

УДК 546.8

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2023 г. О. П. Лазукина¹ *, Е. Н. Волкова¹, К. К. Малышев¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

*e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

В статье рассмотрен уровень чистоты и примесный состав образцов титана, циркония и гафния, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрен примесный состав массива элементов 4-й группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 4-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые тугоплавкие металлы, титан, цирконий, гафний

DOI: 10.31857/S0002337X2310007X, **EDN:** CEYGEX

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает серию статей, посвященных современному уровню чистоты простых веществ и их соединений и его отражению в материалах Выставки-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. В работах [1–3] были рассмотрены 1-, 2- и 3-я группы Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева. Настоящая статья посвящена элементам 4-й группы: титану, цирконию и гафнию. Состояние вопроса в конце XX века детально представлено в монографии [4]. За 20 лет произошло заметное повышение уровня чистоты элементов 4-й группы ПС, производимых зарубежными фирмами: цирконий и гафний – с 4N до 5N, титан – с 4N5 до 7N по содержанию примесей металлов [4–6].

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов титана, циркония и гафния Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным анализа применен метод, использованный в [1–3] с аналогичным разбиением примесей на классы [7]:

– газообразующие и легкие *p*-элементы (класс “ГО и легкие”) – H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;

– 13 *p*-элементов 13–16-й групп ПС (класс *p*-элементы) – Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;

– переходные металлы (ПМ) (класс ПМ) – 26 элементов 4–12-й групп ПС;

– щелочные металлы (ЩМ) и щелочноземельные металлы (ЩМЗ) (класс ЩМ и ЩМЗ) – 10 элементов 1- и 2-й группы ПС;

– редкоземельные металлы (РЗМ) (класс РЗМ) – 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом в настоящее время уровне чистоты элементов 4-й группы в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N = 99.9999 мас. % основы, 5N5 = 99.9995 мас. % основы и т.д.) [1].

ТИТАН, ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время находится 13 образцов элементов 4-й группы. 10 образцов поступили в 1974–1991 годах из АО “Гиредмет” (Москва), ОХМЗ “Гиредмета” (Подольск, Московская обл.), АО “Институт титана” (Запорожье, Украина), ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), Приднепровского химического завода (Днепро-дзержинск, Украина). Три образца в 2011 г. по-

ступили из АО “Чепецкий механический завод” (АО “ЧМЗ”, Глазов, Удмуртия). Большинство образцов прошли глубокую очистку методами йодидного рафинирования и электронно-лучевой бестигельной зонной плавки.

Титан. На Выставке-коллекции 4 образца титана. Наиболее чистым является образец из АО “Гиредмет” (1991 г.), его примесный состав приведен в [4]. Оценка суммарного содержания примесей как сумма классов примесей составляет 8×10^{-3} ат. % (6×10^{-3} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси классов “ГО и легкие” и ПМ, уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 4N5. Остальные образцы титана соответствуют уровню чистоты 3N5–4N.

Цирконий. На Выставке-коллекции 4 образца циркония. Наиболее чистым является образец ННЦ ХФТИ (1974 г.), его примесный состав приведен в [4], образец характеризуется низким содержанием примеси Hf – 1×10^{-3} ат. % (2×10^{-3} мас. %). Оценка суммарного содержания примесей как сумма классов примесей составляет 1.3×10^{-2} ат. % (7×10^{-3} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси класса ПМ, уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 4N3. Остальные образцы циркония содержат примесь Hf в концентрации 0.01–0.04 мас. % и соответствуют уровню чистоты по металлам 3N–3N7 с учетом данной примеси и 3N8 без нее.

Гафний. На Выставке-коллекции 5 образцов гафния. Образец ОХМЗ “Гиредмета” (1987 г.) характеризуется низким содержанием примеси Zr – 3×10^{-2} ат. % (1.5×10^{-2} мас. %), его примесный состав приведен в [4]. Содержание примеси Zr в остальных образцах составляет 0.5–2.9 ат. % (0.3–1.4 мас. %) и на порядок превышает содержание остальных примесей. Без учета примеси Zr (0.5 ат. % или 0.3 мас. %) наиболее чистым является образец АО “ЧМЗ” (2011 г.). На рис. 1 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в данном образце. Очистка гафния осуществлялась методом йодидного рафинирования. Оценка суммарного содержания примесей как сумма классов примесей составляет 4×10^{-3} ат. % (9×10^{-4} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси классов “ГО и легкие” – 3×10^{-3} ат. % (4.5×10^{-4} мас. %) и ПМ – 1×10^{-3} ат. % (4×10^{-4} мас. %); уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 5N. Остальные образцы гафния соответствуют уровню чистоты 3N–3N7 (без учета примеси Zr).

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений элементов 4-й группы: $TiCl_4$ (ИХВВ РАН, 1990 г.), TiO_2 (ООО “ПРОМ-ХИМПЕРМЬ”, 2007 г.), ZrF_4 и HfF_4 (НИИХ при ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 1986 г.), Особенности их примесного состава детально описаны в

[4, 8–10]. Уровень чистоты выставочных образцов данных соединений по металлам составляет: $TiCl_4$ – 6N8, TiO_2 – 4N6, ZrF_4 – 5N8 и HfF_4 – 6N.

Характеристики примесного состава массива образцов элементов 4-й группы. В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов титана, циркония и гафния Выставке-коллекции (по два образца каждого элемента).

Обследованность данного массива образцов на примеси составляет 70.6% (общая) и 16.5% для примесей с измеренной концентрацией. В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов.

На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 36 примесей с измеренной концентрацией для данного массива образцов. Средняя концентрация отдельных примесей находится в интервале 2×10^{-6} – 3×10^{-3} ат. %; наиболее высокое ее значение $\sim 3 \times 10^{-3}$ ат. % установлено для примесей гафния, азота, тантала, молибдена. Для 40 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале 7×10^{-6} – 3×10^{-2} ат. %; средняя концентрация примесей кислорода, водорода и углерода не выше 3×10^{-2} – 1.5×10^{-2} ат. %.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов элементов 4-й группы. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет 1.85 ± 0.26 , что ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы (1.62 ± 0.28).

Примеси класса ПМ вносят основной вклад в суммарное содержание примесей, равный 1.1×10^{-2} ат. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса “ГО и легкие” составляет 3×10^{-3} ат. %, примесей класса ШМ и ШЗМ – 1×10^{-4} ат. %, *p*-элементов – 3×10^{-5} ат. %. Класс примесей РЗЭ представлен пределами обнаружения; верхняя граница содержания примесей данного класса составляет 1×10^{-4} ат. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце 4-й группы равна 1.4×10^{-2} ат. % (8.3×10^{-3} мас. %). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве 6 наиболее чистых образцов Ti, Zr и Hf составляет 7.6×10^{-3} мас. % (91% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты 4N2.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 4-Й ГРУППЫ В РОССИИ И МИРЕ

Разработка методов получения и глубокой очистки титана, циркония и гафния. Разработка методов по-

(a)

Примесь	Содержание, ат. %	Примесь	Содержание, ат. %
Si	2×10^{-3}	Pd	$<8 \times 10^{-5}$
Fe	9×10^{-4}	Cd	$<8 \times 10^{-5}$
Ca	1×10^{-4}	Sn	$<7.5 \times 10^{-5}$
Cl	1×10^{-4}	Eu	$<7 \times 10^{-5}$
Cr	7×10^{-5}	Ru	$<7 \times 10^{-5}$
Al	4×10^{-5}	Re	$<7 \times 10^{-5}$
Mn	3×10^{-5}	P	$<6 \times 10^{-5}$
K	3×10^{-5}	Lu	$<5 \times 10^{-5}$
N	$<6 \times 10^{-2}$	Ag	$<5 \times 10^{-5}$
C	$<4 \times 10^{-2}$	Ge	$<5 \times 10^{-5}$
Ti	$<2 \times 10^{-2}$	Au	$<4.5 \times 10^{-5}$
Ni	$<3 \times 10^{-3}$	Tb	$<4.5 \times 10^{-5}$
Li	$<3 \times 10^{-3}$	Br	$<4.5 \times 10^{-5}$
Mg	$<7 \times 10^{-4}$	Sb	$<4 \times 10^{-5}$
V	$<3.5 \times 10^{-4}$	Ho	$<4 \times 10^{-5}$
Co	$<3 \times 10^{-4}$	Bi	$<4 \times 10^{-5}$
S	$<3 \times 10^{-4}$	Tm	$<4 \times 10^{-5}$
Mo	$<2 \times 10^{-4}$	Ba	$<4 \times 10^{-5}$
Tl	$<2 \times 10^{-4}$	Na	$<4 \times 10^{-5}$
W	$<1.5 \times 10^{-4}$	La	$<4 \times 10^{-5}$
Hg	$<1 \times 10^{-4}$	Ce	$<4 \times 10^{-5}$
Pb	$<1 \times 10^{-4}$	Pr	$<4 \times 10^{-5}$
Gd	$<1 \times 10^{-4}$	Rh	$<3.5 \times 10^{-5}$
Sr	$<1 \times 10^{-4}$	In	$<3 \times 10^{-5}$
Sm	$<1 \times 10^{-4}$	Cu	$<3 \times 10^{-5}$
Yb	$<1 \times 10^{-4}$	Zn	$<3 \times 10^{-5}$
I	$<1 \times 10^{-4}$	Cs	$<3 \times 10^{-5}$
Nd	$<1 \times 10^{-4}$	Ga	$<3 \times 10^{-5}$
Dy	$<1 \times 10^{-4}$	As	$<2 \times 10^{-5}$
Er	$<1 \times 10^{-4}$	Rb	$<2 \times 10^{-5}$
Os	$<9 \times 10^{-5}$	Nb	$<1 \times 10^{-5}$
Se	$<9 \times 10^{-5}$	B	$<1 \times 10^{-5}$
Te	$<8 \times 10^{-5}$	Se	$<1 \times 10^{-5}$

(б)

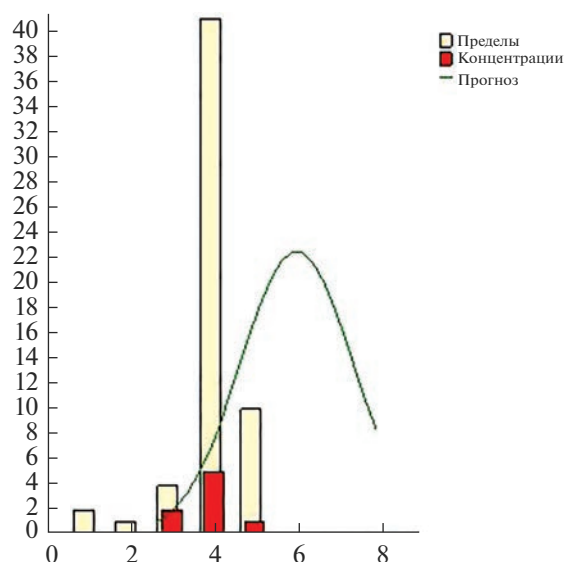


Рис. 1. Примесный состав образца гафния (без примеси Zr (0.5 ат. % или 0.3 мас. %)) (а) и распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

лучения особо чистых элементов 4-й группы и их соединений проводилась большим числом научных и производственных организаций СССР и России. Массив образцов Ti, Zr и Hf на Выставке-коллекции представительно отражает достигнутый уровень отечественных разработок.

Были созданы технологии переработки концентратов, развиты методы глубокой очистки Ti, Zr, Hf и их соединений (металлотермия, экстрак-

ция, вакуумная плавка, йодидное рафинирование, вакуумная зонная перекристаллизация, электроперенос и др.), позволявшие получать комплексным применением нескольких методов продукт чистотой до 4N–5N по примесям металлов [4, 11–22]. Так, метод электролитического рафинирования титана в расплаве солей, содержащем хлориды щелочных металлов и титана, с последующей электронно-лучевой плавкой металла позволил

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов элементов 4-й группы, ат. %

Образец	Организация, год	N_x	N_y	$-\lg \text{Sum}_x$	$-\lg \text{Sum}_p$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}_p$	Основные классы примесей	$-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
Zr(1)	АО “ЧМЗ”, 2011	11	58	1.60	1.09	0.85	ПМ “ГО и легкие”	1.18 ± 1.05 1.81 ± 0.39
Hf(1)*	ОХМЗ “Гиредмета”, 1987	10	38	1.64	1.40	0.83	ПМ	1.42 ± 0.85
Zr(2)	ННЦ ХФТИ, 1974	9	53	2.30	1.88	0.78	ПМ	1.95 ± 0.91
Ti(1)	АО “Гиредмет”, 1977	18	28	2.24	1.89	0.59	ПМ “ГО и легкие”	2.01 ± 0.77 2.69^{**}
Ti(2)	АО “Гиредмет”, 1991	24	28	2.26	2.11	0.44	“ГО и легкие” ПМ	2.31 ± 0.60 2.54 ± 0.64
Hf(2)*	АО “ЧМЗ”, 2011	8	58	2.49	2.38	0.49	“ГО и легкие” ПМ	2.54 ± 0.67 2.96 ± 0.58

Примечание. N_x – число примесей в образце с установленной концентрацией;

N_y – число определявшихся примесей с содержанием ниже предела обнаружения методов анализа;

$-\lg \text{Sum}_x$ – ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией;

$-\lg \text{Sum}_p, \pm \Delta \lg \text{Sum}_p$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность;

$-\lg \text{Sum}_K, \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность.

* Без примеси Zr.

** Оценка по величине суммарного содержания примесей в классе с измеренной концентрацией.

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 6 наиболее чистых образцов элементов 4-й группы; разложение на классы примесей, ($-\lg$) концентрации, ат. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	3.92	1.00	4.44	0.95	80	263	2.09	1.57	1.62	0.26
ПМ	3.62	0.89	4.55	0.76	41	89	2.37	3.00	1.95	0.33
“ГО и легкие”	3.83	0.98	3.00	1.47	22	23	2.69	1.42	2.50	0.26
ЩМ и ЩЗМ	4.38	1.00	4.26	1.07	8	40	3.90	2.66	3.93	0.39
p-элементы	4.99	0.55	4.74	0.59	7	65	4.21	3.62	4.47	0.20
РЗМ	5.35	0.07	4.67	0.52	2	46	5.35	3.98	>3.98	
Сумма классов примесей									1.85	0.26

Примечание. \bar{X}, S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);

\bar{Y}, S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);

N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg \text{Sum}_X$ – значение ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg \text{Sum}_Y$ – значение ($-\lg$) средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg \text{Sum}, \pm \Delta \lg \text{Sum}$ – оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

получать титан чистотой не менее 4N8 по сумме 12 примесей металлов [21].

Комплексные методы глубокой очистки (различные сочетания методов электролитического, йодидного рафинирования и электронно-лучевой вакуумной зонной плавки) позволили получить титан чистотой 6N–7N [23–25], цирконий и гафний чистотой $\leq 4N5$ [12, 13].

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения

особо чистых Ti, Zr, Hf и их соединений путем использования многоступенчатых схем, автоматизации процессов, оптимизации условий их проведения, применения новых реагентов [26–46].

Разработана и внедрена на АО “ЧМЗ” экстракционная технология получения соединений гафния чистотой $\geq 3N5$ из отходов производства циркония [31].

Методом электролитического рафинирования в расплавах солей различного состава получены Ti,

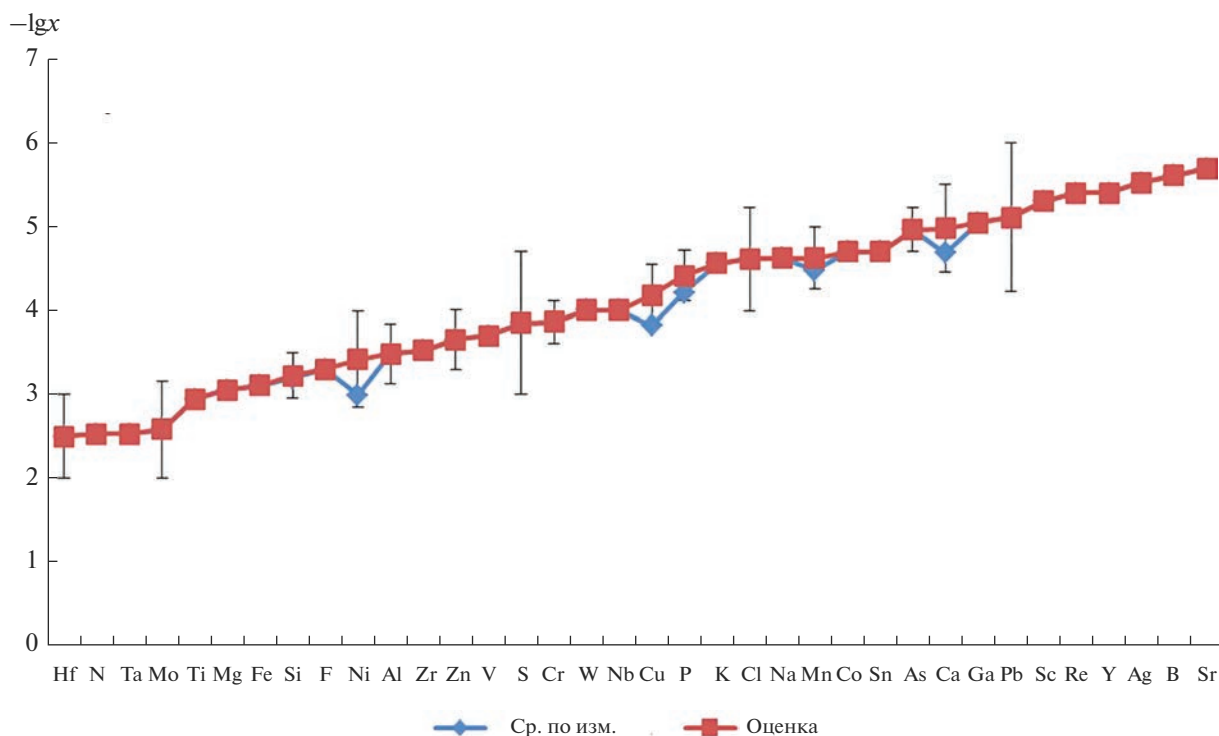


Рис. 2. Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 4-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации. Оценки приведены с доверительными интервалами: по оси ординат отложено значение $-\lg x$ (x — средняя концентрация примеси, ат. %).

Zr, Hf чистотой 3N3–3N7 по примесям металлов, содержание примеси кислорода ~ 0.02 – 0.1 мас. % [32–37].

Метод йодидного рафинирования, основанный на термической диссоциации йодидов [16–19], применяется в настоящее время в России при промышленном производстве металлов 4-й группы чистотой $\geq 3N5$, содержание примесей кислорода и углерода < 0.01 мас. % каждой [38–41]. При соблюдении оптимальных режимов образования и разложения TiI_4 получен титан чистотой 4N5. Содержание кислорода составило 0.05 мас. %, углерода — 0.0005 мас. % [42].

Доочистка йодидного титана от примесей через летучие бромиды путем пропускания над исходным материалом потока смеси аргона с бромом при температуре 750–800°C с последующей зонной перекристаллизацией слитка в вакууме позволяет получить материал чистотой по примесям металлов 4N [43, 44]. При очистке исходных прутков металлического титана, полученных йодидным способом в потоке осушенного от влаги хлора при температуре 500°C с дальнейшей вакуумной зонной перекристаллизацией, уровень чистоты титана по примесям металлов составил 5N [45].

Методом бестигельной зонной плавки йодидного циркония в высоком вакууме с электронно-

лучевым нагревом получены монокристаллы чистотой 4N6 по примесям металлов (без учета примеси Hf — 0.05 мас. %); содержание примеси кислорода 0.07 мас. %, углерода — 0.006 мас. % [46].

Методом бестигельной зонной плавки йодидного гафния в высоком вакууме с электронно-лучевым нагревом получены монокристаллы чистотой $\geq 3N5$ по примесям металлов (без учета примеси Zr — 0.08 мас. %); содержание примеси кислорода 0.02 мас. %, углерода — 0.03 мас. % [47].

Сочетание методов зонной плавки и электропереноса позволяет получать образцы гафния с пониженным содержанием трудноудаляемых металлических и газообразующих примесей: чистотой 3N8 по примесям металлов (без учета примеси Zr — 0.12 мас. %); содержание примеси кислорода 0.01 мас. %, углерода — 0.002 мас. % [48].

Комбинированный метод глубокой очистки гафния, включающий растворение, селективную экстракцию, восстановление в расплаве солей и двухстадийную плавку, в т.ч. электронно-лучевую, позволяет получить продукт чистотой 4N+ по примесям металлов (без учета примеси Zr); содержание примеси кислорода $\leq 0.004\%$, серы и фосфора — $\leq 0.001\%$ [49].

Уровень чистоты элементов 4-й группы, производимых American Elements, составляет 5N для

Таблица 3. Некоторые производители продукции из титана, циркония и гафния в России (указаны отдельные виды продукции – наиболее чистые марки)

ОАО “Соликамский магниевый завод” (ОАО “СМЗ”), Соликамск, Пермский край https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/	Ti – 2N7 TiCl ₄ – 3N8
АВИСМА – филиал ОАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”, Березники, Пермский край, http://www.vsmпо.ru	Ti – 2N7 Сплавы из Ti
АО “Чепецкий механический завод” (АО “ЧМЗ”), входит в АО “ТВЭЛ” ГК “Росатом”, Глазов, Удмуртия, http://www.chmz.net/product/	Ti – 2N7 (примесь Al ≤ 0.3%) Сплавы из Ti Йодидный Zr – 2N8 (примесь Hf – 0.1–0.5%) Сплавы из Zr ZrO ₂ (доля ZrO ₂ + HfO ₂ ≥ 99.3%) Hf и его соединения (HfO ₂ , HfCl ₄ , HfC) с содержанием примесей 10 ⁻² –10 ⁻⁴ %, примесь Zr – 0.1–0.5% Образцы Выставки-коллекции 2011 г.: Ti – 3N5 (примесь Al – 0.003%) Zr – 3N5 (примесь Hf – 0.02%), без примеси Hf – 3N8 Hf – 5N (мет. примеси за исключением Zr – 0.3%)
ООО “Ланхит”, Москва, http://lanhit.ru/	Галогениды и другие соединения чистотой до 4N–5N: TiO ₂ , TiBr ₄ – 4N; TiI ₄ , TiCl ₄ – 5N (мет. примеси) ZrO ₂ – 4N (мет. примеси за исключением Hf) HfI ₄ , HfCl ₄ , HfBr ₄ – 4N (мет. примеси за исключением Zr)
ООО ГК “СпецМеталлМастер”, Москва, https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/	Ti – 2N4 Йодидный Ti (0.03–0.15% кислорода, 0.01–0.04% азота, 0.02–0.15% Fe, 0.01–0.05% Si, 0.01–0.03% C) Прутки из Zr с Nb (Nb – 1–2.5%) – 2N8 Йодидный Zr – 3N+ (примесь Hf – 0.01%) Hf – 3N8 (мет. примеси за исключением Zr – 0.25%) Йодидный Hf (массовая доля Hf и Zr ≥ 99.8%, Zr – 1%)
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург, http://unichim.su	ZrO ₂ для опт. стекловарения ОСЧ 9-2 – 5N (m.b.) ZrOCl ₂ ·8H ₂ O, “ч.” “х. ч.” – 4N
ООО “ДАЛХМ” Нижний Новгород https://dalchem.com/ru/prodlist/element	Металлорганические соединения Ti и Zr чистотой до 2N
ООО “Компонент-реактив”, Москва, http://www.component-reaktiv.ru/	Ti – 2N8. TiO ₂ – 2N5, TiCl ₄ – 5N ZrO ₂ ≥ 98.5% – “ч.”
ООО “Лаб-3”, Москва, Зеленоград, http://www.lab-3.ru/	Ti – 4N+
ООО “Передовые порошковые технологии”, Томск, www.nanosized-powders.com	Нанопорошок Ti – 2N8
ООО “ПРОМХИМПЕРМЬ”, Пермь, http://promchim.com/	TiO ₂ ОСЧ 7-5 – 5N, ОСЧ 7-3 – 4N Образец Выставки-коллекции 2007 г.: TiO ₂ – 3N6 TiCl ₄ – 5N
АО “Химико-металлургическая компания” (АО “ХМК”), Подольск, Московская обл., https://hmkmet.ru/	Zr – 2N7 Йодидный Hf (массовая доля Hf и Zr ≥ 99.8%, Zr – 1%) HfOCl ₂ ·8H ₂ O – содержание основного вещества 99.6%

Таблица 4. Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 4-й группы и их соединений, производимых в России и мире

Элемент	Ti	Zr	Hf
Зарубежные фирмы	7N	5N	5N
	7N*	6N*	6N*
Россия	4N+	3N+	3N8**
	5N*	5N*	4N*
Выставка-коллекция	4N5	4N3	5N**
	6N8*	5N8*	6N*

* Соединения.

** Без учета примеси Zr.

Zr и Hf (суммарное содержание примесей металлов $\Sigma_{\text{мет}} \leq 0.001\%$), 7N для Ti ($\Sigma_{\text{мет}} \leq 0.00001\%$), 6N для ряда соединений этих элементов ($\Sigma_{\text{мет}} \leq 0.0001\%$) и 7N для TiCl_4 [6].

Производство титана, циркония и гафния в России и за рубежом. Максимальный уровень чистоты по каталогам зарубежных фирм в настоящее время составляет для Ti и TiCl_4 – 7N; для Zr и Hf – 5N; для соединений – 5N–6N; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 2N–4N5 [6, 50–55].

В России в настоящее время уровень чистоты 4N–5N достигнут для выпускаемых соединений Ti, Zr и Hf. Металлы в основном производят чистотой до 3N–4N.

Основным производителем титановых концентратов из собственного сырья в России является ООО “Ловозерский ГОК”. Из руд одноименного месторождения извлекается лопаритовый концентрат, содержащий 38–44% TiO_2 , который перерабатывается химико-металлургическим способом на ОАО “Соликамский магниевый завод” с получением тетраоксида титана (для марки ОТГ-0 сумма контролируемых примесей 0.014%) и губчатого титана (для марки ТГ-90 сумма контролируемых примесей 0.26%) по хлоридной технологии [56, 57].

В России действует крупное производство металлического титана из импортного сырья, что позволяет ей входить в тройку крупнейших мировых производителей губчатого титана (25% мирового рынка). “АВИСМА” – филиал ОАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА” – производит губчатый титан чистотой до 2N7 из импортного ильменитового концентрата [56, 58].

Россия является третьим мировым производителем изделий из металлического циркония и его сплавов, занимая 17% мирового рынка циркониевого проката. Выпускается широкий спектр циркониевой продукции. АО “ЧМЗ” из цирконового концентрата импортного производства выпускает металлический цирконий и его сплавы, другую

циркониевую продукцию, а также порошки и керамику из диоксида циркония. Регламентированная чистота йодидного Zr – не менее 2N8 (примесь Hf – 0.1–0.5%) [56, 59]; на Выставке-коллекции имеется образец Zr из АО “ЧМЗ” (2011 г.) чистотой 3N5 (примесь Hf – 0.02%).

На АО “ЧМЗ” освоена технология производства йодидного Hf и его соединений (HfO_2 , HfCl_4 , HfC) с низким содержанием примесей (10^{-2} – 10^{-4} мас. %, содержание Zr 0.1–0.5 мас. %), а также титана чистотой не менее 2N7 (примесь Al ≤ 0.3 мас. %). [17, 59]. На Выставке-коллекции имеются образцы из АО “ЧМЗ” (2011 г.) йодидного гафния чистотой 2N7 (примесь Zr – 0.3 мас. %, без учета примеси Zr чистота 5N); а также йодидного титана чистотой 3N5 (примесь Al – 0.001 мас. %).

Ряд научно-производственных организаций и предприятий России (ООО “Ланхит”, ООО ГК “СпецМеталлМастер”, ООО “Унихим” и др.) производит Ti, Zr, Hf и их соединения чистотой 2N7–5N [60–68].

Производители данной продукции в России приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, затем в России были разработаны методы получения элементов 4-й группы и их соединений чистотой до 5N–6N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N [4, 5].

В настоящее время в России выпускаются соединения элементов 4-й группы чистотой до 5N. Чистота металлических титана, циркония и гафния регламентируется не выше 4N+ (табл. 3 и 4).

Чистота образцов элементов 4-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, в целом соответствует достигнутому тогда мировому уровню. Структура примесного состава образцов свидетельствует о преобладающем вкладе примесей класса ПМ в суммарное содержание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных метал-

- лов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920.
4. *Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
 5. *Karпов Yu.A., Churbanov M.F., Varanovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V.* High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92 № 8. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
 6. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
 7. *Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
 8. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Элементный примесный состав высокочистых летучих гидридов и хлоридов // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 190–201. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020124>
 9. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
 10. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
 11. *Зеликман А.Н.* Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с. <https://library.tdtuof.uz/storage/web/source/1/onYD-Bu4DDj56ob5Z6-Qc0fbl5QtWrunu.pdf>
 12. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
 13. *Девятых Г.Г., Бурханов Г.С.* Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
 14. *Паршин А.П., Коцарь М.Л., Верклов М.М.* Металлургия урана, редкоземельных элементов и редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 264–272. http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,264/
 15. *Федоров В.Д.* Разработка технологий получения чистых соединений редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 284–295. http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,286/
 16. *Ролстен Р.Ф.* Иодидные металлы и иодиды металлов; пер. с англ. / под ред. Беляева А.И., Вигдорова В.Н. М.: Металлургия, 1967. С. 86–89.
 17. *Елютин А.В., Денисова Н.Д., Баскова А.П., Быстрова О.П.* Поведение примесей в процессе иодидного рафинирования циркония и гафния // Науч. тр. ГИРЕДМЕТА. Т. 96. М.: Металлургия, 1980. С. 63–69.
 18. *Елютин А.В., Денисова Н.Д., Баскова А.П., Быстрова О.П.* Поведение примесей при получении высокочистого титана методом иодидного рафинирования // Науч. тр. ГИРЕДМЕТА. Т. 106. М.: Металлургия, 1981. С. 3–9.
 19. *Евстюхин А.И., Леонтьев Г.А., Коцарь М.Л.* Очистка от примесей в процессе иодидного рафинирования гафния и его сплавов с никелем // Конструкционные материалы в атомной технике: Сб. науч. тр. МИФИ. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 15–24.
 20. *Батеев В.Б., Евстюхин А.И., Коцарь М.Л.* Способ получения циркония или гафния высокой чистоты: Патент РФ № 2048558. 1995.
 21. *Елютин А.В., Вороненко Л.И., Федулаева Л.В., Ковалев Ф.В.* Способ получения титана высокой чистоты: Патент РФ № 2087570. 1997.
 22. <https://ochv.ru/magazin/product/tsirkoniy-dvuokis-osch-9-2>
 23. *Юитиро Синдо, Дайсукэ Такагаки.* Технологии получения сверхчистого титана и их использование // Kinzoku (Met. Technol.). 1999. V. 69. № 10. P. 20–23.
 24. *Rosenberg H., Winters N., Xu Y.* Method of Obtaining Titanium Crystals and Ingots: Патент США № 6063254. 2000.
 25. *Rosenberg H., Winters N., Xu Y.* Crystalline (High-Purity) Titanium and (Ordinary) Titanium: Патент США № 6309595. 2001.
 26. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24–20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
 27. *Колобов Г.А., Печерица К.А.* Традиционные и новые технологии рафинирования титана // Титан. 2010. № 1(27). С. 18–23.
 28. *Колобов Г.А.* Рафинирование редких металлов. Запорожье: ЗГИА, 2015. 162 с.
 29. *Александров А.В., Аржакова В.М., Андреев А.В.* Способ получения слитков гафния в электронно-лучевой печи: Патент РФ № 2443789. 2012.
 30. *Вальков А.В.* Селективная экстракция циркония и гафния трибутилфосфатом из концентрированных растворов // Цв. металлы. 2016. № 1(877). С. 45–49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.07>
 31. *Копарулин И.Г.* Разработка и внедрение малоотходной технологии получения высокочистых соединений гафния: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург. 2007. 23 с.
 32. *Kang Minh, Song Jian-xun, Zhang Long, Liu Yong.* Preparation of High-Purity Titanium in CaCl₂-TiCl₂ Melts // Electroplat. Finish. 2014. V. 33. № 23. P. 1008–1011.
 33. *Bidaye A.C., Sharma J.G.* Recovery of Reactive Metals from their Scrap. Titanium and Zirconium // BARC Newslett. 2003. № 237. 191 p.
 34. *Qiu J., Chen S., Wu T., Wang L.* Refining of Zirconium by Electrolysis of Molten Salts // Chin. J. Rare Met. 2011. V. 35. № 1. P. 78–82.
 35. *Михалёв С.М.* Электролитическое получение гафния в хлоридных расплавах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург. 2003. 24 с.
 36. *Елютин А.В., Карцев В.Е.* Электролитическое рафинирование гафния в хлоридных расплавах // Цв. металлы. 2006. № 2. С. 52–56.

37. Ye Z., Chen S., Li W., Wu Y., Wang L. Электролитическое рафинирование гафния в расплаве $KCl-NaCl-K_2HfF_6$ // Chin. J. Rare Met. 2012. V. 36. № 5. P. 791–798.
38. Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Липидус А.С., Погадаев В.А., Попов А.М. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом иодного рафинирования в промышленных условиях // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 332–340. eLIBRARY ID: 13724695
39. Коцарь М.Л., Лавриков С.А., Никонов В.И. Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике // Атомная энергия. 2011. Т. 111. № 2. С. 72–77.
40. Лавриков С.А., Коцарь М.Л., Липидус А.О., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Огородников Л.В., Чернышев А.А., Копысов Н.В. Автоматизация процесса получения высокочистого циркония из отходов и оборотов производства на промышленном оборудовании ОАО ЧМЗ // Атомная энергия. 2013. Т. 115. № 6. С. 347–350.
41. Александров А.В., Антонов А.В., Зиганшин А.Г. Способ получения гафния методом йодидного рафинирования: Патент РФ № 2784718. 2022.
42. Chen Xiao-hu, Wang Hua, Lin Yi-min, Fang Min. Термодинамический анализ процесса получения высокочистого титана термическим разложением его иодида // Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. 2009. V. 12. № 5. P. 1348–1352.
43. Штинов Е.Д., Сидоров Н.С., Глебовский В.Г., Карандашев В.К. Комбинированная очистка титана // Металлы. 2004. № 6. С. 49–54.
44. Глебовский В.Г., Сидоров Н.С., Штинов Е.Д. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней: Патент РФ № 2370559. 2009.
45. Сидоров Н.С., Штинов Е.Д., Глебовский В.Г. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней: Патент РФ № 2418874. 2011.
46. Кожевников О.Е., Пилипенко Н.Н., Стадник Ю.С. Физическое обоснование и экспериментальное исследование рафинирования циркония методом зонной перекристаллизации // Вопросы атомной науки и техники. 2018. № 5(117). С. 62–67.
47. Вьюгов П.Н., Кожевников О.Е., Рудычева Т.Ю. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // Вопросы атомной науки и техники. 2009. № 6. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). С. 19–24.
48. Кожевников О.Е., Вьюгов П.Н., Пилипенко М.М. Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле // Вопросы атомной науки и техники. 2015. Т. 96. № 2. С. 89–94.
49. Shindo Y. High Purity Hafnium, Target and Thin Film Comprising Said High Purity Hafnium, and Method for Producing High Purity Hafnium: Патент TW-1275653-B (Тайвань). 2006.
50. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
51. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
52. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
53. Сайт Materion Advanced Materials Germany GmbH <https://materion.com/>
54. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advttechind.com/>
55. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) http://intl-lab.org/search_frame.asp
56. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-20. Производство редких и редкоземельных металлов. Москва, Бюро НТД. 2020. 338 с.
57. <https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/>
58. <http://www.vsmmpo.ru>
59. <http://www.chmz.net/product/>
60. <http://lanhit.ru/>
61. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/>
62. <http://unichim.su>
63. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
64. <http://www.component-reaktiv.ru/>
65. <http://www.lab-3.ru/>
66. www.nanosized-powders.com
67. <http://promchim.com/>
68. <https://hmkmet.ru/>