

高纯铌的制取方法及发展现状

郭让民

(西北有色金属研究院)

关键词: 铌, 高纯铌, 生产方法

高纯铌在高温材料、超导材料、固体物理和高能物理领域得到了人们的广泛重视。用高纯铌制作的超导微波腔、加速谐振器不仅加速场强高, 能散度小, 而且使用寿命长。含金属杂质几个ppm和含非金属杂质1~2ppm的超高纯铌, 可用于体心立方晶系金属因辐射而引起的缺陷区、金属的超导性、介子扩散、再结晶和表面性能的研究。在电子工业中, 高纯铌材用来作超大规模集成电路的配线材料、约瑟夫元件、敏感元件。在核反应堆技术中, 含Ta量低的高纯铌材因其具有低的热中子吸收截面, 而成为人们感兴趣的主要材料之一。而且高纯铌很适合作快中子监控材料。美国 Babcock 和 Wil-

cox 公司用高纯铌制成两台超导微波腔共振器, 供连续电子束加速器装置使用。该装置计划1992年正式运转, 用于核物理研究, 探讨亚原子的结构和性能^[1]。日内瓦欧洲原子能中心也计划建设一座高能加速器, 对高纯铌材的需用量很大, 质量要求也较高。近十几年来, 国内外在金属铌的提纯方面, 做了大量的研究工作。

一、高纯铌的制取方法

制取高纯铌一般都用电子束熔炼铌作原料, 其杂质含量见表1。

表1 电子束熔炼铌的质量情况

杂质元素	Al	Ti	Zr	Mo	V	Cr	Hf	W
含量 (ppm)	10~200	10~76	10~100	<20	<30	3~35	<25	39~100
杂质元素	Fe	Ni	Ta	C	N	H	O	
含量 (ppm)	6~80	<20	100~500	25~100	5~150	1~20	15~300	

表1参阅了美国华昌公司 (TWCA) 标准、日本特殊机械公司及西德海拉斯公司电子束熔炼铌产品样本^[2~4]。

国外制取高纯铌大多采用电子束悬浮区熔法来提高金属铌的纯度。区熔提纯的主要机理是: 1) 区域精炼, 2) 金属和游离气体的挥发。而金属铌中Ta、W杂质浓度经电子束悬浮区熔后反而有所增加, 其原因有二: (1) 金属铌中Ta、W的分配系数K值均接近1 ($K_{Ta} \approx 1.7 \sim 1.4$, $K_W \approx 1.4 \sim 2.0$),

Ta、W杂质浓度不可能通过区域精炼而降低。(2) 当区熔速度足够慢时, 铌优先于Ta、W挥发, Ta、W浓度由于主金属铌的挥发而增加。但是, 电子束区熔提纯对其它杂质的除去效果还是比较好的。在高真空度条件下区熔, 对C、N、H、O的除去效果更为明显。

国外对金属铌中Ta、W杂质的除去大多采用融盐电解法和卤化物蒸馏法。为了使C、N、H、O含量进一步降低,除经电子束区熔精炼外,超高真空退火处理,可使C、N、O的含量降至1ppm以下。

国内曾采用 K_2NaF 钠热还原法→水洗→HCl洗→烘干工艺制取了 $Ta \leq 100ppm$, $W < 3ppm$ 铌粉,经两次电子束熔炼制取高纯铌。

目前高纯铌的制取方法主要有:

- 1) 电子束熔炼铌→电子束悬浮区熔;
- 2) 低Ta、W含量铌粉→两次电子束熔炼;
- 3) 电子束熔炼铌→融盐电解精炼→电子束悬浮区熔→超高真空去气;
- 4) 金属铌→卤化物制取→加热气化→精馏分离。

二、发展现状

众所周知,高纯金属材料的制取和鉴定取决于化学分析的检测能力。高纯金属的检测方法一般要求使用各种高纯试剂和高灵敏度的分析方法。由于试剂会引入污染,分析方法及分析仪器将产生误差,所以仅用化学纯度来表示高纯金属的纯度是不够的,通常还要用残余电阻比率RRR值作为表示高纯金属纯度的指标。RRR值是金属内部物理缺陷(如空位、晶界、位错等)和化学杂质浓度的综合指标。它在一定程度上反映了高纯金属材料的纯度。RRR值越高,“纯度”就越高,而且金属中间隙元素含量对RRR值影响很大。

国外在60~70年代多用电子束熔炼铌→电子束悬浮区熔精炼工艺来提金属铌,其提纯效果见表2^[2]。

表2 国外铌区熔精炼试验的分析结果

杂质元素		O	N	H	C	W	Ti	Si	Fe	Ta	Zr
含量	熔炼前	460	28	/	51	/	/	10	10	1000	5000
ppm	熔炼后	7	25	/	35	33	<50	<10	<10	1000	1000

国内从70年代起,一直沿用电子束熔炼铌→电子束悬浮区熔精炼工艺,提纯效果见表3^[5]。

国内70年代末曾选用低Ta、W含量铌粉经两次电子束熔炼制取的超导微波腔用高纯铌,分析结果见表4^[6]。其RRR值未测,纯度水平相当于美国华昌公司商品级TWCA铌。

由表2、3、4可以看出,除Ta、W外,其它金属杂质都能有效地除去。提高真空度是区熔提纯的主要手段之一。一些研究者指出,若要制取含O、N在10ppm以下的铌,必须使残余气体压力在 $1 \times 10^{-8} mmHg$ 以下,否则是十分困难的。据称美国材料研究公司研制出一种新型电子束区熔炉,炉子可达 $1 \times 10^{-11} mmHg$ 的超高真空。大量的研究证

表3 国内铌区熔精炼提纯效果

杂质元素		O	N	H	C	W	Ti	Ni	Fe	Ta	Cr	Mn	Pb	Mo
含量	熔炼前	100	150	<5	150	/	14	<14	<14	530~540	<14	<14	<14	56
(ppm)	熔炼后	<100	80	6~9	<100	50	1.2	0.5	0.5	540	0.5	0.5	0.5	12

表3制取的试样经欧洲原子核研究委员会测试RRR = 40。

表4 两次电子束熔炼铌成份

杂质元素	Fe	Si	Mo	Ti	Cr	Ni	Al	Mg	Mn
含量 (ppm)	<14	<28	<1.7	<14	<14	<14	<26	<1.4	<1.4
杂质元素	Ca	Zr	Ta	W	C	N	H	O	
含量 (ppm)	<14	<14	100	4	<50	20	<5	45	

明, 区熔次数对纯度影响较小, 但在精炼过程中, 炉壁上杂质(Ta、W、Hf等氧化物)的蒸发和电子枪发射体(W发射体)的污染对提纯效果有很大的影响。

一般来说, 如果对原料中Ta、W杂质不加以专门处理, 仅经电子束悬浮区熔精炼制取的高纯铌材, 纯度在99.0%~99.9%之间。

日本东洋曹达公司采用金属铌→卤化物制取→加热气化→精馏分离工艺, 开发出纯度达99.997%的超高纯铌, 杂质含量Ta<10ppm, Fe、Ni、Co≤1ppm, 其它金属杂质<1ppm, O=10~30ppm, RRR值未见报道^[7]。

西德人采用电子束熔炼铌→融盐电解精炼→电子束悬浮区熔→超高真空去气工艺制

取超高纯铌, 得到了Ta=10⁻¹ppm, W=2×10⁻³ppm, Co=4×10⁻⁶ppm, Fe=2×10⁻³ppm, Cr=10⁻⁵ppm, C、N、O均小于1ppm, $RRR = \frac{\rho_{295K}}{\rho_{4.2K}} > 10^4$ 的超高纯铌试样^[8]。

该工艺选用TWCA级商品铌为原料做阳极, LiF-NaF-KF+3%克分子铌熔体做电解液, 在T=1023K, 20mA/cm²<I<50mA/cm²条件下进行融盐电解精炼, 对Ta、W除去效果极显著。研究中发现, 阴极沉积物中Ta含量取决于电解液中Ta浓度和O浓度。

阴极沉积铌在电子束悬浮区熔精炼时的工作条件为: P<10⁻⁸mmHg, 区熔速度在1.6×10⁻³~2.5×10⁻³cm/s之间。融盐电解精炼和电子束悬浮区熔提纯效果见表5。

表5 融盐电解和电子束悬浮区熔精炼提纯效果

元素	TWCA Nb	融盐电解 Nb	电子束区熔 Nb
Ta	83.0ppm	0.05~3ppm	0.05~3ppm
W	3.8ppm	11~30ppb	1~50ppb
Mo	1.2ppm	96ppb	75ppb
Fe	26.0ppb	1~3ppm	3~11ppb
Cu	95.0ppb	44ppb	<20ppb
Cr	3.0ppb	6~28ppb	17~44ppt
Co	85.0ppt	0.3~2.5ppb	6.3~30ppt
V	5.0ppb	0.4ppb	0.3ppb
Ti	0.3ppm	<0.1ppm	<0.1ppm
Al	90.0ppb	110ppb	20ppb

经电子束悬浮区熔精炼的铌制成小试样后, 在P<10⁻¹¹mmHg, T>2000K条件下去气几天, 可使C、N、O含量低于1ppm, $RRR (\rho_{295K}/\rho_{4.2K}) > 10^4$ 。

三、结 语

近年来高能物理研究、固体物理研究和

电子工业对高纯铌材的要求越来越高。除要求Ta+W含量要低于100ppm外,对间隙元素的含量也有较严格的限制,要求C、N、H、O之和小于30ppm,RRR值必须大于150。国内高纯铌的纯度仅为99.0%~99.9%,和国外先进水平相比,我们主要存在如下诸方面差距:1)提纯方法单一;2)原料中Ta、W含量较高;3)区熔精炼时真空度低,一般在熔炼时多维持在 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg。为了进一步提高高纯铌的纯度,必须对高纯铌的生产原料进行Ta、W杂质除去处理,同时对区熔精炼设备进行改造,提高区熔时真空度,进一步降低间隙元素含量。

参 考 文 献

- [1] 《稀有金属简报》,1987,3
- [2] 《真空冶金学》,1982年11月第1版,上海科技出版社,P393~394
- [3] 《钽铌冶金》,1982年版,冶金工业出版社出版.P282~286
- [4] 《国外技术座谈资料》,金属铌的冶炼工艺与设备,1972,7,P31
- [5] 唐敦湘,“区熔堆积法制取大尺寸铌单晶的研究”,1985,11
- [6] 张善政,“超导微波腔用高纯铌的研究”,1979,P14
- [7] 《有色金属动态》,1987,6,P5
- [8] Journal of Metals, Vol.33.No5,1981,P37

美国研制新合金——镍铝化合物

据报道,美国橡树岭国立实验室正在研究未来的新超合金,镍铝化合物合金,这项研究费用得到美国能源部的资助。

这种合金具有独特的高温性能和耐蚀性能,是一种有序的金属间化合物 Ni_3Al ,呈单相显微结构。通过添加少量锆和铪,能增强其强度,添加少量硼可提高其延性。这些合金的屈服强度,随着温度的增加(至800℃)而增加,其它大多数合金则随着温度的上升屈服强度呈下降之势;在温度高达1,000℃情况下,这些镍铝化合物合金表现出优异的抗氧化性能,而且在多数水溶液中具有较好的耐蚀性。此外,由于合金中的铝含量高,其密度比多数商业化镍基超合金的密度低10~20%。

这些镍铝化合物合金的冶金性能很好,可冷加工成室温屈服强度大于200ksi的产品,也可通过粉末冶金方法生产,可进行电渣熔炼和挤压、大气压下熔炼和近净形铸造成薄板、棒或零部件。其细晶材料(无论是熔铸的还是粉末冶金的产品)还可进行超塑性加工。

目前已商业化熔炼的镍铝化合物合金,一炉重达227公斤,且已通过常规的和非常规的加工技术制成各种形状。镍铝化合物合金粉末,通过挤压、热等静压、等温等静压和在大气压下的玻璃模具中固结。

橡树岭国立实验室正在对该合金的室温至1,100℃下的拉伸、蠕变、疲劳和裂纹扩展等性能进行研究,对合金的耐磨和机加工性能的研究工作也正在进展之中。

张振兴摘自《Tech Notes》1988, No.1~6, P.306