

РАФИНИРОВАНИЕ ТАНТАЛОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Проведено аналіз різних методів рафінування танталової вторинної сировини, що дозволяють довести відходи танталу (скрап, порошок) до кондиційного стану щодо вмісту металевих і газових домішок.

Проведен анализ различных методов рафинирования танталового вторичного сырья, позволяющих довести отходы тантала (скрап, порошок) до кондиционного состояния по содержанию металлических и газовых примесей.

Наиболее вредными примесями, оказывающими отрицательное влияние на механические свойства тантала и его сплавов, являются примеси, образующие твердые растворы внедрения, прежде всего кислород, азот, водород и углерод.

Для рафинирования окисленного танталового скрапа предложен способ [1], включающий измельчение скрапа до крупности -30 меш, смешивание с углеродистым восстановителем, брикетирование и нагрев в плазменной печи до температуры выше точки плавления тантала под давлением инертного газа $1 \cdot 10^4 \dots 1 \cdot 10^5$ Па для уменьшения летучести оксидов тантала. Количество вводимого углерода должно быть бо-лее 90 % от стехиометрического в расчете на образование его оксида.

В другом патенте [2] предложен способ глубокой очистки металлического тан-тала от примесей кислорода и углерода плазменным рафинированием с использова-нием газовой смеси He (3...6 %) H_2 . В результате очистки содержание контролируемых примесей в тантале снижается, %: кислорода – от 1,07 до (0,44...0,65) и углерода – от 1,58 до (0,013...0,098). Применение смеси на основе аргона не позволяет достичь аналогичных результатов по очистке тантала.

Актуальной задачей является также очистка от кислорода танталовых конден-саторных порошков. Такие порошки должны обладать большой удельной поверхностью, поскольку электрическая емкость напрямую зависит от нее. Однако большая величина поверхности обуславливает высокое содержание кислорода в порошках, которое еще больше возрастает после агломерации порошков, необходимой для повышения их текучести. В любом случае содержание кислорода в порошках не должно превышать предела его растворимости в тантале, так как в противном случае выделение оксидов явится причиной ускоренной кристаллизации анодной оксидной пленки под воздействием электрического поля большой напряженности. Снижение содержания кислорода в танталовых порошках может быть достигнуто путем их термообработки в присутствии металлов – раскислителей, обладающих высоким давлением паров, например магния [3,4].

Помимо кислорода, в танталовых порошках, полученных электролизом, может быть повышенное содержание натрия, калия и фтора. Термодинамический анализ [5] показал возможность восстановления тантала магнием из соединений $K_4Ta_4O_5F_{14}$ и TaO_2F , обнаруженных в порошках рентгенофазовым анализом. Параметры проведения эксперимента были следующими: площадь поверхности порошков ~ 1 м²/г, температура термообработки 800 °С, выдержка 1...3 ч, содержание магния – 3 % от массы порошка. Продукты восстановления и избыточный магний удаляли обработкой по-

© Колобов Г.А., Елютин А.В., 2012

рошка в 10 %-ой соляной кислоте. Содержание примесей в порошке до/после термообработки составило, % масс.: кислорода – 0,62/0,25, фтора – 0,32/0,10, калия – 0,14/0,004, натрия – 0,11/0,003.

Весьма эффективным является рафинирование танталового скрапа методом электронно-лучевой плавки (ЭЛП). Вакуумная ЭЛП тантала снижает содержание большинства металлических примесей по сравнению с исходным материалом на один – два порядка, заметно уменьшается и содержание примесей внедрения. Механизм очистки заключается в дегазации и испарении легколетучих примесей. В работе [6] установлено, что ЭЛП является эффективным методом для удаления испарением легколетучих примесей со значениями коэффициента очистки $\alpha > 100$, малоэффективна для примесей со значениями $\alpha = 1...30$ и не эффективна для примесей с $\alpha < 1$. Применение ЭЛП не обеспечивает глубокой очистки от вольфрама, но эффективно для очистки тантала от примесей внедрения: кислорода, азота, водорода и углерода.

Экспериментальное сравнение эффективности рафинирования тантала при использовании радиальной и аксиальной схем электронно-лучевого нагрева показало, что при радиальном электронно-лучевом нагреве и вертикальной подаче расходуемой заготовки обеспечивается более глубокая очистка тантала от примесей внедрения и повышается выход годного металла [7].

В металлургии редких металлов электрорафинирование в солевых расплавах применяется как для получения порошков, так и для рафинирования черновых металлов и отходов [8]. Электрохимическим методом рафинирования можно получать порошки необходимой дисперсности и высокой степени чистоты не только по металлическим, но и газовым примесям. Процессом можно эффективно управлять, выбирая состав электролита и изменяя значения катодной и анодной плотностей тока и температуры. Процесс реализуется в герметичной аппаратуре в атмосфере инертного газа, что, с одной стороны, способствует глубокой очистке металлов, с другой, делает его экологически безвредным. Высокочистые порошки тугоплавких редких металлов (*Zr*, *Hf*, *Nb*, *Ta*), скандия и РЗМ могут быть использованы при изготовлении мишеней для магнетронного распыления.

Метод электролитического рафинирования в расплавленных солях в применении к металлам IV и V групп (в том числе, тантала) наиболее эффективен при очистке их от металлов VI группы, в частности вольфрама и молибдена. Одновременно происходит глубокая очистка от наиболее трудноудаляемых из тугоплавких металлов примесей внедрения. В опытных партиях тантала и ниобия, полученных в ИХТРЭМС КНЦ РАН [9], содержание большинства примесей ниже, чем в аналогичной продукции компании «*Goodfellow*» – одного из мировых лидеров в производстве порошков и распыляемых мишеней.

В работе [10] проводили электролитическое рафинирование отходов тантала и снятие танталовых покрытий с проволоки. Электролиз вели в эвтектической смеси *KCl-LiCl* при температуре 400...700 °С и анодной плотности тока 0,5 А/см². Введение в электролит фтористых солей улучшает степень очистки тантала от примесей, но уменьшает выход металла вследствие того, что тантал во фторидных средах растворяется в более высокой валентности, чем в хлоридных.

Для рафинирования тантала в работе [11] рекомендуются следующий состав электролита и режим электролиза, % масс.: 20 *K₂TaF₇*, 50...60 *NaCl*, 15...30 *NaF*, температура - 840...940 °С, катодная плотность тока – 0,8 А/см². С увеличением

концентрации NaF в электролите и повышением температуры выход по току возрастает. Рафинируемый металл помещали в перфорированную корзину из никеля или молибдена. На катоде (из стали, никеля или молибдена) осаждали чистый тантал в виде дендритных сростков. Электролиз проводили в атмосфере аргона или гелия. В результате рафинирования содержание большинства металлических примесей, а также углерода снижается на 1...5 порядков, ниобия – в 5...7 раз. Менее эффективна очистка от кислорода, поскольку кислородные соединения тантала растворимы во фторидно-хлоридном электролите и разряжаются на катоде совместно с танталом в виде низших оксидов. Очистка металла от кислорода достигается сочетанием электролитического рафинирования с последующей электронно-лучевой плавкой.

Наиболее систематизированные исследования электролитического рафинирования тантала проведены в институте Гиредмет (г. Москва) [12,13]. Основные параметры процесса изменяли в следующих пределах:

– концентрация фтортантата калия, %	10...30
– плотность тока, A/cm^2 :	
– начальная катодная	0,001...10
– анодная	0,0001...0,5
– температура электролита, °C	400...800
– содержание в электролите, %:	
– NaF	0...15
– Ta_2O_5	0...5
– длительность единичного цикла электролиза, ч	0,5...1

Электролиты были составлены на основе легкоплавких композиций галогенидов щелочных металлов (Li , Na , K , Cs), в которые вводили расчетные количества K_2TaF_7 . В качестве растворимого анода использовали различные черновые материалы, в том числе слитки, полученные плазменной плавкой пылевидных возгонов электронно-лучевых и вакуумно-дуговых печей, содержащих 80...85 % тантала и 2...4 % примесей внедрения, и танталовые отходы (листовая обрезь, прутки, проволока, кусковые отходы слитков, отработанные аноды конденсаторов), содержащие 94,5... 99,5 % тантала и 0,05...1,50 % примесей внедрения. Катодами служили никелевые, стальные и молибденовые стержни.

В работе [12] установлено, что с уменьшением радиуса катиона по ряду $Cs^+ \Rightarrow Li^+$ и увеличением радиуса аниона соли-растворителя по ряду $F^- \Rightarrow Br^-$ дисперсность танталового порошка повышается. Повышение начальной катодной плотности тока, снижение температуры и концентрации K_2TaF_7 , а также введение в состав электролита кислородсодержащих соединений также способствуют образованию мелкокристаллических порошков. Введение в состав электролита 10...12 % NaF , наоборот, приводит к резкому укрупнению кристаллов. Показано также, что выход по току и содержание металла в катодном осадке снижаются при уменьшении концентрации K_2TaF_7 и температуры и увеличении начальной катодной плотности тока. Введение в состав электролита NaF , увеличение температуры электролиза и концентрации K_2TaF_7 стабилизируют процесс, приближая выход по току к 100 %. Содержание металла в катодном осадке тем выше, чем крупнее кристаллы катодного тантала.

В работе [13] экспериментально показана возможность глубокой очистки тантала от большинства металлических примесей, углерода, азота, кислорода. Проведение процесса при низкой анодной плотности тока в электролите,

содержащем 7...12 % NaF , позволяет увеличить интервал допустимых значений анодной плотности тока, при которых возможно проведение электролиза без загрязнения катодного тантала примесями железа, молибдена и никеля, являющихся материалами элементов конструкции электролизера. Содержание металлических примесей в электролитически рафинированном тантале составляет $10^{-5}...10^{-7}$ %, а содержание примесей внедрения – $10^{-4}...10^{-5}$ %. Значение остаточного электросопротивления ($R\ 300\ K/R\ 4,2\ K$) электролитического металла в зависимости от чистоты составило 150...600, после отжига – 1200...2000.

Глубокое разделение тантала и ниобия во фтортанталатных системах ввиду близости их электрохимических свойств не представляется возможным. При содержании 0,1...20,0 % ниобия в анодном черновом тантале кратность очистки составляет 5...15. Поэтому, если не стоит задача получения чистого по ниобию (< 0,05 % Nb) тантала, то электрорафинирование позволяет в одну стадию очистить черновой металл от всех примесей. В то же время, если требуется получить металл высокой чистоты (например, для ядерно-физических исследований или при изготовлении материалов для микроэлектроники), черновой металл должен пройти предварительную химическую переработку (хлорирование, ректификацию хлоридов, водородное восстановление, растворение, экстракцию, металлотермическое восстановление). Это необходимо для того, чтобы снизить содержание ниобия в черновом тантале до значения, отличающегося от требуемого в конечном продукте не более чем в 5...10 раз, что обеспечит эффективность электролитического рафинирования.

Таким образом, электролиз с растворимым анодом в расплавленных электролитах характеризуется высокими технико-экономическими показателями: выход по току близок к 100 %, прямое извлечение в металл составляет 85...90 %, общее извлечение – 95...96 %, степень выработки анодного металла – 70...90 %.

Одним из способов переработки отходов электролиза оксифторидных расплавов тантала и ниобия является выщелачивание отработанного электролита следующего состава, % масс.: 12,0...12,3 ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$), 0,13...0,17 Fe , 0,12...0,96 Ti , остальное – калий, фтор, хлор, а также примеси, в частности кремний. Были опробованы два варианта выщелачивания: выщелачивание размолотых сухих отходов водой с последующей нейтрализацией пульпы аммиаком до $pH = 8,0...8,5$ и отмывкой осадка гидролизированных фторидов и выщелачивание электролита после мокрого размола отходов с нейтрализацией пульпы. Второй вариант предпочтительней, так как исключает операции сушки, просеивания и доизмельчения электролита. Конечный продукт после сушки содержал, % масс.: 63,0 ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$), 7,0...7,9 Fe , 3,0...3,2 Cl , 0,5...0,7 F , 0,34...0,35 Ti . Прямой выход тантала и ниобия при переработке отходов составил 98,5 %.

Была также исследована схема, включающая экстракцию трибутилфосфатом выделенных из электролита технических гидроксидов. Извлечение тантала и ниобия в готовый продукт – прокаленные оксиды тантала и ниобия (V), содержащие менее 0,01 % титана и около 0,30 % кремния, составило 94...96 %.

Тантал самой высокой степени чистоты может быть получен с применением физических методов рафинирования, например зонной плавки [14]. Зонная плавка обеспечивает удаление примесей как по механизму зонной перекристаллизации, так и путем их испарения с поверхности расплавленной зоны. До проведения зонной плавки тантала необходима предварительная очистка его от примесей,

трудно удаляемых при зонной плавке: кремния, углерода, молибдена, вольфрама и ниобия. После зонной плавки проводится финишная очистка тантала от газовых и газообразующих примесей путем высокотемпературного сверхвысоковакуумного ($1 \cdot 10^{-8}$ Па) отжига.

Заключение. В настоящее время не существует какого-либо универсального метода, обеспечивающего одинаково эффективную очистку тантала от всех примесей. Достигнуть максимального эффекта можно сочетанием технологических методов, основанных на различных физико-химических принципах, например совмещением электролитического рафинирования и зонной плавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рафинирование тантала и его скрапа с помощью углерода [Текст] : пат. 6197082 США: МПК⁷ С 22 В 34/24 / *H. C. Starck, R. A. Dorvel, L. N. Shekhter, R. W. Simon.* – Заявл. 17.02.1999, опубл. 06.03.2001.
2. Способ рафинирования тантала плазменным переплавом [Текст] : пат. 5972065 США: МПК⁶ С 21 В 11/10 / *P. S. Dunn, D. R. Korzekwa.* – Заявл. 10.07.1997, опубл. 26.10.1999.
3. Метод деоксидации танталовых материалов [Текст] : пат. 4722756 США / *R. A. Hard.* – Оpubл. 02.02.1988.
4. *Орлов, В. М.* Рафинирование натриетермических танталовых порошков от кислорода [Текст] / В. М. Орлов, Т. Ю. Прохорова, В. В. Сухоруков и др. // Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии : тез. докл. симпозиума. – М., 1996. – С. 73-74.
5. *Орлов, В. М.* Возможности твердофазного рафинирования порошков тантала [Текст] / В. М. Орлов, Т. Ю. Прохорова, В. В. Сухоруков // Редкие металлы и порошковая металлургия : тез. докл. конф. – М. : Альтекс, 2001. – С. 18-19.
6. *Пилипенко, Н. Н.* Рафинирование тантала методом электронно-лучевой плавки [Текст] / Н. Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – № 1. – С. 37-39.
7. *Ахонин, С. В.* Эффективность рафинирования и потери на испарение при электронно-лучевой плавке тантала [Текст] / С. В. Ахонин // Проблемы современной электрометаллургии. – 2000. – № 3. – С. 33-37.
8. *Елизарова, И. Р.* Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков [Текст] / И. Р. Елизарова, О. В. Макарова // Редкие металлы и порошковая металлургия : тез. докл. конф. – М. : Альтекс, 2001. – С. 18.
9. Электролитическое нанесение покрытий и электрорафинирование редких металлов в солевых расплавах [Текст] / *В. П. Маслов, Е. Г. Поляков, Л. П. Полякова, П. Т. Стангрит* // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 66-70.
10. *Ничков, И. Ф.* и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1962. – № 4. – С. 132.
11. *Балихин, В. С.* // Известия АН СССР. Металлы. – 1969. – № 6. – С. 79-84.
12. *Елютин, А. В.* Электролитическое рафинирование ниобия и тантала в хлоридно-фторидных расплавах. Часть II [Текст] / А. В. Елютин, В. Е. Карцев, Ф. В. Ковалев // Цветные металлы. – 1996. – № 3. – С. 48-54.
13. *Елютин, А. В.* Электролитическое рафинирование ниобия и тантала в хлоридно-фторидных расплавах. Часть III [Текст] / А. В. Елютин, В. Е. Карцев, Ф. В. Ковалев // Цветные металлы. – 1996. – № 7. – С. 45-53.
14. Электронно-лучевая зонная плавка ванадия, ниобия, тантала [Текст] / *В. М. Ажамжа, В. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко* / Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра : материалы междунар. науч.-техн. конф. – К. : ІВЦ «Політехніка», 2002. – С. 220-225.