. *Schafer M.W., Roy R.*//Z. Kristallogr. – 1958. – Bd 110, № 3. – S. 241 – 248.
23. *Vaughan D.A.*//Trans. AIME. – 1961. – V. 221. – P. 937 – 946.
24. *Кюфстад П.* Высокотемпературное окисление металлов: Пер. с нем. – М.: Мир, 1969. – 390 с.
25. *Balke C.W.* Corrosion Handbook.//H.N.Uhlig. John Wiley. – N.Y.: Chapman and Hall, London, 1948. 372 p.
26. *Прокошкин Д.А., Васильева Е.В.* Сплавы ниобия. – М.: Наука, 1964. – 332 с.
27. *Борисенко А.И.* Защита ниобия от высокотемпературной газовой коррозии. – М.: АН СССР, 1961. – 40 с.
28. Тугоплавкие металлы в машиностроении: Справочник/Под ред. А.Т.Туманова и К.И.Портного – М.: Машиностроение, 1967. – 392 с.
29. *Бялбжецкий А.Б., Цирлин М.С., Краснов Б.И.* Высокотемпературная

- коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. — М.: Атомиздат, 1977. 223 с.
30. Самсонов Г.В. Нитриды. — Киев: Наукова Думка, 1969. — 380 с.
 31. Gebhardt E., Seghezzi H.D., Fromm E.//Z. Metallkunde. — 1961. — Bd 52. — S. 464 — 476.
 32. Gebhardt E., Fromm E., Jacob D.//Z. Metallkunde. — 1964. — Bd 55, № 8. — S. 423 — 431.
 33. Geils R.H., Potter D.I.//Metals Trans. — 1973. — V. 4, № 6. — P. 1469 — 1474.
 34. Коровкина Н.Б., Коршунов Б.Г., Крохин В.А.//Тугоплавкие и редкоземельные элементы. — М.: Металлургия, 1981. (Тр. МИСиС № 131) С. 17—32.
 35. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1980. — 711 с.
 36. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. — М.: Металлургия, 1975. — 293 с.
 37. Köbber U., Welter J.M.//J. Less-Common Metals. — 1982. — V. 84, № 2. — P. 225 — 235.
 38. Маккей К. Водородные соединения металлов: Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. — 234 с.
 39. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. — М.: Металлургия, 1972. — 303 с.
 40. Оболончик В.А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. — 295 с.
 41. Tatsuki K., Wakihara H., Taniguchi M.//J. Less-Common Metals. — 1979. V. 68, № 1 — 2. — P. 183 — 191.
 42. Revolinsky E., Brown B.E., Beerntsen D.T. a.o.//J. Less-Common Metals. — 1965. — V. 8, № 1 — 6. — P. 63 — 72.
 43. Dutrisac J.E.//J. Less-Common Metals. — 1982. V. 85, № 1. — P. 55 — 64.
 44. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Устименко Ю.Б.//Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 7. С. 1085 — 1089.
 45. Kikkawa S., Shinya K., Koizumi M.//J. Solid State Chem. 1982. V. 41, № 3. P. 323 — 328.
 46. Калихман В.Л., Уманский Я.С.//Успехи физических наук. — 1972. — Т. 108, № 3. — С. 503 — 528.
 47. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. — Киев: Наукова Думка, 1965. — 447 с.
 48. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами/Под ред. Г.В.Самсонова. — М.: Металлургия, 1974. — 285 с.
 49. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов: Пер. с нем. — М.: Мир, 1974. — 291 с.
 50. Косолапова Т.Я. Карбиды. — М.: Металлургия, 1968. — 298 с.
 51. Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1970. — Т. 1. — 455 с.; Т. 2. 472 с.
 52. Стормс Э.К. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1970. — 304 с.
 53. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — 374 с.
 54. Киффер Р., Бензовский Ф. Твердые материалы: Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1968. — 384 с.
 55. Сухотин А.М., Зотиков В.С. Химическое сопротивление материалов: Справочник. — М.: Химия, 1975. — 400 с.
 56. Справочник по редким металлам: Пер. с англ./Под ред. С.А.Гемпела. — М.: Мир, 1965. — 945 с.
 57. Шишкина Н.С., Рубайлова К.М.//Бюл. ЦНИИ ЭИЦМ. Цветная металлургия. — 1986. — № 9. — С. 92 — 95.
 58. Nolk B.//Metal Bull. Monthly. — 1984. — V. 11, № 158. — P. 52.
 59. Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С., Зайцев А.Б.//Бюл. ЦНИИ ЭИЦМ. Цветная металлургия. — 1985. — № 10. — С. 90 — 92.
 60. Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С., Зайцев А.Б.//Бюл. ЦНИИ ЭИЦМ. Цветная металлургия. — 1985. — № 3. — С. 90 — 92.
 61. Young L.//Proc. Royal Soc. London. Ser. A. — 1958. — V. 244. — P. 41 — 53.
 62. Бутнер Ф.Г., Бехон Ф.Е., Бенкрофт Р.К. Применение ниобия и тантала: Пер. с англ.//Ниобий и тантал/Под ред. Ф.Т.Сиско, Е.Эпремиан. — М.: Металлургия, 1966. — С. 304 — 331.
 63. Knight N.D. Austral. Miner. Ind. Ann. Rev. 1981. Bur. Miner. Resour. Geol. and Geophys. Canberra. — 1984. — P. 237 — 239. (РЖМет. — 1985. — 4 Г 41).
 64. Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. — М.: Металлургия, 1972. — 384 с.
 65. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1976. — 527 с.
 66. Emerson M.//Eng. and Mining J. — 1984. — V. 185, № 3. — P. 71 — 72.
 67. Марыгин Д., Бенц М. Сверхпроводящие материалы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — 254 с.
 68. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. — М.: Металлургия, 1985. — 408 с.
 69. Бескоровайный Н.М., Беломятцев Ю.С., Абрамович М.Д. и др. Конструкционные материалы ядерных реакторов. Ч. 2. Структура, свойства, назначение. — М.: Атомиздат, 1977. 392 с.
 70. Приданцев М.В. Жаропрочные стареющие сплавы. — М.: Металлургия, 1973. — 183 с.
 71. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы: Справочник. — М.: Металлургия, 1983. — 191 с.
 72. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1968. — 749 с.
 73. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. — М.: Металлургия, 1976. — 447 с.
 74. Арбузов В.К., Захаров А.М., Мазуров В.А.//Тугоплавкие металлы: Сб. науч. трудов/ВНИИТС. — М.: Металлургия, 1978. № 19. — С. 72 — 76.
 75. Новиков И.И., Захаров А.М., Бернштейн Л.М.//Изв. вузов. Черная металлургия, — 1978. — № 1. — С. 92 — 95.
 76. Гуляев А.П. Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов. — М.: Наука, 1982. — 119 с.
 77. Константы взаимодействия металлов с газами. Справочник/Под ред. Б.А.Калачева и Ю.В.Левинского. — М.: Металлургия, 1987. — 368 с.

К главе 2

1. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. — М.: Недра, 1974. — 343 с.
2. Минералы: Справочник. Т. II. Вып. 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроксилы. — М.: Наука, 1967. — С. 145 — 443.
3. Коган Б.И. Редкие металлы. Состояние и перспективы. — М.: Наука, 1979. — С. 203 — 225 (Ниобий); — С. 226 — 252 (Тантал).
4. United States mineral resources. (U.S. Geol. Surv. Prof. Paper № 820) — W.: 1973. — 722 p.
5. Emerson M.E. Tantalum.//Eng. and Mining. J. — 1981. — V. 182, № 3. — P. 167 — 168.
6. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. — М.: Недра, 1987. — 431 с.
7. De Souza Paraíso O., De Fuccio R.//Mining Magazine. Febr. 1982. — № 2. — P. 17 — 19.

8. Бюллетень иностранной коммерческой информации. — 1982. — № 32. — С. 7; — 1984. — № 59. — С. 7.
9. Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С., Зайцев А.Б.//Бюл. ЦНИИ ЭИЦМ. Цветная металлургия. — 1985. — № 10. — С. 90 — 92.
10. Komatsu Akitoshi, Tanuma Yasushi.//Ind. Rare Metals. — 1986. — № 90. — P. 37 — 41, 50.

К главе 3

1. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. — Киев: Наукова думка, 1965. — 482 с.
2. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала: Пер. с англ. — М.: Химия, 1972. — 276 с.
3. Спицын В.И., Лапицкий А.В.//ЖПХ. — 1942. — № 4. — С. 194 — 200; — № 2. — С. 117 — 123.
4. Лапицкий А.В.//Вестник МГУ. — 1958. — № 6. — С. 121 — 126.
5. Jander G., Ertel D.//J. Inorg. Nucl. Chem. — 1956. — V. 3. № 2. — P. 139 — 152.
6. Jander G., Ertel D.//J. Inorg. Nucl. Chem. — 1960. — V. 14. — № 1 — 2. — P. 71 — 90.
7. Reisman A., Holzberg F., Banks E.//J. Am. Chem. Soc. — 1958. — V. 80. — № 1. — P. 37 — 42.
8. Reisman A., Holzberg F.//J. Am. Chem. Soc. — 1955. — V. 77. — № 8. — P. 2115 — 2119.
9. Reisman A., Holzberg F.//J. Am. Chem. Soc. — 1956. — V. 78, № 18. — P. 4514 — 4520.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: Пер. с англ. — М.: Мир, 1969. — Ч. 3. — 592 с.
11. Константинов В.И.//Цветные металлы. — 1961. — № 4. — С. 35 — 41.
12. Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургиздат, 1955. — 608 с.
13. Soisson D.L.//Industr. Engng. Chem. — 1961. — V. 53. — P. 861.
14. Placek C., Taylor D.F.//Industr. Engng. Chem. — 1956. — V. 48. — P. 686 — 695.
15. Meyers R.H., Greenwood J.N.//Proc. Austr. Inst. Min. Eng. — 1943. — № 129. — P. 41 — 45.
16. Зеликман А.Н., Орехов М.А.//Изв. АН СССР. Металлы. — 1965. — № 6. — С. 38 — 45.
17. Орехов М.А., Зеликман А.Н.//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1963. — № 5. — С. 99 — 107.
18. Зеликман А.Н., Орехов М.А.//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1965. — № 3. — С. 108 — 114.
19. Дюнов П.В., Чухланцев В.Г., Зеликман А.Н.//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1971. — № 5. — С. 103 — 107.
20. Дюнов П.В., Чухланцев В.Г., Зеликман А.Н.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1972. — Т. 8. — С. 1451 — 1454.
21. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал: Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1968. — 310 с.
22. Беренгард А.С., Вилькомирский И.А., Кожемякин В.А. и др.//Цветные металлы. — 1962. — № 4. — С. 56 — 62.
23. Уразов Г.Г., Морозов И.С., Шманцарь М.П.//ЖПХ. — 1937. — Т. 10, № 1. — С. 6 — 17.
24. Уразов Г.Г., Морозов И.С., Максимкова Т.А.//ЖПХ. — 1940. — Т. 13, № 12. — С. 1760 — 1769.

25. Гвоздева О.М., Мастерова А.П., Кабышев А.С. Сб. науч. тр.//Гиредмет. — М.: Металлургия, 1959. — Т. 1. — С. 571 — 589.
26. Крохин В.А., Соляков С.П., Мальцев Н.А. и др.//Хлорная металлургия редких металлов: Сб. науч. тр.//Гиредмет. — М.: Металлургия, 1969. — Т. 24. — С. 153 — 161.
27. Сажин Н.П., Мастерова А.П.//Хлорная металлургия редких металлов: Сб. науч. тр.//Гиредмет. — М.: Металлургия, 1969. — Т. 24. — С. 5 — 10.
28. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. — М.: Металлургия, 1970. — 343 с.
29. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. — М.: Наука, 1966. — 253 с.
30. Крохин В.А., Захаров В.Ф., Мальцев Н.А. и др.//Цветные металлы. — 1978. — № 6. — С. 46 — 47.
31. Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. — М.: Химия, 1970. — 412 с.
32. Серяков Г.В., Вакс С.А., Желтова В.В., Старшин Е.П.//Хлорная металлургия редких металлов: Сб. науч. тр.//Гиредмет. — М.: Металлургия, 1969. — Т. 24. — С. 30 — 40.
33. Серяков Г.В., Вакс С.А., Желтова В.В., Старшин Е.П.//ЖНХ. — 1967. — Т. 12, № 1. — С. 8 — 15.
34. Кетов А.Н., Гайсинович М.С., Бурмистрова Е.В. и др.//Сб. науч. тр.//Гиредмет. — М.: ОНТИ Гиредмета. — 1974. — Т. 58. — С. 13 — 18.
35. Елютин В.П., Манухин А.В., Павлов Ю.А.//И.П.Бардин и отечественная металлургия. — М.: Наука, 1983. — С. 118 — 124.
36. Зеликман А.Н., Сегарчану Г.//ЖОХ. — 1956. — Т. 26, № 3. — С. 625 — 631.
37. Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. и др. Металлургия титана. — М.: Металлургия, 1968. — 639 с.
38. Воскресенская Н.К., Будова Г.П.//ЖНХ. — 1960. — Т. 5, № 9. — С. 2051 — 2055.
39. Безукладников А.Б.//ЖПХ. — 1967. — Т. 40, № 1. — С. 31 — 36.
40. Зедев Л.В., Барсукова Э.С.//ДАН СССР. — 1960. — № 3. — С. 593 — 596.
41. Стефанюк С.Л., Орлова С.В., Бабиевская И.З., Почекутова М.Г.//ЖНХ. — 1985. — Т. 30, № 11. — С. 2748 — 2751.
42. Коршунов Б.Г., Дробот Д.В., Чуб А.В.//Успехи и проблемы технологии хлорирования комплексного титано-ниобиевого сырья: Сб. науч. тр.//МИСиС. — М.: 1987. — 24 с.
43. Landsberg A., Wilson R.D., Burns W.F.//Metall. Transact. — 1985. — V. 16B, № 12. — P. 847 — 849.
44. Meyer G., Oosterom M.J.F., Oeveren W.J.//Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. — 1961. — V. 80. — P. 502 — 505.
45. Нисельсон Л.А., Перехрест Г.Л.//ЖНХ. — 1958. — Т. 3, № 9. — С. 2050 — 2055.
46. Ehrlich P., Dietz G.//Z. anorg. allg. Chem. — 1960. — Bd. 305, № 3 — 4. — S. 158 — 168.
47. Титов А.А., Левин М.И., Тюрин В.И. и др.//Цветные металлы. — 1985. — № 1. — С. 56 — 58.
48. Левин М.И., Титов А.А.//Цветные металлы. — 1980. — № 7. — С. 87 — 92.
49. Горощенко Я.Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титано-ниобатов сернокислотным методом. — М. — Л.: АН СССР. — 1960. — 183 с.
50. Gabra G.//Metall. — 1983. — Bd. 37, Hf. 2. — S. 152 — 155.
51. Gabra G.//CIM Bull. — 1985. — V. 78, № 873. — P. 80 — 85.
52. Toromanoff I., Habashi F.//J. Less-Common Metals. — 1983. — V. 91, № 1. — P. 71 — 82.

53. Kelley G.J., Gow I.A.//Bull. Can. Inst. Min. Metall. – 1965. – V. 58. – P. 843 – 848.
54. Гвоздева О.М., Курбатова Л.В.//Технология: Сб. науч. тр.//Гиредмет. – М.: Металлургияздат, 1959. – Т. 1. – С. 590 – 598.
55. Морозов И.С., Стефанюк С.Л.//ЖНХ. – 1958. – Т. 2, № 10. – С. 2366 – 2374.
56. Стефанюк С.Л., Морозов И.С.//ЖПХ. – 1964. – Т. 37, № 8. – С. 1665 – 1670.
57. Habashi F., Malinsky I.//Bull. Can. Inst. Metall. – 1975. – V. 68 (761). – P. 85 – 90.
58. Муленко В.Н., Сладков Г.А., Сутырин Ю.Е. и др.//Комплексная переработка минерального сырья пиро- и гидрометаллургическими способами. – М.: ВИМС, 1982. – С. 64 – 70.
59. Черняк А.С.//Химическое обогащение руд. – М.: Недра, 1976. – С. 212 – 236.
60. Бацуев А.А., Хомутников В.А., Иванов О.П., Павлов И.Ф.//Цветные металлы. – 1978. – № 12. – С. 48 – 50.
61. Смирнов Г.И., Бацуев А.А., Костромин О.Е.//Цветные металлы. – 1978. – № 3. – С. 51 – 54.
62. Вайсберг А.И., Колчина Л.Д., Гордон Г.В.//Технология: Сб. науч. тр./Гиредмет. – М.: Металлургияздат, 1959. – Т. 1. – С. 676 – 693.
63. Rockenbauer W., Starck H.C.//Metall (W.-Berlin). – 1984. – Bd. 38, № 2. – S. 156 – 159.
64. Miner. Process. and Extr. Met. Pap. Inst. Conf., Kunming. 27 Oct. – 3 Nov., 1984. – London: 1984. – P. 161 – 170.
65. Джемек У.Д. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов: Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1965. – 349 с.
66. Диксон Дж. К., Дьюкс Дж.А.//Извлечение и очистка редких металлов: Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1960. – С. 319 – 333.
67. Miller G.L. Tantalum and Niobium. London: Butterworths Scient. Publ., 1959. – 767 p.
68. Меерсон Г.А., Зверев Л.В., Зубкова Ф.И.//Цветные металлы. – 1939. – № 8. – С. 97 – 101.
69. Савченко Г.С., Танаев И.В.//ЖПХ. – 1946. – Т. 19, № 10 – 11. – С. 1093 – 1105; – 1947. – Т. 20, № 5. – С. 385 – 391.
70. Amer S.//Rev. Metal. CENIM. – 1982. – V. 18; № 2. – P. 109 – 118.
71. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Копанев В.Д. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 6. – С. 1139 – 1145.
72. Keller O.L., Chetham-Strode A.//Inorg. Chem. – 1960. – V. 5. – № 3. – P. 367 – 372.
73. Werning J.R., Higbie K.B., Grase J.T. a.o.//Ind. Eng. Chem. – 1954. – V. 46. – P. 644 – 652.
74. Гиганов Г.П., Пономарев В.Д., Хан О.А.//Разделение близких по свойствам редких металлов/Под ред. А.Н.Зеликмана. – М.: Металлургияздат, 1962. – С. 79 – 97.
75. Fletcher J.M., Morris D.F.C., Wain A.G.//Trans. Inst. Min. Metall. London. – 1956. – V. 65, № 597. – P. 487 – 498.
76. Ласкорин Б.Н., Каплан Г.Е., Успенская Р.И. и др.//Разделение близких по свойствам редких металлов/Под ред. А.Н.Зеликмана. – М.: Металлургияздат, 1962. – С. 71 – 78.
77. Черняк А.С., Бацуев А.А.//ЖПХ. – 1967. – Т. 40, № 2. – С. 257 – 262.
78. Титов А.А., Каравайный А.И., Мальцев Н.А. и др.//Цветные металлы. – 1980. – № 8. – С. 56 – 58.
79. Горощенко Я.Г., Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Федюшкина С.А.//ЖПХ. – 1961. – Т. 34, № 1. – С. 43 – 49.
80. Зеликман А.Н., Зверев Л.В., Самоукин Ю.И.//Тугоплавкие металлы: Сб. науч. тр.//МИСиС. – М.: Металлургия, 1968. № 45. – С. 19 – 25.
81. Головачева Т.С., Старцев В.Н., Новокшинова В.Д. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1973. – Т. 7, № 3. – С. 36 – 43.
82. Николаев А.И., Ильин Е.Г., Спиваков Б.Я. и др.//ЖПХ. – 1975. – Т. 48, № 1. – С. 194 – 198.
83. Carlson C.W., Nielsen R.H.//J. Metals. – 1960. – V. 12, № 6. – P. 472 – 478.
84. Kraus K.A., Moore G.E.//J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, № 1. – P. 9 – 15.
85. Kraus K.A., Moore G.E.//J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, № 6. – P. 2900 – 2902.
86. Gabel M.J., Milner I.//Analyt. Chem. Acta. – 1955. – V. 13. – P. 258 – 262.
87. Иониты в цветной металлургии/Под ред. К.Б.Лебедева. – М.: Металлургия, 1975. – С. 186 – 191.
88. Колонина Н.П., Чернобров С.М.//Бюл. ЦИИН ЦМ. Цветная металлургия. – 1958. – № 16. – С. 30 – 31.
89. Чернобров С.М., Колонина Н.П.//Хроматография, ее теория и применение. – М.: АН СССР, 1960. – С. 214 – 217.
90. Гилалков В.С., Симков С.Е.//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1965. – № 1. – С. 102 – 109; – 1966. – № 2. – С. 77 – 81.
91. Иониты, их свойства и применение: Сб. науч. тр./УПИ. Свердловск, 1970. – № 84. С. 90 – 94.
92. Водозапов Л.И., Шарапов Б.Н., Шишкина Е.Г. и др.//ДАН АН СССР. – 1981. – Т. 257. – С. 1167 – 1169.
93. Микляев А.Д., Пустильник А.И., Нисельсон Л.А.//Защита металлов. – 1969. – Т. 5, № 6. – С. 698 – 700.
94. Нисельсон Л.А., Пустильник А.И.//Бюл. ЦИИН ЦМ. Цветная металлургия. – 1963. – № 12. – С. 38 – 42.
95. Улановская Н.А., Титов А.А., Поляков Я.М. и др.//Цветные металлы. – 1984. – № 2. – С. 58 – 61.
96. Титов А.А., Улановская Н.А., Поляков Я.М. и др.//Цветные металлы. – 1984. – № 10. – С. 63 – 65.
97. Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Улановская Н.А.//ЖПХ – 1980. – Т. 53, № 7. – С. 1461 – 1465.
98. Макинтош А.Б., Бродлей Д.С.//Извлечение и очистка редких металлов. – М.: Атомиздат, 1960. – С. 334 – 350.
99. Frere P.//Ann. chim. – 1962. – V. 7, № 1 – 2. – P. 85 – 99.
100. Conway J.G., Stevenson F.D.//J. Less-Common Metals. – 1968. – V. 14, № 3. – P. 303 – 313.
101. Sadaway D.R., Flengas S.N.//Metallurgical Trans. – 1980. – V. 11B, № 3. – P. 57 – 62.
102. Rohrer R.//Bull. Soc. Chim. France. – 1955. – V. 22. – P. 159 – 167.
103. Schäfer H., Breil G.//Z. anorg. allg. Chem. – 1952. – Bd 267. – S. 265 – 276.
104. Schäfer H., Dürkopp A., Jori M.//Z. anorg. allg. Chem. – 1954. – Bd 275, № 6. – S. 289 – 296.
105. Holtzberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblit M.//J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79, № 9. – 2039 – 2043.
106. Сахаров В.В., Иланова В.В., Коровкин О.С., Захаров М.А.//ЖНХ. – 1972. – Т. 19, № 3. – С. 579 – 584.
107. Frevel L., Rinn H.//Anal. Chem. – 1955. – V. 27, № 8. – P. 1329 – 1330.
108. Whitney E.//J. Am. Ceram. Soc. – 1970. – V. 53. – P. 697 – 699.
109. Brauer G.//Z. anorg. allg. Chem. – 1941. – Bd 248, № 1. – S. 1 – 31.

110. *Reisman A., Holtzberg F.*//J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 81, № 13. – P. 3182 – 3184.
111. *Gatehouse B., Wadsley A.*//Acta cryst. – 1964. – V. 17, № 12. – P. 1545 – 1554.
112. *Novin R., Magneli A.*//Naturwissenschaft. – 1960. – Bd 47, № 15. – S. 354 – 355.
113. *Gruehn R., Schulte F.*//Angew. Chem. – 1964. – Bd 76, № 1. – S. 685 – 686.
114. *Schäfer H., Gruehn R.*//Angew. Chem. – 1966. – Bd 78, № 1. – S. 28 – 41.
115. *Laves F., Moser R., Petter W.*//Naturwissenschaft. – 1964. – Bd 51, № 15. – S. 356 – 357.
116. *Laves F., Petter W., Wulf H.*//Naturwissenschaft. – 1964. – Bd 51, № 24. – S. 633 – 634.
117. *Laves F., Moser R., Petter W.*//Naturwissenschaft. – 1965. – Bd 52, № 124. – S. 617 – 618.
118. *Gruehn R.*//J. Less-Common Metals. – 1966. – V. 11, № 2. – P. 119 – 126.
119. *Hibst H., Gruehn R.*//Z. anorg. allg. Chem. – 1978. – Bd 440, № 3. – S. 137 – 154.
120. *Izumi F., Kodama H.*//Z. anorg. allg. Chem. – 1978. – Bd 440, № 3. – S. 155 – 167.
121. *Kodama H., Goto M.*//Z. anorg. Chem. – 1976. – Bd 421, № 1 – 2. – S. 71 – 77.
122. *Kodama H., Goto M.*//Z. anorg. allg. Chem. – 1975. – Bd 415, № 2. – S. 185 – 189.
123. *Роллинсон К.*//Химия координационных соединений. – М.: ИЛ, 1960. – С. 379 – 398.
124. *Синицин М.М., Корпусов Г.В., Зайцев Л.М. и др.*//Химия долгоживущих осколочных элементов. – М.: Атомиздат, 1970. – С. 180 – 242.
125. *Альгшуллер О.В., Субботина В.А.*//ЖНХ. 1959. т. 4, № 1. С. 28 – 32.
126. *Kanzelmeyer J., Freund H.*//Analyt. Chem. – 1953. – V. 25. – P. 1807 – 1811.
127. *Kanzelmeyer J., Ryan J., Freund H.*//J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, № 13. – P. 3020 – 3025.
128. *Гридина Г.Н.*//ЖНХ – 1963. – Т. 8, № 3. – С. 634 – 640.
129. *Полежаев Ю.М., Афонин Ю.Д., Жилев В.В. и др.*//Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1977. – Т. 13, № 3. – С. 476 – 480.
130. *Yoshitobu Shiohawa, Akiko Sato, Shin Suzuki*//Bull. Chem. Soc. Japan. – 1976. – V. 49. – P. 2456 – 2460.
131. *Латицкий А.В., Симапов Ю.П., Ярембаш Е.И.*//ЖФХ. – 1952. – Т. 26, № 1. – С. 56 – 59.
132. *Коршунов Б.Г., Коровкина Н.Б., Вольдман Г.М. и др.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1980. – № 3. – С. 80 – 83.
133. *Сахаров В.В., Коровкина Н.Б., Муравлев Ю.Б., Коршунов Б.Г.*//ЖНХ. – 1981. – Т. 26, № 6. – С. 1493 – 1500.
134. *Сахаров В.В., Коровкина Н.Б., Коршунов Б.Г., Муравлев Ю.Б.*//ЖНХ. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 1928 – 1934.
135. *Сумарокова Н.В., Поляков Я.М., Вайсенберг А.И.* Науч. труды/Гиредмет. – 1975. – Т. 68. – С. 90 – 95.
136. *Вайсенберг А.И., Сумарокова Н.В., Поляков Я.М.* – Науч. труды/Гиредмет. – 1975. – Т. 68. – С. 96 – 99.
137. *Дробот Д.В., Галанцев Н.В.* Науч. труды/МИТХТ. – 1975. – Т. 5, № 2. – С. 7 – 13.
138. *Сахаров Б.А., Лукьянычев Ю.А.*//Цветные металлы. – 1974. – № 4. – С. 43 – 46.
139. *Быстрова О.Б., Зеликман А.Н., Леонова Л.М.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1983. – № 4. – С. 65 – 69.
140. *Veale C.R.* Fine powders. Preparation, properties, use. – N.Y.: John Wiley, Halsland, 1973. – 147 p.
141. *Сахаров В.В., Иванова Н.Е., Коровин С.С., Захаров М.А.*//ЖНХ. – 1972. – Т. 19, № 3. – С. 579 – 584.
142. *Рубайлова К.М., Бородина А.И., Митина Г.К.* Сб. науч. трудов/Гиредмет. – 1974. – Т. 60. – С. 102 – 104.
143. *Уэрт Ч., Томсон Р.* Физика твердого тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 588 с.
144. *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
145. *Кузьминов Ю.С.* Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. – М.: Наука, 1975. – 223 с.
146. *Кузьминов Ю.С.* Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. – М.: Наука, 1982. – 400 с.
147. *Латицкий А.В.*//ЖОХ. – 1946. – Т. 26, № 6. – С. 917 – 921.
148. *Ополченова Н.Л., Степанова Н.Н., Казимиров В.Н. и др.*//Редкие металлы: Сб. науч. тр./Гиредмет. – М.: 1980. – Т. 97. – С. 82 – 88.
149. *Geusic J.E., Kurtz S.K., Van Uitert L.G., Wemple S.H.*//Appl. Phys. Lett. – 1964. – V. 4. – P. 141 – 142.
150. *Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И.*//ФТТ. – 1959. – Т. 1. – С. 169 – 170.
151. *Исупов В.А.*//Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1957. – Т. 21, № 3. – С. 402 – 410.
152. *Schäfer H., Gerken R., Zylka L.*//Z. anorg. allg. Chem. – 1986. – Bd 534, № 1 – 2. – S. 209 – 215.
153. *Дробот Д.В., Львовский А.И., Детков П.Г.*//ЖНХ. – 1986. – Т. 31, № 3. – С. 779 – 785.
154. *Caradec J.Y.*//Le vide. – 1976. – Т. 31. (№ 182). – P. 69 – 73.
155. *Canterford J.H., Colton R.* Halides of the Transition Elements. Halides of the Second and Third Row Transition Metals. John Wiley and Sons Ltd. L. – N.Y. – Sydney. 1968. – 409 p.
156. *Бреусов О.Н., Петрова Л.М., Ляндусов Б.Г., Коршунов Б.Г. и др.*//Промышленность химических реактивов. Информ. бюл. № 2, М.: ИРЕА, 1963. С. 46 – 48.
157. *Dinu M.*//Cerc. met. – 1984. – Т. 25. – P. 401 – 408.
158. *Sato N., Nanjo M.*//Metallurg. Trans. B. – 1985. – V. 16 B, № 13. – P. 639 – 644.
159. *Moriuchi A., Hichimura S., Moriyama J.* а.о.//J. Mining Met. Inst. Japan. – 1960. – V. 76. – P. 319 – 324.
160. *Дробот Д.В., Писарев Е.А.*//ЖНХ. – 1984. – Т. 29, № 10. – С. 2558 – 2561.
161. *Дробот Д.В., Писарев Е.А., Семин Г.К. и др.*//ЖНХ. – 1978. – Т. 23, № 5. – С. 1171 – 1181.
162. *Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Улаповская Н.А.*//ЖПХ. – 1980. – Т. 53, № 7. С. 1461 – 1464.
163. *Дробот Д.В., Писарев Е.А.*//ЖНХ. – 1984. – Т. 29, № 11. – С. 2723 – 2726.
164. *Schäfer H., Sibbing E.*//Z. anorg. allg. Chem. 1960. – Bd 305. – Hf. 5 – 6. – S. 341 – 348.
165. *Hart W.T., Meyer G.*//Rec. trav. chim. – 1964. – Т. 83. – P. 1233 – 1246.
166. *Hart W.T., Meyer G.*//Rec. trav. chim. – 1967. – Т. 87. – P. 85 – 92.
167. *Морозов И.С., Морозов А.И.*//ЖНХ. – 1966. – Т. 11, № 2. – С. 335 – 341.
168. *Schäfer H., Kahlenberg F.*//Z. anorg. allg. Chem. – 1960. – Bd 305. – Hf. 5 – 6. – S. 291 – 340.
169. *Кубашевский О., Олкокк С.* Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

170. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
171. *Schäfer H., Kahlenberg F.*//Z. anorg. allg. Chem. — 1960. — Bd 305. — Hf. 5 — 6. — S. 327 — 340.
172. *Schäfer H., Bayer L.*//Z. anorg. allg. Chem. — 1954. — Bd 277. — Hf. 3 — 4. — S. 140 — 145.
173. *Greenberg E., Natke C.A., Hubbard W.N.*//J. Phys. Chem. — 1965. — V. 69, № 6. — P. 2089 — 2093.
174. *Brady A.P., Myers O.F., Clause J.K.*//J. Phys. Chem. — 1960. — V. 64, № 5. — P. 588 — 591.
175. *Junkins J.H., Farrer R.L., Barber E.J.* а.о.//J. Am. Chem. Soc. — 1952. — V. 74, № 14. — P. 3464 — 3466.
176. *Амосов В.М.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1964. — № 2. — С. 114 — 122.
177. *Амосов В.М.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1963. — № 2. — С. 103 — 113.
178. *Steinmetz E., Roth H.*//J. Less-Common Metals. — 1968. — V. 16, № 4. — P. 295 — 342.
179. *Schäfer H., Liedmeier F.*//J. Less-Common Metals. — 1964. — V. 6, № 4. — P. 307 — 312.
180. *Schäfer H., Sibbing E.*//Z. anorg. allg. Chem. — 1960. — Bd 305, № 5 — 6. — S. 341 — 348.
181. *Schäfer H., Bayer L., Lehmann H.*//Z. anorg. allg. Chem. — 1952. — Bd 268, № 3 — 4. — S. 268 — 278.
182. *Schäfer H.*//Z. anorg. allg. Chem. — 1954. — Bd 277, № 1 — 2. — S. 146 — 159.
183. *Staffansson L. — I., Enghag P.*//Scand. J. of Metallurgy. — 1973. — V. 2. — P. 305 — 309.
184. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. — М.: Металлургия, 1981. — 184 с.
185. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. — М.: Металлургия, 1977. — 248 с.
186. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Фазовые равновесия в галогенидных системах. — М.: Металлургия, 1979. — 182 с.
187. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.* Галогенидные системы. — М.: Металлургия, 1984. — 304 с.
188. *Ефимов А.И.*//Химия редких элементов. — Л.: ЛГУ, 1964. — С. 38 — 42.
189. *Шукарев С.А., Смирнова Е.К., Василькова И.В.* и др.//Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим. — 1963. — Т. 18. — С. 174 — 179.
190. *Смирнова Е.К., Василькова И.В., Кудряшова Н.Ф.*//ЖНХ. — 1964. — Т. 9, № 2. — С. 489 — 490.
191. *Нисельсон Л.А.*//ЖНХ. — 1957. — Т. 2, № 4. — С. 816 — 819.
192. *Чеканов Н.Д.* Двойные диаграммы плавкости на основе $NbBr_3$, $TaBr_3$ и TaI_3 / — Воронеж: Воронежск. Гос. Ун-т им. Ленинского Комсомола. Деп. в ОНИИТЭхим, г.Черкассы, 24.06.1985, № 629хп-85. 4 с.
193. *Вольцов И.И.* Переходные комплексы ванадия, ниобия, тантала. — М.: Наука, 1987. — 184 с.
4. *Кусенко Ф.Г., Гельд П.В.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1961. — № 2. — С. 43 — 52.
5. *Швейкин Г.П., Гельд П.В.*//Цветные металлы. — 1961. — № 4. — С. 39/42.
6. *Оно К., Ueda Y., Mariyama J.*//Trans. Japan. Inst. of Metals. — 1980. — V. 21, № 5. — P. 319 — 324.
7. *Mitani K., Yto I., Nanjo M.*//Bul. Res. Inst. Min. Dres. Met. — 1985. — V. 41, № 2. — P. 141 — 154.
8. *Майергойз И.И., Осипова О.Г., Сорокин В.А., Эдельбаум И.С.*//Электротермия: сб. науч. тр./ВНИИЭМ. М.: ВНИИЭМ 1971. — Вып. 106. — С. 27 — 29.
9. *Елютин А.В., Берлин И.К., Вайсенберг А.И.* — Сб. науч. тр./Гиредмет. — М.: Металлургия, — 1975. — Т. 68. — С. 60 — 65.
10. *Меерсон Г.А., Сегарману Т.*//Атомная энергия. — 1962. — Т. 13. — Вып. 6. — С. 597 — 601.
11. *Krüger J.*//Vacuum Metallurgy./Winkler O., Bakish R. Elsev. Publ. Co. — 1971. — Ch. 3. — P. 166 — 172.
12. Справочник по редким металлам: Пер. с англ./Под ред. А.К.Гемпеля — М.: Мир. — 1965. — 945 с.
13. *Krishnamurthy N., Venkataramani R., Gard S.P.*//J. of Less-Common Metals. — 1984. — V. 97, № 1. — P. 51 — 57.
14. *Колчин О.П., Сумарокова Н.В., Вольдман М.А.*//Цветные металлы. — 1964. — № 4. — С. 67 — 70.
15. *Kamat G.R., Gupta C.K.*//Metallurgical Trans. — 1971. — V. 2, № 10. — P. 2817 — 2823.
16. *Wilhelm H.A., Schmidt F.A., Ellis T.B.*//J. Metals. — 1966. — V. 18, № 12. — P. 1301 — 1305.
17. *Елютин А.В., Иванова М.И.*//Цветные металлы. — 1970. № 11. — С. 48 — 51.
18. *Штефан Х.*//Материалы симпозиума "Современные способы вакуумной металлургии". — М.: ИМЕТ им.А.А.Байкова АН СССР, январь 1975. — С. 16.
19. *Уилкинсон У.* Получение тугоплавких металлов: Пер. с англ./Под ред. Я.М.Стерлина. — М.: Атомиздат, 1975. — С. 149.
20. *Wilhelm H.A., Bergman R.M., Schmidt F.A.*//J. Metals. — 1970. — № 1. — P. 45 — 47.
21. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал: Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1968. — 310 с.
22. *Müller G.L.* Tantalum and Niobium. London. Butterworths Sc. Publ. — 1959. — 767 p.
23. *Меерсон Г.А., Зеликман А.Н.* Металлургия редких металлов. — М.: Металлургияиздат. 1955. — 680 с.
24. *Гладков А.С., Амосов В.М., Копецкий Ч.В., Левин А.М.* Металлы и сплавы для электровакуумных приборов. — М.: Энергия, 1969. — 599 с.
25. *Вайсенберг А.И., Колчин О.П.* Ниобий и тантал.//Основы металлургии. Т. IV. — М.: Металлургия, 1967. — С. 284 — 335.
26. *Самсонов Г.В., Константинов В.И.* Тантал и ниобий. — М.: Металлургияиздат, 1959. — 264 с.
27. *Колчин О.П., Чувелева Н.П.* Сб. науч. трудов./Гиредмет. — М.: Металлургияиздат. — 1959. — т. 1. — С. 694 — 702.
28. *Маринина Л.К., Раков Э.Г., Громов Б.В., Маркина О.В.*//ЖФХ. — 1971. — Т. 45, № 6. — С. 1592.
29. *Journ. Mining Metallurg. Inst. of Japan.* — 1981. — V. 97, № 1122. — P. 869 — 871.
30. *Константинов В.И., Цуй Бин-Синь.*//ЖНХ. — 1963. — Т. 8. — Вып. 1. — С. 47 — 51.
31. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 468 с.

К главе 4

1. *Balke C.W.*//Trans. Electrochem. Soc. — 1944. — V. 85. — P. 89 — 95.
2. *Сажин Н.П., Колчин О.П., Сумароков Н.В.*//Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. — 1961. — № 6. — С. 8 — 15.
3. *Колчин О.П.*//Цветные металлы. — 1970. — № 7. — С. 46 — 51.

32. Schäfer H., Kahlenberg F.//J. Less-Common Metals. – 1964. – V. 6. – P. 307.
33. Schäfer H., Kahlenberg F.//Z. anorg. allg. Chem. – 1960. – Bd 305, № 1 – 2. – S. 178 – 187.
34. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
35. Isaza J.P., Shaler A.J., Wulf F.//J. Amer. Inst. Min. Met. Engrz. Techn. Publ. – 1948. – № 2277. – P. 70 – 73.
36. Johansen H.A., May S.L.//Ind. Eng. Chem. – 1954. – V. 46, № 12. – P. 2499 – 2500.
37. Saeki J., Omori G.//Rept. Nat. Res. Inst. Metals. – 1964. – V. 7, № 1. – P. 31 – 37.
38. Покрытия из газовой фазы: Пер. с англ./Под ред. К.Пауэлла, Дж.Оксли, Дж.Блочера мл. – М.: Атомиздат, 1970. 472 с.
39. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы./В.Е.Иванов, Е.П.Нечипоренко, В.П.Криворучко, В.В.Сагалович – М.: Атомиздат, 1974. – 262 с.
40. Поляков Я.М., Нисельсон Л.А., Крестовников А.Н.//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1964. – № 1. – С. 131 – 135.
41. Нисельсон Л.А., Поляков Я.М., Крестовников А.Н.//ЖПХ. – 1963. – Т. 36. – Вып. 2. – С. 25 – 29.
42. Поляков Я.М., Моисеева И.Ф., Крестовников А.Н.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1968. – № 3. – С. 88 – 93.
43. Поляков Я.М., Саргосян Ш.В. Сб. науч. тр./Гиредмет. – М.: Металлургия, 1973. – Т. 56. – С. 52 – 63.
44. Поляков Я.М., Саргосян Ш.В., Вайсенберг А.И. Сб. науч. тр./Гиредмет. – М.: Металлургия, 1974. Т. 60. С. 105 – 112.
45. Петрусевич И.В., Нисельсон Л.А. Сб. науч. тр./Гиредмет – М.: Металлургия, 1972. Т. 42. С. 37 – 44.
46. Поляков Я.М. Сб. науч. тр./Гиредмет. – М.: Металлургия, 1975. – Т. 68. – С. 35 – 47.
47. Бабич В.Н.//Высокотемпературные покрытия. – М.: Л.: Наука, 1967. – С. 78 – 83.
48. Нисельсон Л.А., Поляков Я.М., Крестовников А.Н.//ЖПХ. – 1964. – Т. 37. – Вып. 3. – С. 669 – 672.
49. Поляков Я.М.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1966. – № 4. – С. 167 – 171.
50. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. – М.: Металлургия, 1981. – 184 с.
51. Микуленок В.В., Раков Э.Г., Судариков Б.Н.//Физическая химия и электрохимия: Сб. науч. тр./МХТИ им.Д.И.Менделеева. – М.: МХТИ, 1972. Вып. 71. С. 83 – 84.
52. Королев Ю.М., Победаш Н.В.//Физика и химия обработки материалов. – 1981. – № 1. – С. 67 – 73.
53. Рычагов А.В., Королев Ю.М., Победаш Н.В.//Цветные металлы. – 1980. – № 5. – С. 64 – 67.
54. Победаш Н.В., Королев Ю.М., Рычагов А.В. и др.//Металлургия и металловедение чистых металлов: Сб. науч. тр./МИФИ. – М.: Атомиздат, 1975. – Вып. 11.
55. Рычагов А.В., Королев Ю.М., Победаш Н.В.//Физика и химия обработки материалов. – 1981. – № 4. – С. 153 – 155.
56. Королев Ю.М.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1981. – № 6. – С. 28 – 35.
57. Oxley I.H., Beidler E.A., Blocher J.M. a.o.//Trans. Amer. Nuclear Soc. – 1964. – V. 7, № 2. – P. 264.
58. Зеликман А.Н., Аникеев А.И.//Гидрометаллургические и хлорные процессы в производстве редких металлов: Сб. науч. тр./МИСиС. – М.: Металлургия, 1972. – № 75. – С. 90 – 98.
59. Майнтош А.Б., Бродлей Дж.С.//Извлечение и очистка редких металлов: Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1960. – С. 334 – 339.
60. Schäfer H., Kahlenberg F.//Z. anorg. allg. Chem. – 1960. – Bd 305, № 5 – 6. – S. 291 – 326.
61. Frere P.//Ann. Chime. – 1962. – Т. 7, № 1 – 2. – P. 85 – 99.
62. Лисовик И.Ф., Поляков Я.М., Вольдман Г.М.//Металлургия тугоплавких металлов: Сб. науч. тр./Гиредмет. – М.: Металлургия, 1975. Т. 68. – С. 18 – 24.
63. Лисовик И.Ф., Поляков Я.М., Вольдман Г.М.//Металлургия тугоплавких металлов: Сб. науч. тр./Гиредмет – М.: Металлургия, 1975. – Т. 68. – С. 25 – 34.
64. Константинов В.И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. – М.: Металлургия, 1977. – 237 с.
65. Цветная металлургия США. – М.: ЦНИИ ЭИЦМ, 1972. – С. 363 – 372.
66. Цветная металлургия Японии. – М.: ЦНИИ ЭИЦМ, 1970. – С. 358 – 364.
67. Комацу Аkitоси, Каяма Кэйдзи, Найто Хироси//Нихон Кого Кайси. – 1968. – Т. 84, № 963. – С. 1027 – 1029.
68. Driggs F.H., Lilliendahl W.C.//Ind. Eng. Chem. – 1931. – V. 23, – № 6. – P. 634 – 637.
69. Цуй Бин-Синь, Лужная Н.П., Константинов В.И.//ЖНХ. – 1963. – Т. 8, № 8. – С. 389 – 395.
70. Константинов В.И., Склярченко С.И., Холобес Е.А.//Цветные металлы. – 1973. – № 2. – С. 51 – 53.
71. Drossbach P.//Z. Electrochem. – 1953. – V. 57, № 7. – S. 548 – 558.
72. Juchi Oho//Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. – 1962. – V. A14, № 1. – P. 42 – 49.
73. Амосов В.М.//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1965. – Т. 8, № 1. – С. 110 – 120.
74. Mayers R.H.//Proc. Austral. Inst. Min. and Met. – 1946. – № 143/144. – P. 297 – 327.
75. Friedrich H.I. Über der Herstellung von Tantalmetall. Diss. Hannover. 1955.
76. Остроушко Ю.И., Меерсон Г.А., Силина Г.Ф., Штрапёнина Р.Б.//Цветные металлы. – 1958. – № 12. – С. 38 – 44.
77. Склярченко С.И., Иоффе В.М., Буров В.М., Соминская З.М. Труды Гиредмета, т. 1. – М.: Металлургиздат. – 1959. – С. 733 – 745.
78. Насимура Сандзи, Мориями Дзентиро, Кусима Исао//Нихон Кого Кайси. – 1961. – Т. 77, № 871. – С. 49 – 55.
79. Константинов В.И., Амосов В.М., Холобес Е.А.//Порошковая металлургия. – 1961, № 5. – С. 42 – 52.
80. Константинов В.И., Амосов В.М.//Цветные металлы. – 1962. – № 8. – С. 72 – 76.
81. Balke C.W.//Ind. Eng. Chem. – 1935. – V. 27, № 10. – P. 1166 – 1169.
82. Privot E.//Bull. Soc. France Electricit. – 1959. – V. 9, № 97. – P. 16 – 27.
83. Tougarinoff B.//Rev. Soc. roy. belge ingr. industriels. – 1961. – V. 2. – P. 45 – 53.
84. Tougarinoff B., Van Goetsenhoven. 31 Congr. internat. chimie industr. Liege, Bruzells: – 1959. – V. 1. – P. 838 – 842.
85. Rameau J.J., Barbier M.J.//Bull. Soc. chim. France. – 1966. – № 8. – P. 2473 – 2476.
86. Rameau J.J., Barbier M.J.//Compt. Rend. Acad. Sci. (France) – 1969. – V. C269, № 13. – P. 670 – 673.
87. Lee J.A.//Chem. Eng. – 1948. – V. 55, № 9. – P. 110 – 112, 152 – 155.

88. *Soisson D.J., Nac Lafferty J.J., Pierret J.A.*//Ind. Eng. Chem. – 1961. – V. 53, № 11. – P. 861 – 868.
89. Ниобий и тантал: Пер. с англ. – М.: ИЛ. 1954. С. 46 – 49.
90. *Амосов В.М., Луцкий В.К.*//Цветные металлы. – 1968. – № 7. – С. 81 – 83.
91. *Chilton C.H.*//Chem. Eng. – 1958. – V. 65. – P. 104 – 607.
92. *Scholze G., Ziegenbalg S.*//Metallurgie Selt. Metalle und Spurenmetalle. Kolloq. Egreiberg. – 1964. – S. 228 – 246.
93. *Ziegenbalg S., Scheffer E., Scholze G., Thiel W.*//Metallurgie Seltene Metalle und Spurenmetalle. Kolloq. Freiberg. – 1964. – S. 189 – 207.
94. *Kamat G.R., Mukherjee T.K., Gupta C.K.*//Trans. Indian Inst. Metals. – 1971. – V. 24, № 1. – P. 55 – 60.
95. Columbium and Tantalum. ed. by Sisco F.T., Epremian E. John Wiley. – 1963. – 635 p.
96. *Rockenbauer W.*//Chem. Ing. Techn. – 1969. – V. 41, № 4. – P. 159 – 162.
97. *Wong M.M., Kirby D.E.*//Electrochem. Technol. – 1968. – V. 6, № 3 – 4. – P. 119 – 123.
98. *Иоффе В.И., Новичков В.Х., Мирская М.Г., Ковалев Ф.В.*//Сб. научн. тр./Гиредмет. – М.: Metallurgia. – 1964. Т. 13. С. 125 – 128.
99. *Каменская Л.Е., Константинов В.И., Матвеев А.М.*//Получение чистых порошков тугоплавких металлов методом хлорной металлургии (тезисы докладов) – М.: ИМЕТ АН СССР, 1974. – С. 23.
100. *Sibert M.E., Kolk A.J., Steinberg M.A.* Technology of Columbium (Niobium): Ed. by B.W. Gonser, E.M. Sherwood. – N.Y. – L. – 1958. – 120 p.
101. *Гурович Е.И.*//ЖНХ, 1958. Т. 3, № 2. С. 450 – 455.
102. *Ковамура Кодзутака, Такэути Такэдзи, Исоко Дзе* и др.//Киндзюку Дзайре Гидзюку Кинкисе, Кэнкю Хококу. – 1962. – Т. 5, № 5. – С. 312 – 317.
103. *Самсон Ю.У., Ковалев Ф.В., Бару В.Е.* и др.//Сб. научн. тр./Гиредмет – М.: Metallurgia. 1972. – Т. 42. – С. 5 – 28.
104. *Decroly C., Mukhtar A., Winand K.*//J. Electrochem. Soc. – 1968. – V. 115, № 9. – P. 905 – 912.
105. *Магуда Кэйдзи*//Дэнки Кагаку. – 1963. – Т. 31, № 9. – С. 666 – 672.
106. *Schenk G.* Zur Schmelzflusselektrolyse von Niob. Diss. Dokt. Zürich. 1968.
107. *Балихин В.С.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1969, № 6. – С. 79 – 84.
108. *Senderoff S., Mellors G.W.*//Sciens. – 1966. – V. 153, № 3743. – P. 1475 – 1481.
109. *Senderoff S.*//J. Inst. Metals. – 1966. – V. 94, № 7. – P. 97 – 112.
110. *Graine H.S., Weil R.*//Plating. – 1972. – V. 59, № 11. – P. 1038 – 1042.
111. *Wurt J.*//Elektrizitätsverwertung. – 1973. – В. 48, № 9. – S. 291 – 294.
112. *Гриневич В.В., Резниченко В.А.*//Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. – М.: Наука, 1967. – С. 172 – 189.
113. *Резниченко В.А.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 6. – С. 5 – 18.
114. *Sundaram C.V., Gupta C.K., Bose K., Krishnan T.S.*//Proc. Symp. Powders and Sintered Prod. – 1971. Kanpur. – P. 1 – 20.
115. *Ковалев Ф.В., Самсон Ю.У., Ракитин С.В.* и др.//Сб. научн. тр./Гиредмет. – М.: Metallurgia. 1972. – Т. 42. – С. 33 – 36.
116. *Cummings R.E., Cattoir F.R.*//Rept. Invest. Bur. Min. U.S. Dept. Interior. – 1964. – № 6506. – 12 p.
117. *Сакова Мицухиро, Курода Тадаси*//Дэнки Кагаку. – 1968. – Т. 36, № 11. – С. 792 – 797.
118. *Ивановский Л.Е., Красильников М.Т.*//Сб. научн. тр./Ин-т электрохимии УФАН СССР. – Свердловск: книжное изд-во, 1960. – Вып. 1. – С. 49 – 54.
119. *Ивановский Л.Е., Розанов И.Г., Красильников М.Т., Гнеханов А.Ф.*//Сб. научн. тр./Ин-т электрохимии УФАН АН СССР. – Свердловск: Книжное изд-во, 1964. – Вып. 5. – С. 11 – 47.
120. *Савицкий Е.М., Михайлов Б.П., Барон В.В.*//Проблемы сверхпроводящих материалов. – М.: Наука, 1970. – С. 203 – 208.
121. *Котелевский В.А., Ковалев Ф.В., Ивановский Л.Е.* и др.//Сб. научн. тр./Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР. – Свердловск: книжное изд-во, 1974. – Вып. 21. – С. 56 – 60.
122. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Диаграммы плавкости хлоридных систем. – М.: Химия, 1972. – 384 с.
123. *Ивановский Л.Е., Диев В.Н.*//Физическая химия и электрохимия расплавов солей и шлаков. – Л.: Химия, 1968. – С. 341 – 347.
124. *Сучков А.Б., Лобова Т.А., Меерсон Г.А.* и др.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1968. – № 4. – С. 52 – 55.
125. *Сучков А.Б., Лобова Т.А., Меерсон Г.А.* и др.//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1969. – № 6. С. 56 – 58.
126. *Ивановский Л.Е., Красильников М.Т.*//Физическая химия и электрохимия расплавленных солей. – М.: Metallurgia, 1965. – С. 280 – 283.
127. *Красильников М.Г., Ивановский Л.Е.*//Защита металлов. – 1971. – Т. 7, № 1. – С. 59 – 61.
128. *Хиробаяси Е.*//Нагоя Кого Гидзюцу Сик неё Хококу – 1981. – № 3. – С. 100 – 107.
129. *Myers R.H.*//Metallurgia. – 1948. – V. 38. – P. 307 – 310.
130. *Амосов В.М.*//Цветные металлы. – 1961. – № 6. – С. 65 – 72.
131. *Похон М.Л.* Получение компактных ниобия, тантала и их сплавов: Пер. с англ.//Ниобий и тантал/Под ред Сиско, И. Епримиан – М.: Metallurgia, 1966. – С. 7 – 62.
132. *Амосов В.М., Дианов В.В.*//Порошковая металлургия. – 1961. – № 3. – С. 14 – 19.
133. *Колчин О.П.*//Цветные металлы. – 1966. – № 6. – С. 65 – 67.
134. *Меерсон Г.А., Зеликман А.Н.* Металлургия редких металлов. – М.: Metallurgиздат, 1955. – 608 с.
135. *Колчин О.П.*//Ниобий и тантал. Сб. научн. тр. – М.: ИЛ, 1960. – С. 5 – 20.
136. *Miller G.L.* Production of Tantalum. 3-rd Plansee Seminar. Reutte, Austria. – 1958. – P. 252, 270.
137. Основы металлургии. Т. VII. – М.: Metallurgia, 1975. – С. 763.
138. *Куликов И.С.* Раскисление металлов. – М.: Metallurgia, 1975. – 504 с.
139. *Вайсенберг А.И., Колчин О.П.*//Основы металлургии. Тантал и ниобий. – М.: Metallurgia, 1967. – Т. 4. – С. 284 – 335.
140. *Штефан Х., Бринк Р.*//Материалы симпозиума "Современные способы вакуумной металлургии". – М.: ИМЕТ им.А.А.Байкова АН СССР. – 69 с.
141. *Смелянский М.Я., Малышев С.А., Ткачев Я.Г.* и др.//Электротермия: научно-техн. сб. /ВНИИЭМ. – М.: ВНИИЭМ, 1964. – Вып. 39. – С. 18.
142. *Елютин А.В., Иванова М.И., Демичев А.Е.*//Сб. научн. тр./Гиредмет. – М.: Metallurgia, 1974. – Т. 60. – С. 113 – 122.
143. *Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г.* и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 311 с.
144. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Metallurgia, 1975. – 416 с.
145. *Щербина В.А., Ефимов В.А., Довбня В.А.*//Повышение качества продукции литейного производства: Научн. тр. – Киев: ИПЛ АН УССР. 1978. – С. 88 – 91.
146. *Padamsee H., Smathers D., Marsh R., Van Doran B.*//IEEE Trans. Magn. – 1987. – V. 23, № 2. P. 1607 – 1616.
147. *Елютин А.В., Вороненко Л.И., Иванова М.И., Позднякова Г.И.*//Цветные металлы. – 1972. – № 6. – С. 63 – 65.

148. Елютин А.В., Вороненко Л.И., Иванова М.И. Сб. научн. тр./Гиредмет – М.: 1973. – Т. 56. – С. 5 – 11.
149. Тихоновский А.Л., Тур А.А., Анохин С.В.//Междунар. конфер. по электронно-лучевой технологии. Варна, 26 мая – 2 июня, 1985. София, 1985 – С. 418.
150. Kashi S., Watanabe K., Nagase M., Hayachi S., Yoneda Y.//J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology. – 1981. – № 11. – P. 2153 – 2460.
151. Пфранн В.Дж. Зонная плавка: Пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1960. – С. 240.
152. Циглер Дж. Количественный учет испарения при бестигельной зонной плавке// – М.: Metallurgia, 1966. – С.64 – 70.
153. Kuchar L., Duzi P., Woznishova B.//Reinstoffe in Wissenschaft und Technic. Dresden. 4 Internationales Symposium. – 1975. – S. 22 – 23.
154. Shigenori O.//Met. Rev. MMIJ. – 1987. – V. 4, № 1. P. 116 – 127.
155. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. – М.: Metallurgia, 1986. – 160 с.
156. Купцова А.И., Лютцау И.В., Сиделева О.П.//Высокочистые и монокристаллические материалы: науч. тр./ИМЕТ АН СССР. – М.: Наука, 1987. – С. 101 – 103.
157. Пикунов М.В.//Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 6. С. 160 – 165.
158. Пейзуллаев Ш.И.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3, № 9. – С. 1523 – 1532.
159. Ортенберг Е.В., Миронычева А.Н., Максудов П.С., Угуж В.В., Чернышов А.И.//Высокочистые и монокристаллические материалы: науч. тр. ИМЕТ АН СССР. – М.: Наука, 1987. – С. 57 – 61.
160. Купцова А.И., Колтыгин В.М.//Высокочистые и монокристаллические металлургические материалы: науч. тр./ИМЕТ АН СССР. – М.: Наука, 1987. – С. 105 – 108.
161. Superhigh purity niobium. Chemical Economy and Engineering Review. – 1986. – V. 18, № 4. – P. 36.
162. Vanlaer M., Durand R.//Rev. de Physique Appliquée. – 1970. – Т. 5, № 6. – P. 487 – 494.
163. Аллюминотермия/Н.П.Лякишев, Ю.Л.Плинер, Г.Ф.Игнатенко, С.И.Лапко – М.: Metallurgia, 1987. – 423 с.
164. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. – М.: Metallurgia, 1967. – 248 с.
165. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Metallurgia, 1985. – 342 с.
166. Лякишев Н.П., Демкин Ю.Н., Богданов Н.А.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 3. – С. 73 – 76.
167. Федоров Е.К. Окускование шихты для выплавки феррониобия. – М.: Черметинформация. – 1964. – 71 с.
168. Дубровин А.С. Сб. научн. тр./Челябинский НИИМ. – Челябинск: Челябинское изд-во, 1963. – Вып. IV. – С. 26 – 32.
169. International J. of Refractory and Hard Metals. – 1983. – V. 2, № 1. – P. 3 – 7.
170. Ковалев Ф.В., Карцев В.Е., Иоффе В.М., Леонов М.Е.//ЖНХ. – 1972. – Т. XVII, № 12. С. 3359 – 3360.
171. Gupta C.K., Bose D.K., Krishnamurthy N.//J. Less-Common Metals. – 1988. – V. 139. – P. 189 – 202.
172. Guddotti R.A., Atkinson G.B., Kesterke D.G.//Bureau of Mines RI 8079, 1976.
173. Krishnamurthy N., Venkataramani R., Garg S.P.//Int. J. Refractory and Hard Met. – 1984. – V. 41.
1. Фллянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов: Справочник. – М.: Metallurgia, 1964. – С. 912.
2. Справочник по редким металлам: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – С. 945.
3. Фаунтейн Р.У., Мак Кинсей С.Р. Ниобий, тантал и их сплавы: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1966, 117 – 204.
4. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал. Metallurgia чистых металлов и их сплавов: Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1968. – С. 312.
5. Свойства элементов: Справочник. – М.: Metallurgia, 1985, – С. 671.
6. Kiji T., Oates W.A.//J. Less-Common Metals. – 1984, – V. 102, № 2. – p. 251 – 279.
7. Gebhard E., Fromm E., Jakob D.//Z. Metallkunde. – 1964. – Bd 55, № 8. – S. 423 – 431.
8. Jehn H., Fromm E.//Metall. – 1972. – Bd. 26, № 10. – S. 1007 – 1011.
9. Taylor A., Doyle N.J.//J. Less-Common Metals. – 1967. – V. 13, № 3. – P. 313 – 330.
10. Колчин О.П., Сумарокова Н.В.//Атомная энергия. – 1978. – Т. 45, № 4. – С. 293 – 294.
11. Rudy E., Windisch St., Bruckl C.E.//Planseeberichte für Pulvermetallurgie. – 1968. – Bd. 16, № 1. – S. 3 – 33.
12. Horz G., Lindenmaier K., Klais R.//J. Less-Common Metals. – 1974. – V. 35, № 1. – P. 97 – 105.
13. Ган Г.Т., Гильберт А., Джаффи Р.И.//Свойства тугоплавких металлов и сплавов: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1968. – С. 28 – 67.
14. Копецкий Ч.В. Структура и свойства тугоплавких металлов. Успехи современного металлостроения. – М.: Metallurgia, 1974. – С. 53.
15. Jorda J.L., Flükiger R., Müller J.//J. Less-Common Metals. – 1980. – V. 75, № 2. – p. 227 – 239.
16. Müller P.//Krist. und Techn. – 1976. Bd 11, № 1. – K3 – K6.
17. Кочержинский Ю.А., Юнко Л.М., Шишкин Е.А.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1980, № 1. – С. 206 – 211.
18. Charlesworth J.P., Macphail I., Madsen P.E.//J. Mater. Sci. – 1970. – V. 5, № 7. – p. 580 – 603.
19. Мацакова А.А., Лазарев Б.Г.//ФММ. – 1973, – Т. 35, № 1. – С. 148 – 156.
20. Vucht J.H.N. van, Ooijen D.J. van, Bruning H.A.C.M.//Philips Res. Repts. – 1965. – V. 20, № 2. – p. 136 – 161.
21. Захаров А.М., Пшокин В.П., Байков А.И.//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1969. – № 6. – С. 104 – 108.
22. Чернов Д.Б., Шиняев А.Я.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 5. – С. 211 – 219.
23. Flewitt P.E.J.//J. Appl. Crystallography. – 1972, – V. 5, № 6. – P. 423 – 425.
24. Nakai K., Kinochita C., Kitajima S.//J. Nucl. Materials. – 1981. – V. 98, № 1 – 2. – P. 131 – 143.
25. Wilhelm H.A., Carlson O.N., Dickinson J.M.//J. Metals. – 1954. – V. 6. – P. 915 – 918.
26. Прокофьев Д.И.//Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 4. – С. 222 – 225.
27. Кочержинский Ю.А., Василенко В.И.//ДАН СССР. – 1981., Т. 257, № 2, 371 – 373.
28. Balakrishna S.S., Mallik A.K.//US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. – 1978, № 496/2, p. 1200 – 1219.
29. Троицкий Б.С., Захаров А.М., Карсанов Г.В., Варгасова Л.Л.//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1983. № 3. – С. 77 – 80.

30. *Захаров А.М., Карсанов Г.В., Троицкий Б.С., Вергасова Л.Л.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – № 1. – С. 200 – 202.
31. *Попов И.А., Рабезова В.И.*//Титан и его сплавы. – М.: Изд. АН СССР, – 1962. Вып. 7. – С. 105.
32. *Попов И.А., Рабезова В.И.*//ЖНХ. – 1962. – Т. 7, № 2. – С. 436.
33. *Захаров А.М., Новик Ф.С., Даниеля Е.П.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1970. – № 5. – С. 212 – 221.
34. *Хезай И.К., Будберг П.Б.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1971. – № 1. – С. 206 – 210.
35. *Оно К., Moriуата J.*//J. Less-Common Metals. – 1981. – V. 79, № 2. – P. 255 – 260.
36. *Дружинин И.И., Захаров А.М., Новиков И.И.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1972. – № 1. – С. 118 – 121.
37. *Емельянов В.С., Годин Ю.Г., Сучков И.И., Ястребков А.А.*//Металлургия и металлведение чистых металлов. Вып. 6. – М.: Атомиздат, 1967. – С. 92.
38. *Захаров А.М.* Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. – М.: Металлургия, 1980. – С. 255.
39. *Rudy E., Bruckl С.Е., Windisch Sr.*//Trans. MS of AIME. – 1967. – V. 229, № 11. – P. 1796 – 1808.
40. *Попова Н.М., Федоров Т.Ф., Шамрай Ф.И.*//Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. – С. 101 – 106.
41. *Попова Н.М., Шамрай Ф.И.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1972, № 2. – С. 185.
42. *Шамрай Ф.И., Харитонов В.И., Горшкова Л.В.* Сплавы вольфрама, молибдена и ниобия с бором и углеродом. – М.: Наука, 1974. – 117 с.
43. *Савицкий Е.М., Захаров А.М.*//Исследование сплавов цветных металлов. – Вып. 4. – М.: Изд. АН СССР, 1963. – С. 108 – 116.
44. *Савицкий Е.М., Захаров А.М.*//ЖНХ. – 1964. – Т. 9, № 10. – С. 2427 – 2432.
45. *Савицкий Е.М., Захаров А.М.*//ЖНХ. – 1962. – Т. 7, № 11. – С. 2575 – 2580.
46. *Агеев Н.В., Шамрай Ф.И.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1, № 8. – С. 1277 – 1284.
47. *Хезай И.К., Будберг П.Б.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 1. – С. 226 – 229.
48. *Савицкий Е.М., Захаров А.М.*//ЖНХ. – 1964. – Т. 9, № 9. – С. 2261 – 2263.
49. *Захаров А.М., Савицкий Е.М.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1965. № 1. – С. 151 – 159.
50. *Mc Adams G.D.*//J. Inst. of Metals. 1968. – V. 96, № 1. – P. 13 – 16.
51. *Захаров М.В., Захаров А.М.* Жаропрочные сплавы. – М.: Металлургия, 1972. 384 с.
52. *Abrahamson E.P.*//Trans. of Metals. – 1961. – V. 211. – P. 1196 – 1199.
53. *Савицкий Е.М., Барон В.В., Иванова К.Н.*//Инженерно-физический журнал. – 1958. – № 11. – С. 38.
54. *Прокошкин Д.А., Васильева Е.В.*//Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. – М.: Наука, 1968. – С. 96 – 105.
55. *Трефилов В.И., Моисеев В.Ф.* Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. – Киев; Наукова Думка, 1978. – 238 с.
56. *Григоревич В.К., Шефтель Е.Н.* Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 303 с.
57. *Троицкий Б.С., Захаров А.М., Вергасова Л.Л., Власов П.Н.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1981. – № 6. – С. 71 – 74.
58. *Тугоплавкие материалы в машиностроении: справочник.* – М.: Машиностроение, 1967. – 392 с.
59. *Мальцев М.В.* Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 488 с.
60. *Корнеев Н.И., Певзнер С.Б., Разуваев Е.И., Емельянов В.Б.* Обработка давлением тугоплавких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 439 с.
61. *Борисенко А.И., Хашковский С.В.* Защита изделий из ниобиевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии. – Л.: Наука, 1986. – 40 с.
62. *Титц Т., Уилсон Дж.* Тугоплавкие металлы и сплавы: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969. – 352 с.
63. *Савицкий Е.М., Барон В.В., Ефимов Ю.В., Бычкова М.И., Мызенкова Л.Ф.* Металловедение сверхпроводящих материалов. – М.: Наука, 1969. – 265 с.
64. *Прецизионные сплавы: Справочник.* – М.: Металлургия, 1974. С. 409 – 422.
65. *Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Козлова Н.Д., Михайлов Б.П., Мызенкова Л.Ф., Доронькин Е.Д.* Сверхпроводящие материалы. – М.: Металлургия, 1976. – 295 с.
66. *Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Зволинский О.И.*//Структура и свойства сверхпроводящих материалов: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1974. – С. 7 – 14.
67. *Каниковский В.Б.* Разработка ниобиевых сплавов с заданным коэффициентом линейного расширения и повышенной пластичностью: Дис. канд. техн. наук. – М., 1980.
68. *Мальцев М.В., Байков А.И., Соловьев В.Я.* Технология производства ниобия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1966. – 291 с.
69. *Борисенко А.И.* Защита ниобия от высокотемпературной газовой коррозии. – М. – Л.: Изд. АН СССР, 1961. – 40 с.
70. *Lorenz R.H., Michael A.B.*//J. Electrochem. Soc. – 1961. – V. 108, № 9. – P. 885 – 888.
71. *Gadd J.D.*//Refractory Metals and Alloys IV. N-Y. etc. – 1967. – V. 41. – P. 919 – 941.
72. *Сб. Высокотемпературные неорганические покрытия.* Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. – 339 с.
73. *Усов Л.Н., Борисенко А.И.* Применение плазмы для получения высокотемпературных покрытий. – М. – Л.: Наука, 1965. – 85 с.
74. *Svedberg R.C.*//Proceedings Symp. "Prop. Higt Temp. Alloys with Emphasis Environ. Eff.", Las Vegas, 1976, Princeton, – N-Y., 1976. – P. 331 – 362.
75. *Sims С.Т., Klopp W.D., Jaffee R.I.*//Trans. ASM. – 1959. – V. 51. – p. 256 – 281.
76. *Залкинд М., Лемке Ф., Джордж Ф.*//Монокристалльные волокна и армированные ими материалы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 464 с.
77. *Гуляев А.П.* Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1982. – 145 с.

К главе 6

1. *Филинд М.А., Семенова Е.И.* Свойства редких элементов: Справочник. – М.: Металлургия, 1964. – 912 с.
2. *Справочник по редким металлам:* Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 945 с.
3. *Фунтейн Р.У., Мак Кинсей С.Р.*//Ниобий, тантал и их сплавы: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1966. – С. 117 – 204.
4. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал. Металлургия чистых металлов и их сплавов: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
5. *Свойства элементов: Справочник.* – М.: Металлургия, 1985. – 671 с.
6. *Ган Г.Т., Гильберт А., Джаффи Р.И.*//Свойства тугоплавких металлов и сплавов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1968. – С. 28 – 67.
7. *Hosseini S.M.*//Z. Metallkunde. – 1976. – Bd 67, № 2. – S. 123 – 127.
8. *Brauer G., Hermann R.*//Z. anorg. Chem. – 1953. – Bd 274. – S. 11 – 23.
9. *Köbler U., Schober T.*//J. Less-Common Metals. – 1978. – V. 60, № 1. – p. 101 – 107.
10. *Geils R.H., Potter D.I.*//Met. Trans. – 1973. – V. 4, № 6. – P. 1469 – 1474.

11. *Gebhard E., Seghezzi H.D., Fromm E.*//Z. Metallkunde. – 1961. – Bd 52, № 9. S. 464 – 476.
12. *Jehn H., Olzi E.*//J. Less-Common Metals. – 1972. – V. 27, № 3. – P. 297 – 309.
13. *Заславский А.И.* и др.//ДАН СССР. – 1955. – Т. 104. – С. 409 – 411.
14. *Латицкий А.В.* и др.//Вестник МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук. – 1954. – № 2. – С. 85 – 89.
15. *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов. Второе дополнение: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
16. *Fromm E., Roy U.*//J. Less-Common Metals. – 1965. – V. 8, № 1. – P. 73 – 75.
17. *Смирнова В.И., Ормонт Б.Ф.*//ЖФХ. – 1956. – Т. 30. – С. 1327 – 1342.
18. *Oden L.L., Deardorff D.K., Copeland M.J., Kato H.*//Rept. Investig. Bur. Mines, US Dept. Interior. – 1964. – № 6521. – P. 12.
19. *Krug M.P., Oden L.L., Romans P.A.*//Met. Trans. – 1975. – V. 6, № 5. – P. 997 – 1002.
20. *Moffatt W.G.* Binary phase Diagrams handbook. V. 2. Gen. El., Schenectady. – N.-Y., 1976.
21. *Carlson O.N.*//AIME Met. Soc. Conf., v. 2. "Reactive Metals", Intersc. Publ., Inc. – N.-Y.: 1959. – S. 277 – 293.
22. *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов. Первое дополнение. Т. 2: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.
23. *Williams D.E., Pechin W.H.*//Trans. ASM. – 1958. – V. 50. – P. 1081 – 1089.
24. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Т. 2: Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
25. *Нефедов А.П., Соколовская Е.М., Григорьев А.Т., Соколова И.Г.*//Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1965. – Т. 1, № 5. – С. 715 – 720.
26. *Григорьев А.Т., Соколовская Е.М., Нефедов А.П., Соколова И.Г.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1966. – № 3. – С. 183 – 192.
27. *Еременко В.Н., Комарова С.А., Третьяченко Л.А.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1968. – № 4. – С. 180 – 182.
28. *Захаров М.В., Захаров А.М.* Жаропрочные сплавы. – М.: Металлургия, 1972. – 384 с.
29. *Schmidt F.F., Bartlett R.S., Ogden H.R.*//Trans. MS of AIME. – 1963. – V. 227, № 4. – P. 856 – 864.
30. *Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Цыганова И.А.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1967. – № 6. – С. 112.
31. *Abrahamson E.P.*//Trans. of ASM. – 1961. – V. 211. – P. 1196 – 1199.
32. *Buckman R.G., Goodspeed R.G.*//Refractory Metals and Alloys. Metallurgy and Technology. – N.-Y., London: 1968, 373 – 394.
33. *Клорр W.D.* и др.//Trans. of ASM. – 1961. – V. 53. – P. 637 – 653.
34. *Константинов В.И., Поляков Е.Г.* Сплавы тантала с ниобием. – Л.: Наука, 1979. – 170 с.
35. *Eberts H.*//Corrosion. – 1965. – V. 21, № 10. – P. 337 – 339.
36. *Гуляев А.П., Моргунова Н.Н., Клытин Б.А.*//Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка, 1968. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1970. – 245 с.
37. Тугоплавкие материалы в машиностроении: справочник. – М.: Машиностроение, 1967. – 392 с.
38. *Корнеев Н.И., Певзнер С.Б., Разуваев Е.И., Емельянов В.Б.* Обработка давлением тугоплавких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 439 с.
39. *Трефилов В.И., Моисеев В.Ф.* Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. – Киев: Наукова Думка, 1978. – 238 с.
40. *Ammon R.L., Harrod D.L.*//Refractory Metals and Alloys IV. V. 1, Metal. Soc. Cond., v. 41. – N.-Y., London: 1967. – P. 423 – 442.
41. *Залкинд М., Лемке Ф., Джордж Ф.*//Монокристалльные волокна и армированные ими материалы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 464 с.
42. Тугоплавкие и редкие металлы и сплавы: справочник. – М.: Металлургия, 1977. – 239 с.
43. *Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Поварова К.Б.* и др. Тугоплавкие металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 352 с.
44. *Гуляев А.П.* Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1982. – 145 с.
45. *Гуляев А.П., Селянская Н.П.*//Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – № 3. – С. 239 – 246.
46. *Шамбан Н.П., Ревенко Л.Н., Беллев С.А.*//Коррозионностойкие металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1968. – С. 3 – 7.
47. *Романушкина А.Е., Полякова К.К.*//Хим. промышленность. – 1959. – № 6. – С. 535 – 537.
48. *Сухотин А.М., Зотиков В.С.* Химическое сопротивление материалов. – Л.: 1975. – 401 с.
49. *Kieffer R., Sedlatschek K., Braun H.*//Z. Metallkunde. – 1959. – Bd 50, № 1. – S. 18 – 24.
50. *Мальцев М.В.* Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 343 с.
51. *Пентекост Дж.Л.*//Высокотемпературные неорганические покрытия. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1968. – С. 20 – 143.
52. *Сри О.О., Джейер М.М.*//Исследования при высоких температурах: Пер. с англ. – М.: Наука, 1967. – С. 442 – 462.

Производственное издание

Абрам Наумович Зеликман
Борис Георгиевич Коршунов
Александр Вячеславович Елютин
Анатолий Михайлович Захаров

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Редактор издательства М.И.Заславская
Художественный редактор А.А.Якубенко
Технический редактор О.Б.Маркова
Корректоры О.М.Лебедева, В.С.Колгаиова
Обложка художника Б.Г.Дударева

ИБ № 3304

Подписано в печать 03.04.90. Т-08124. Формат бумаги 60x90 1/16. Бумага
офсетная № 2. Печать офсетная. Усл.печ.л. 18,5. Усл.кр.-отт. 18,75.
Уч.-изд.л. 19,9. Тираж 1105 экз. Заказ 1234 Цена 1 р. Изд. № 1556

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ оператором Л.В.Сизовой

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия"
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д.14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
при Государственном комитете СССР по печати
109033, г.Москва, Волочавская ул., 40