

УДК 669.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТЕЙ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОЛЬФРАМА

В.Г. Глебовский², Г.П. Ковтун¹, Н.Г. Ковтун¹, Е.Д. Штинов²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАНУ

61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1, Украина

E-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua

²Институт физики твердого тела РАН

142432, г. Черногоровка Московской обл., ул. Институтская, 2, Россия

Поступила в редакцию 15 января 2009 г.

Исследованы процессы глубокого рафинирования вольфрама с использованием комплекса химических и физических методов в определенной последовательности: ионный обмен, термическое разложение, зонная сублимация, водородное восстановление, электронно-лучевая зонная плавка. После рафинирования комплексными методами, большинство примесных элементов (~60 элементов), содержащихся в вольфраме, находятся на уровне $10^{-6} \div 10^{-7}$ ат. %, а отношение электросопротивлений $R_{300K}/R_{4.2K}$ монокристаллических образцов вольфрама достигает 100000. Данный уровень чистоты вольфрама соответствует лучшим мировым достижениям. У высокочистых монокристаллов вольфрама в области гелиевых температур обнаружен ряд новых свойств, не наблюдавшихся ранее: аномально высокое магнитосопротивление, изменение величины коэффициента Холла, появления статического скин-эффекта.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вольфрам, комплексное рафинирование, высокочистые монокристаллы, свойства

Вольфрам обладает комплексом уникальных свойств: высокой температурой плавления, высокими показателями прочности, модуля Юнга, износостойкости, радиационной стойкости и др. Это обуславливает широкое применение вольфрама в микроэлектронике, для создания различных жаропрочных сплавов, аппаратов космической техники, элементов дивертора термоядерных установок. Однако физико-механические свойства и новые области применения вольфрама в значительной мере определяются уровнем его чистоты. Последние достижения в повышении уровня чистоты и структурного совершенства монокристаллов вольфрама создали перспективу использования их в качестве дефлекторов для управления пучками релятивистских заряженных частиц, мишеней-ковертеров в источниках пучков позитронов, монокристаллических игл сканирующих зондовых микроскопов. Высокочистые и структурно совершенные монокристаллы вольфрама являются прекрасными объектами для фундаментальных исследований физико-химических свойств. С повышением чистоты высокочистых монокристаллов вольфрама проявляются новые особенности свойств, которые в обычном состоянии завуалированы примесными элементами.

Целью настоящей работы является исследование процессов глубокого рафинирования вольфрама с использованием комплекса химических и физических методов и изучение особенностей некоторых свойств вольфрама в высокочистом монокристаллическом состоянии.

МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ

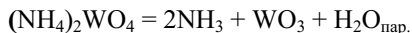
Для рафинирования вольфрама использовались разнообразные методы очистки в определенной последовательности. Каждому методу очистки присущий свой механизм разделения примесных элементов, что позволяет при комплексном их применении достигать максимальной степени очистки. Из-за высокой конечной степени чистоты вольфрама элементные методы контроля примесного состава (масс-спектральные, химико-спектральные, атомно-абсорбционные и др.) по многим примесям находятся на пределе их обнаружения. Поэтому для оценки суммарной чистоты вольфрама использовался метод измерения относительных остаточных сопротивлений $R_{300K}/R_{4.2K}$, где R_{300K} и $R_{4.2K}$ сопротивление металла при комнатной и гелиевой температурах [1].

Поскольку основная часть трудноудаляемых примесей попадает в металл из исходного сырья, одной из важных задач становится обеспечение необходимого уровня чистоты вольфрамата аммония, из которых получают трёхокись вольфрама, а затем и сам вольфрам. На этом этапе была использована 4-х стадийная химическая очистка (ионный обмен, термическое разложение, зонная сублимация, водородное восстановление). Одним из наиболее перспективных для этой цели оказался метод ионного обмена, позволяющий производить очистку растворов вольфрамата аммония от двух- и трёхвалентных металлов-примесей, а также решать сложную проблему очистки соединений вольфрама от молибдена. Нам представляется, что наиболее продвинутыми в этом направлении работами являются исследования [2-4].

Очистку вольфрамата аммония производили на сильноосновном анионите АМ-п. Этот анионит селективно поглощает тиокомплексы молибдена, которые образуются при добавлении к исходному раствору вольфрамата

аммония дозированных количеств сульфида аммония, обеспечивающих перевод молибдена в тиокомплекс типа $[\text{MoS}_4^{2-}]$. Одновременно идёт очистка от примесей металлов сероводородной группы (Fe, Pb, Co, Ni, Cu и др.). Содержание Mo в очищенной соли вольфрама на анионите АМ-п снизилось по данным эмиссионно-спектрального анализа с $1 \cdot 10^{-3}$ до $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ мас. % (в пересчёте на оксид вольфрама).

Следующий этап состоял в термическом разложении при $600-800^\circ\text{C}$ порошка вольфрамата аммония с получением WO_3 по реакции:



Полученный оксид вольфрама WO_3 подвергался очистке методом зонной сублимации со скоростью перемещения зоны 20 мм/час в потоке кислорода при температуре $900-950^\circ\text{C}$ (рис. 1). Диаметр реактора составлял 40-45 мм, длина засыпки - 500 мм, скорость подачи кислорода - 50-60 мл/мин. Эффект зонной сублимации оксида вольфрама WO_3 в токе кислорода заключается в следующем: кислород препятствует термическому разложению высшего оксида вольфрама WO_3 на низшие оксиды, которые менее летучи; нелетучие оксиды примесей не переносятся вместе с WO_3 и остаются в начальной части реактора, а легколетучие оксиды примесей собираются в начальной части очищаемого оксида (конечная часть реактора).

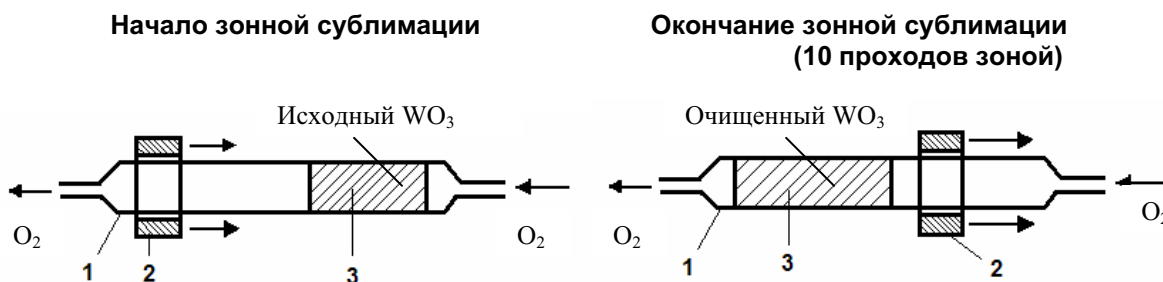
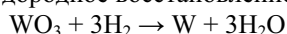


Рис. 1. Схема зонной сублимации оксида вольфрама. 1-реактор, 2-печь-зона, 3-оксид.

На заключительной стадии проводилось водородное восстановление по реакции:



в присутствии йода для дальнейшей доочистки от легколетучих примесей. Температура восстановления составляла $700-750^\circ\text{C}$. Для восстановления 500-1000 г требовалось 3-5 часов.

Восстановленный мелкозернистый порошок прессовали в бруски прямоугольной формы, которые затем подвергали многократному переплаву в высоком вакууме на установке электронно-лучевой зонной плавки (рис. 2). Результатом этого процесса была глубокая очистка вольфрама от газовых и металлических примесей.

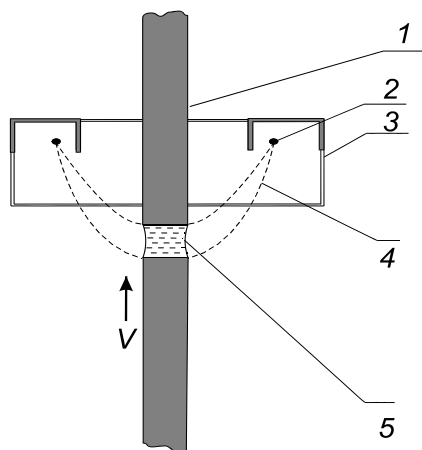


Рис.2. Принципиальная схема зонной плавки вольфрама с электронно-лучевым нагревом.

1 - переплавляемый образец; 2 - эмиттер электронов; 3 - фокусирующий электрод; 4 - электронный пучок; 5 - расплавленная зона; V - направление движения расплавленной зоны.

веса рафинируемого металла и примесного элемента и примесного элемента (для идеальных растворов $\gamma_i \cong 1$).

Из анализа расчетных данных по уравнению (1) следует: удаление примесей из вольфрама со значениями $\alpha > 1 \div 50$ (Re, Ta, Nb, Mo, Ir, Os) будет незначительным и с потерей массы основы $10 \div 15$ %. Наиболее

Среди металлических элементов вольфрам обладает самой высокой температурой плавления (3693 K) и основной эффект глубокой очистки вольфрама в процессе зонной плавки достигается в основном за счет испарения примесных элементов с поверхности жидкой зоны в вакууме. Степень очистки вольфрама от примесных элементов в процессе плавки можно оценить из выражения [5]

$$\lg \frac{C_i}{C_0} = (\alpha - 1) \lg \frac{W}{W_0}, \quad (1)$$

связывающее относительное изменение (C_i/C_0) примесного элемента с изменением массы (W/W_0) рафинируемого металла. Здесь C_0 и C_i , W_0 и W соответственно концентрация примесного элемента и масса рафинируемого металла до и

после вакуумной плавки; $\alpha = \frac{\gamma_i p_i^0}{p^0} \left(\frac{M}{M_i} \right)^{1/2}$ - коэффициент

очистки, где p^0 и p_i^0 , M , M_i соответственно упругость пара рафинируемого металла и примесного элемента при температуре плавления рафинируемого металла; молекулярные

веса рафинируемого металла и примесного элемента; γ_i - коэффициент активности примесного элемента (для идеальных растворов $\gamma_i \cong 1$).

интенсивно (до $10^{-6} - 10^{-7}\%$) путем испарения должны удаляться примеси с $\alpha > 200 \div 1000$ (Si, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, Co и др.). Наряду с испарением, в вольфраме наблюдается перераспределение примесных элементов по слитку вследствие эффекта зонного разделения (рис. 3).

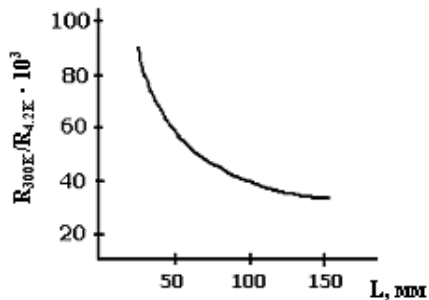


Рис.3. Изменение отношения электросопротивлений $R_{300K}/R_{4.2K}$ вдоль длины слитка после пяти проходов жидкой зоны со скоростью 3 мм/мин.

определяемый термодинамическими характеристиками примесного элемента, размерами слитка и параметрами процесса зонной плавки.

Большинство примесных элементов (~60 элементов), содержащихся в вольфраме после рафинирования комплексными методами, находятся на уровне $10^{-6} \div 10^{-7}$ ат. %, а отношение электросопротивлений $R_{300K}/R_{4.2K}$ монокристаллических образцов вольфрама достигает 100000. Данный уровень чистоты вольфрама соответствует лучшим мировым достижениям [7]. Основными примесными элементами, ограничивающие чистоту вольфрама, являются углерод и в меньшей мере кислород и азот.

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ

Особенности свойств высокочистых монокристаллов вольфрама наиболее отчетливо проявляются в области низких температур. В высокочистых монокристаллах ($R_{300K}/R_{4.2K} \sim 100000$), охлажденных до температуры жидкого гелия, длина свободного пробега электронов проводимости достигает 10 и более миллиметров. В условиях магнитного поля в таких кристаллах формируются электронные траектории, форма которых задается геометрией поверхности Ферми конкретного металла, а их размеры регулируются величиной и направлением магнитного поля. Так, для особо чистого вольфрама ($R_{ост} \geq 80000$) поперечное электросопротивление ($I \parallel \langle 111 \rangle$; $H \parallel \langle 213 \rangle$) в магнитном поле до 100 кЭ при $T=4,2$ К возрастает в несколько миллионов раз, приближаясь по величине удельного электросопротивления полупроводниковых материалов (рис.4). С увеличением чистоты монокристаллов величина магнитосопротивления увеличивается.

С повышением чистоты монокристаллов вольфрама изменяются значения коэффициента Холла, (вплоть до изменения знака), в температурной зависимости коэффициента Холла появляются резко выраженные экстремумы.

Высокая степень чистоты и структурного совершенства монокристаллов вольфрама является причиной появления статического скин-эффекта. Рассеяние электронов проводимости на поверхности монокристалла при выполнении условия $r \ll d \leq \lambda$ (где r – ларморовский радиус электрона проводимости; λ – его длина свободного пробега; d – поперечный размер образца) может привести к вытеснению постоянного электрического тока в приповерхностный слой толщиной порядка r , т.е. к статическому скин-эффекту, и быть причиной изменения магнитосопротивления. В случае «грязных» монокристаллов ($R_{300K}/R_{4.2K} \sim 1000$), т.е. когда $\lambda \ll d$, статический скин-эффект не наблюдается и величина магнитосопротивления не зависит от размеров и формы образцов. Однако в случае высокочистого вольфрама ($R_{300K}/R_{4.2K} \sim 80000$), когда $\lambda \geq d$, величина магнитосопротивления зависит от размеров и формы

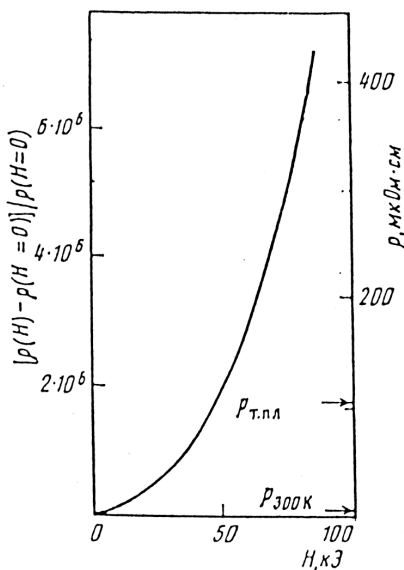


Рис.4. Изменение электрического сопротивления монокристалла вольфрама с $R_{300K}/R_{4.2K} \geq 80000$ в магнитном поле до 100кЭ при $T=4,2$ К
 $j \parallel \langle 111 \rangle$, $H \parallel \langle 213 \rangle$

образцов и при одинаковых значениях эффективного поля почти на порядок отличается по сравнению с «грязными» образцами.

Повышение чистоты и структурного совершенства монокристаллов вольфрама позволило обнаружить и исследовать новые нелинейные электромагнитные эффекты, связанные воздействием электромагнитного поля на динамику электронных транспортных свойств, в частности проводимости. Например, исследование нелинейных эффектов в высокочистых монокристаллах вольфрама ($R_{300K}/R_{4.2K} \sim 80000$) показали, что структурные изменения в вольфраме происходят даже при комнатной температуре. Для оценки энергии активации образующихся дефектов была проведена серия закалочных экспериментов при 1473 – 1673 К и изучено изменение нелинейной компоненты электросопротивления, возникающей под действием электромагнитного поля. Было установлено, что энергия активации дефектов составляет $\sim 0,1$ эВ.

Указанные дефекты, по всей вероятности, возникают в процессе выращивания монокристаллов и при комнатной температуре, благодаря малой энергии активации, являются термодинамически неравновесными, в результате чего возникают слабые релаксационные процессы в тонкой дефектной структуре.

В заключение отметим, что исследование процессов получения и исследование свойств высокочистых металлов, в частности вольфрама, является весьма актуальным как в фундаментальном, так и в прикладном, отношении. Во-первых, они позволяют расширить представления об истинных физико-химических свойствах металла, не завуалированные примесными элементами и наметить пути управления ими. Во-вторых, знание истинных свойств и появляющиеся возможности управления ими открывает новые области практического использования высокочистых металлов.

ВЫВОДЫ

В работе изложены результаты исследований глубокого рафинирования вольфрама комплексными физико-химическими методами. Получены высокочистые монокристаллы вольфрама с отношением электросопротивлений $R_{300K}/R_{4.2K} \sim 100000$ и содержанием металлических примесных элементов на уровне $10^{-6} \div 10^{-7}$ ат. %.

У высокочистых монокристаллов вольфрама обнаружен ряд особенностей свойств (аномально высокое магнитосопротивление, изменение величины коэффициента Холла, появление статического скин-эффекта), не наблюдавшиеся ранее у вольфрама обычной чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтун Г.П. Относительное остаточное сопротивление как метод контроля чистоты и исследования свойств высокочистых металлов // Тезисы докладов Международной конференции «Физика конденсированного состояния при низких температурах», Харьков, 20-22 июня 2006. ННЦ ХФТИ, 2006. - С.168-171.
2. Копецкий Ч.В., Плющева С.В., Сатункина Л.Ф., Цепкова З.Н. Получение вольфрама особой чистоты // Металлы. – 1981.- № 2.- С.59-61.
3. Клименко Г.Л., Блохин А.А., Глебовский В.Г., Ермолов С.Н., Майоров Д.Ю., Копырин А.А. Применение метода ионного обмена в технологии получения вольфрама и молибдена высокой чистоты // Металлы. – 2001.- №3.- С. 49-51.
4. Савицкий Е.М., Г.С. Бурханов Г.С., Раскатов Н.Н., Шнырев Г.Д. Образование структуры роста при выращивании монокристаллов вольфрама из расплава // В сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов».- М.: Наука, 1971.- С. 19-25.
5. Заборонюк П.Ф., Зеленцов Г.И., Ронжин А.С., Соколов Б.Г. Электронная плавка металлов. - М.: Металлургия, 1972.- 348 с.
6. Пейзулаев Ш.И. Оценка поведения примесей при бестигельной зонной плавке тугоплавких металлов // В сб. «Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов».- М.: Наука, 1970.- С.53-64.
7. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. - М.: Наука, 2003. - 236 с.

RESEARCH OF PROCESSES OF PRODUCTION AND FEATURES OF PROPERTIES HIGH-PURITY OF TUNGSTEN

V.G. Glebovsky², G.P. Kovtun¹, N.G. Kovtun¹, E.D. Shtinov²

¹National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" NASU

1, Academicheskaya St, Kharkov, Ukraine, 61108

E-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua

²Institute of Solid State Physics, RAS

2 Institutskaya St., Chernogolovka, Russia, 142432

Processes of deep refinement of tungsten with use of a complex of chemical and physical methods in the certain sequence are investigated: an ionic exchange, thermal decomposition, zone sublimation, hydrogen restoration, electron beam zone-melting. After refinement by complex methods, the majority of metallic impurities (~ 60 elements), containing in tungsten, are at a level $10^{-6} \div 10^{-7}$ at. %, and the ratio of electric resistances $R_{300K}/R_{4.2K}$ of monocrystal samples of tungsten reaches 100000. The given level of cleanliness of tungsten corresponds to the best world achievements. At high-purity monocrystals of tungsten at lower temperatures find out a row of the new properties, which are not observed earlier: it is observed anomalous high magnetic resistance, the magnitude of factor of the Hall changes, there is of static skin-effect

KEY WORDS: tungsten, complex refinement, high-purity monocrystals, properties