

## РАФИНИРОВАНИЕ ГАФНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко*

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,  
Харьков, Украина*

*E-mail: kozhevnikov@kipt.kharkov.ua*

Физически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения метода зонной перекристаллизации в электрическом поле для рафинирования гафния. Исследовано распределение примесей по длине слитка после рафинирования с вариативностью направления электрического поля. Показано, что применение данного метода позволяет получать образцы гафния чистотой более 99,85 мас. %.

### ВВЕДЕНИЕ

Гафний (Hf) относится к элементам IVB подгруппы периодической системы Менделеева, так же как титан и цирконий. Химические свойства этих металлов очень сходны, однако основные применения в реакторостроении не одинаковы вследствие различных нейтронно-физических характеристик. Гафний обладает хорошими механическими и коррозионно-стойкими свойствами, что позволяет использовать его для изготовления органов регулирования систем управления и защиты реакторов [1, 2].

Интерес к получению высокочистых металлов (в частности, гафния) определяется необходимостью установления истинных физико-механических свойств. Существующие в настоящее время методы глубокой очистки веществ можно разделить на две группы – химические и физико-химические. Химические методы разделения смесей веществ основаны на различиях в константах равновесия или в константах скоростей реакций с участием основного вещества и примесей. К методам, базирующимся на различиях физико-химических свойств основы и примесей, относятся кристаллизационные, дистилляционные и электрохимические процессы, термодиффузия, ионный обмен и др.

Процессы кристаллизации из расплавов являются одними из основных способов рафинирования металлов и полупроводниковых материалов. Как правило, они применяются на заключительной стадии для очистки от малых концентраций примесей. При проведении зонной плавки (ЗП) тугоплавких металлов в вакууме происходит рафинирование как в результате зонного перераспределения примесей, так и вследствие испарения легколетучих примесей [3].

Электроперенос применяется с целью глубокого рафинирования металлов в твердом и жидком состояниях. Метод базируется на способности компонентов раствора к направленному смещению под действием приложенного постоянного электрического тока.

Целью работы являлось исследование эффективности рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации в электрическом поле (ЗПЭП).

### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принцип зонного рафинирования основан на различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах основного материала. Несовпадение линий солидуса и ликвидуса на фазовой диаграмме состояния «металл–примесь» свидетельствует о разном составе находящихся в равновесии твердой и жидкой фаз. Поэтому даже однородная по составу жидкость в процессе охлаждения дает неоднородную фазу. Вследствие малых значений коэффициентов диффузии в этой фазе неоднородность сохраняется, и по окончании затвердевания примесь в материале распределяется неравномерно. Важной характеристикой при описании процесса является коэффициент распределения примеси  $k$ , представляющий отношение концентрации примеси в твердой фазе  $C_S$  к концентрации в расплаве  $C_L$ :

$$k = C_S / C_L . \quad (1)$$

Различают понятия равновесного  $k_0$  и эффективного  $k_e$  коэффициентов распределения. Равновесный коэффициент  $k_0$  при решении большинства задач определяют из диаграмм состояния «основа–примесь» или по отношению максимальной растворимости примеси к ее концентрации в точке неинвариантного превращения. Однако требуется учитывать, что при таких методах расчета значения  $k_0$  достаточно достоверно можно определить только в случае значительной концентрации примеси в материале основы.

При ЗП движущийся фронт кристаллизации отталкивает растворенную примесь быстрее, чем она успевает равномерно распределиться в расплаве, и перед фронтом кристаллизации возникает обогащенная примесью область, называемая диффузионным слоем. Толщина диффузионного слоя  $\delta$  зависит от диффузионной способности примеси, вязкости расплава, характера движения жидкости, скорости кристаллизации и может изменяться в зависимости от условий перемешивания расплава. Чем интенсивнее перемешивание, тем тоньше прилегающий к закристаллизовавшемуся металлу диффузионный слой. Толщина слоя  $\delta$  может изменяться от  $10^{-3}$  см

при энергичном перемешивании до  $10^{-1}$  см при слабом перемешивании [4].

Поэтому основной характеристикой зонного разделения примесей является эффективный коэффициент распределения  $k_e$ , который можно выразить формулой Бартона-Прима-Слихтера [5]:

$$k_e = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) \cdot e^{-\frac{v\delta}{d}}}, \quad (2)$$

где  $v$  – скорость перемещения зоны;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $d$  – коэффициент диффузии примеси в расплаве. Отношение  $v\delta/d$  называется приведенной скоростью кристаллизации и является безразмерной величиной. Изменять при проведении эксперимента можно только скорость перемещения зоны. Значение коэффициента диффузии  $d$  для большинства практических случаев находится в пределах  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

При расчете равновесного коэффициента распределения  $k_0$  в случае малых концентраций примесей является удобным использование теоретических методов вычислений, исходя из термодинамических констант уравнения идеальных растворов. Согласно этой концепции при расчетах можно воспользоваться вариантом уравнения Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{C_L}{C_S} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_G} \right) = \theta, \quad (3)$$

$$\text{тогда } \frac{C_L}{C_S} = e^\theta \quad \text{и} \quad k_0 = 1/e^\theta. \quad (4)$$

В этих формулах:  $\Delta H$  – мольная теплота плавления примеси, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(моль·К));  $T_b$  – температура плавления основного вещества;  $T_G$  – предположительное значение температуры плавления сплава «основа–примесь», которое выбирается из вида диаграммы состояния [6]. Так, для диаграмм состояния, образующих непрерывный ряд твердых растворов, диаграмм перитектического типа во всем интервале концентраций, а также для примесей, диаграммы которых с основным металлом неизвестны,  $T_G$  соответствует температуре плавления примесного элемента. В случае диаграмм состояния, имеющих ряд эвтектических и перитектических превращений, значение  $T_G$  выбирается соответствующим минимальной температуре превращения эвтектического или перитектического типа. Определив значения  $k_0$  по соотношениям (3), (4), можно рассчитать значение эффективного коэффициента разделения примеси  $k_e$  по формуле (2).

В случае зонной плавки тугоплавких металлов в глубоком вакууме, кроме рафинирования в результате разделения веществ в ходе перекристаллизации, происходит также испарение газообразующих (кислорода, углерода, азота, водорода) и металлических примесей, которые при температуре плавления основного материала имеют высокое давление насыщенного пара. Упругость

паров большого количества металлов при температурах выше 2000 К достигает  $10 \dots 10^4$  Па, что приводит к их интенсивному испарению [3, 7].

В статье [8] анализировались результаты очистки йодидного гафния методом бестигельной зонной перекристаллизации с учетом испарения металлических и газообразующих примесей. Анализ элементного состава показал незначительное содержание в образцах очищенного гафния Al, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, Cr, Ti, которые испарились в результате проведения нескольких проходов ЗП. Рафинирование от Fe и Ni происходило как в процессе испарения, так и смещением этих примесей в концевую часть образца при зонной перекристаллизации. ЗП позволила несколько понизить содержание даже таких трудноудаляемых примесей, как цирконий и молибден. Исследование содержания газообразующих примесей показало, что удалось снизить концентрации кислорода (с 0,03 до 0,02 мас. %), углерода (с 0,04 до 0,022 мас. %), азота (с 0,003 до 0,0004 мас. %). Очистка от примесей внедрения происходила испарением на этапах предварительного прогрева и многократного зонного переплава, а также при перекристаллизации за счет смещения тугоплавких карбидов и оксидов металлов в концевую часть слитка. Чистота рафинированных образцов равнялась 99,8...99,88 мас. % по содержанию гафния. Наиболее чистые образцы характеризовались отношением остаточного электросопротивления  $R_{\text{res}} = R(300 \text{ K}) / R(4,2 \text{ K}) = 35$ . На образцах проводились исследования механических свойств при температуре 20...800 °С, электросопротивления и теплопроводности при низких температурах, упругих и диссипативных свойств в интервале 78...300 К и др. Термоциклирование слитков вблизи температуры фазового перехода позволило вырастить крупные зерна гафния с высоким структурным совершенством. Из образцов рафинированного металла были вырезаны и исследованы монокристаллы  $\alpha$ -Hf [9–11].

Теоретические положения рафинирования веществ в твердой и жидкой фазах под влиянием электрического поля подробно изложены в ряде работ [12–15]. Пропускание через образец металла постоянного электрического тока приводит к смещению в определенном направлении (к аноду или катоду) как ионов матрицы, так и ионов примесей. Миграция ионов происходит под действием сил, обусловленных электрическим полем (силы кулоновского взаимодействия) и рассеянием электронов проводимости на ионе. Постоянный электрический ток, проходящий через границу раздела фаз, изменяет значение эффективного коэффициента распределения  $k_e$  вследствие добавления к диффузионному потоку составляющей электропереноса. В общем виде результирующую силу  $F$ , действующую на примесный ион в металле основы, можно выразить в виде:

$$F = (Z - |e|nL\sigma)E = Z^*E, \quad (5)$$

где  $Z$  – заряд иона;  $e$  – заряд электрона;

$n$  – концентрация электронов проводимости;  $L$  – длина свободного пробега электронов;  $\sigma$  – сечение рассеяния электронов на примесном ионе;  $E$  – напряженность электрического поля;  $Z^* = Z - |e|nL\sigma$  – эффективный заряд иона.

Величину эффективного заряда иона  $Z^*$  можно определить из выражения:

$$Z^* = \frac{UkT}{D^*e}, \quad (6)$$

где  $U$  – подвижность иона;  $D^*$  – коэффициент диффузии иона примеси при проведении электропереноса в твердой фазе;  $T$  – температура;  $k$  – постоянная Больцмана [16].

В зависимости от знака  $Z^*$  результирующая сила  $F$  может быть направлена к катоду ( $Z^* > 0$ ), к аноду ( $Z^* < 0$ ) или равняться нулю ( $Z^* = 0$ ).

Значение подвижности примесного иона  $U$  зависит от свойств системы и температуры. В общем случае, относительная подвижность ионов определяется выражением:  $\Delta U = (v'_1 - v'_2)/E$ , где  $v'_1$  и  $v'_2$  – скорости перемещения ионов примеси и основного компонента соответственно,  $E$  – напряженность электрического поля. В случае разбавленных растворов скорость перемещения растворителя  $v'_2$  фактически равна нулю, и выражение для подвижности примесного иона можно представить как

$$U = v' / E. \quad (7)$$

Уравнение (2) для эффективного коэффициента распределения примеси в случае проведения зонной плавки в электрическом поле приобретает вид:

$$k'_e = \frac{1 + \frac{v'}{v}}{1 + \left[ \frac{1}{k_0} \left( 1 + \frac{v'}{v} \right) - 1 \right] \cdot e^{-\frac{v\delta}{D} \left( 1 + \frac{v'}{v} \right)}}, \quad (8)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии примеси при проведении зонной перекристаллизации в электрическом поле.

Значение эффективного коэффициента в условиях использования электрического поля зависит, главным образом, от прохождения двух процессов: 1) смещения примесей (с  $k_0 < 1$ ) при зонной перекристаллизации (пропорционального скорости зонной плавки  $v$ , разности  $(1 - k_0)$  и концентрации примеси); 2) потока, возникающего при электропереносе из-за разной подвижности ионов основы и примеси (пропорционального  $v'$  и концентрации). Эффективность очистки при ЗПЭП увеличивается, когда направления прохождения процессов совпадают [4].

Таким образом, под влиянием электрического поля величина  $k_e$  может изменяться, что позволяет получить следующие результаты: 1) близкое к единице значение  $k_e$  можно значительно изменить, и, следовательно, увеличить эффективность рафинирования; 2) значения  $k_e$  для примесей противоположного характера (с  $k_0 < 1$  и  $k_0 > 1$ ) можно изменить так, что эффективные

коэффициенты распределения этих примесей будут больше (или меньше) единицы, и это позволит концентрировать их в одном из концов слитка; 3) значение  $k_e$  можно сделать близким к единице, чтобы устранить сегрегацию примеси по слитку.

Следует отметить, что при выводе формулы (8) не учитывался ряд эффектов, которые могут возникать на границе раздела фаз «жидкость–твердое тело» и влиять на величину  $k_e$ , в частности, не рассматривался эффект Пельтье (выделение или поглощение тепла на границе фаз). При проявлении такого эффекта в жидкой зоне возникает дополнительная составляющая потока примеси, обусловленная диффузией в поле термического градиента, что может повлиять на эффективность очистки.

Процессы, влияющие на эффективность рафинирования тугоплавких металлов методом ЗПЭП, исследованы недостаточно. Улучшение очистки этим методом по сравнению с зонной плавкой может быть результатом совместного действия нескольких факторов: электропереноса в неподвижном диффузионном слое; электропереноса в твердой фазе; улучшения условий зонного рафинирования путем уменьшения толщины диффузионного слоя; эффекта Пельтье, приводящего к изменению  $k_e$  примесей. Зонная перекристаллизация в электрическом поле ранее применялась для очистки вольфрама, бериллия, молибдена, рутения, рения, осмия, ниобия, иттрия, церия, лантана и других металлов [14, 15]. Для многих металлов перераспределение примесей вследствие электропереноса преобладает над потоком смещения их в результате зонной перекристаллизации. Так, при проведении экспериментов с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re, Ru, Os) было обнаружено, что большинство примесных элементов имеют  $Z^* < 0$  и мигрируют к аноду.

Очистка гафния от примесей внедрения в твердой фазе методом электропереноса изучалась в работе [17]. Проволочные образцы рафинировали в атмосфере гелия при давлении 1 Па в течение 120 ч. Чистота предварительно подготовленных образцов по примесям внедрения составляла, в ат. %: O – 0,0075, N – 0,009, C – 0,02. В процессе исследований были определены скорости электропереноса ионов для углерода, азота и кислорода в  $\alpha$ -Hf и  $\beta$ -Hf в диапазоне температур 1650...2130 °С. Как и в случае проведения экспериментов с цирконием, электроперенос позволил повысить чистоту рафинированного образца по кислороду и азоту, но оказался малоэффективным для очистки гафния от углерода. Примеси внедрения имели отрицательное значение эффективного заряда иона ( $Z^* < 0$ ) и смещались при электропереносе к аноду. Лучшие рафинированные образцы гафния имели отношение остаточного сопротивления  $R_{res} = 15$ . Расхождение в расчетных и экспериментальных данных по концентрации кислорода в рафинированном образце авторы объясняли поглощением металлом основы остаточных газов из атмосферы гелия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики механических свойств гафния в значительной степени зависят от содержания примесей внедрения. Методом зонной перекристаллизации концентрации кислорода и углерода были понижены в 1,5–2 раза (с 0,03 до 0,02 мас. % по кислороду, с 0,04 до 0,022 мас. % по углероду), распределение по длине средней части (наиболее чистой) было равномерным. Концентрация азота была на уровне  $4 \cdot 10^{-4}$  мас. % [8, 10].

Применение метода ЗП в электрическом поле позволяет получить слиток с неравномерным распределением трудноудаляемых металлических и газообразующих примесей по длине образца вследствие совместного прохождения процессов ЗП и электропереноса. Перед началом экспериментов с исходными заготовками йодидного гафния проводились работы, включающие высокотемпературный прогрев и оплавление методом ЗП на скорости 16 и 8 мм/мин с целью дегазации и получения прутков цилиндрической

формы. В дальнейшем ЗПЭП проводилась с круглыми по сечению прутками металла со скоростью передвижения зоны 2...4 мм/мин, напряженность электрического поля составляла  $E = 0,15$  В/см, плотность тока –  $800$  А/см<sup>2</sup>, число проходов – от 1 до 3.

Рафинирование гафния методом ЗПЭП проводилось в электрическом поле с вариативностью подключения (по и против передвижения ЗП). Из наиболее чистой части рафинированного слитка длиной 100 мм вырезались образцы для проведения исследования. Результаты химического анализа содержания примесей в образцах гафния до и после рафинирования приведены в таблице (указаны средние значения). Данные свидетельствуют о незначительном содержании в рафинированных слитках гафния примесей Al, Ca, Cu, Si, Ti, которые были удалены в ходе совместного прохождения процессов зонной перекристаллизации и испарения. Концентрации железа и никеля были значительно уменьшены на предварительном этапе ЗП.

Результаты химического анализа образцов гафния

Гафниевый материал	Концентрация химического элемента, мас. %											
	Hf	Zr	O	N	C	Al	Fe	Ca	Cu	Mo	Si	Ti
Исходный	99,58	0,23	0,03	0,003	0,04	0,003	0,007	0,01	0,002	0,07	0,004	0,003
После ЗП	99,75	0,21	0,02	$4 \cdot 10^{-4}$	0,022	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,02	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
ЗПЭП $\vec{E} \uparrow \vec{v}$	99,81	0,17	0,013	$8 \cdot 10^{-5}$	0,0021	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	0,01	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
ЗПЭП $\vec{E} \downarrow \vec{v}$	99,85	0,12	0,011	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0018	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	0,008	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$

Влияние электрического поля сказывается на возможности рафинирования гафния от трудноудаляемых металлических примесей – циркония и молибдена. На рис. 1 показано распределение циркония и молибдена по длине образца после трех этапов ЗПЭП при вариативном подключении электрического поля (по и против

направления зонной перекристаллизации). Можно заметить смещение этих металлических примесей к аноду (более активное для Мо и относительно медленное для Zr) при исходных начальных концентрациях 0,21 мас. % для циркония и 0,02 мас. % для молибдена.

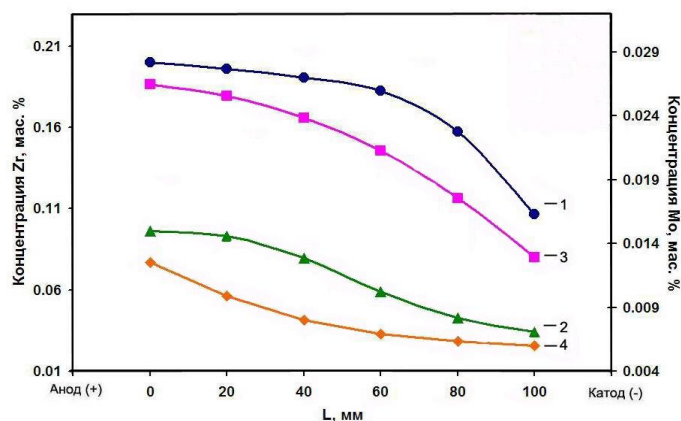


Рис. 1. Распределение примесей циркония (1, 3) и молибдена (2, 4) по длине слитка гафния после ЗПЭП: 1, 2 – направления ЗП и электрического поля совпадают; 3, 4 – направления противоположны

Такой характер смещения свидетельствует об отрицательном значении эффективного заряда иона ( $Z^* < 0$ ) для Zr и Mo при очистке гафния. При подключении электрического поля против движения ЗП процесс рафинирования от этих примесей проходит более активно (это заметно по изменению наклона кривых распределения примесей).

Особое внимание в работе было уделено изучению распределения примесей внедрения в гафнии после ЗПЭП. При проведении процесса в электрическом поле, совпадающем с направлением движения ЗП, ионы примесей внедрения имеют тенденцию постепенного смещения к аноду.

Этот процесс, идущий активно в  $\beta$ -фазе и расплавленной зоне гафния, проходит на фоне зонного рафинирования. На рис. 2 можно увидеть зону с пониженной концентрацией примесей внедрения (20...60 мм по длине средней части), ближе к конечным участкам концентрации – несколько выше. Значительное снижение концентраций углерода (с 0,022 до 0,0008 мас. %) и азота (с  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. %) после ЗПЭП происходило в результате испарения и перекристаллизации этих примесей.

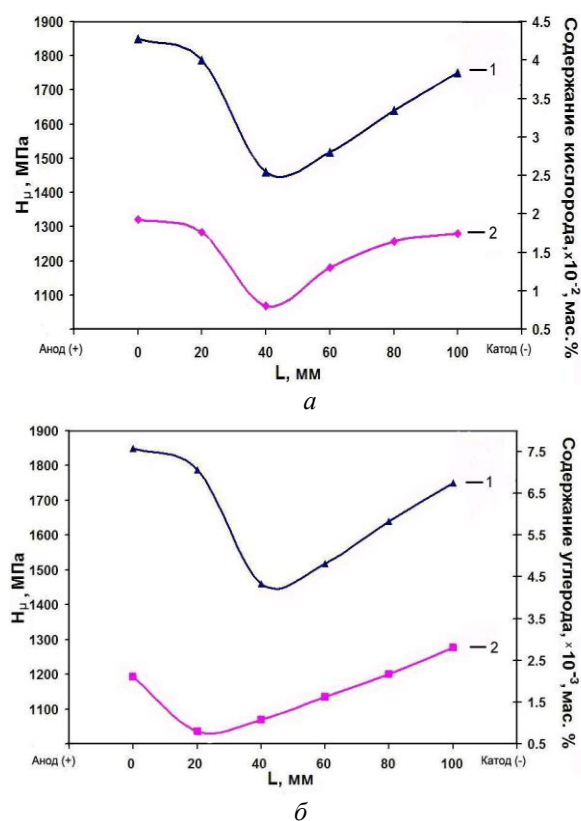


Рис. 2. Зависимость микротвердости гафния от концентрации примеси внедрения после ЗПЭП: а – кислорода, б – углерода. Направления ЗП и электрического поля совпадали

Перераспределение кислорода по длине слитка (без существенного понижения содержания относительно начальной концентрации) свидетельствует о влиянии электрического поля.

Значение микротвердости напрямую зависит от концентрации примесей внедрения (минимум микротвердости приходится на минимальные

концентрации), причем такая зависимость наиболее характерно проявляется по отношению к кислороду, содержание которого значительно больше, чем углерода и азота (микротвердость  $H_{\mu} = 1460$  МПа при концентрации кислорода 0,008 мас. %). На рис. 2 изображено изменение значения микротвердости по длине слитка в зависимости от содержания кислорода и углерода после проведения ЗП в электрическом поле, которое было включено по направлению ЗП.

Результаты химического анализа (см. таблицу), свидетельствуют о более эффективном прохождении процесса рафинирования от кислорода, когда зонная перекристаллизация осуществляется в электрическом поле, направленном противоположно движению зоны. При таком варианте проведения ЗПЭП очистка от кислорода происходит в результате процессов: 1) испарения легколетучих оксидов на стадиях прогрева и ЗП; 2) зонной перекристаллизации со смещением примесей; 3) интенсификации диффузионного процесса со смещением ионов кислорода к аноду. На рис. 3 показано распределение примесей внедрения (кислорода и углерода) по длине образца после проведения двух проходов ЗПЭП. Можно заметить значительное снижение содержания кислорода (0,02 и 0,011 мас. % до и после эксперимента) и углерода (0,022 и 0,0018 мас. % соответственно) в средней части исследованного образца. Концентрация азота после ЗПЭП была на уровне  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. %.

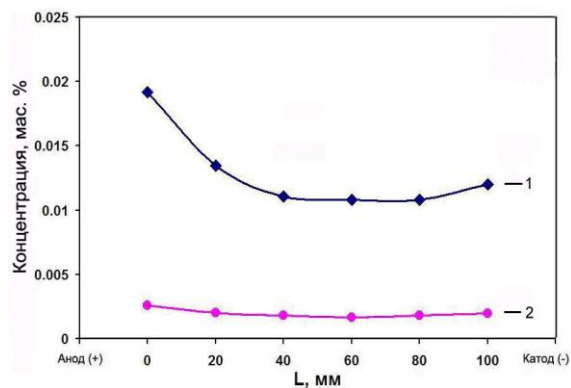


Рис. 3. Распределение кислорода (1) и углерода (2) по длине слитка гафния после ЗПЭП. Направления движения ЗП и электрического поля противоположны

## ВЫВОДЫ

В работе изучен процесс рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации в электрическом поле. Показано, что ЗПЭП с вариативностью подключения направления электрического поля позволяет получать образцы гафния с пониженным содержанием трудноудаляемых металлических и газообразующих примесей. Наибольшая степень очистки достигается в случае, когда ЗП осуществляется в электрическом поле, направленном противоположно движению зоны. Улучшение степени очистки достигается, по видимому, за счет увлечения примесных ионов

«электронным ветром» в диффузионном слое на границе твердой и жидкой фаз. В результате проведения экспериментов были получены образцы гафния с содержанием основного металла 99,85 мас. %.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Металлургия гафния* / Под ред. Д.Е. Томаса и Е.Т. Хейса. М.: «Металлургия», 1967, 310 с.
2. R. Tricot. The metallurgy and functional properties of hafnium // *J. of Nuclear Materials*. 1992, v. 189, N 3, p. 277-288.
3. Д.Г. Ратников. *Бестигельная зонная плавка*. М.: «Металлургия», 1976, 224 с.
4. В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: «Мир», 1970, 366 с.
5. J. Burton, R. Prim, W. Slichter. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt // *J. Chem. Phys.* 1953, v. 21, N 11, p. 1987-1991.
6. И. Бартел, Э. Буриг, К. Хайн, Л. Кухарж. *Кристаллизация из расплава*: Справ. изд. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.
7. Ш.И. Пейзулаев. Учет испарения примесей при зонной плавке // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы*. 1967, т. 3, № 9, с. 1523-1532.
8. О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко, В.Д. Вирич. Рафинирование гафния методом зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей // *Вісник Харківського національного університету, серія фізична "Ядра, частинки, поля"*. 2013, №1069, в. 4 (60), с. 81-86.
9. P.N. V'yugov, O.E. Kozhevnikov, B.A. Merisov, G.Ya. Khadzhai, A.S. Bulatov, A.V. Korniets. Production of High-Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, v. 2011, N 7, p. 616-621.
10. П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников, Т.Ю. Рудычева. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, № 6, с. 19-24.
11. Л.С. Ожигов, П.Н. Вьюгов, В.И. Савченко, О.Е. Кожевников, А.Г. Руденко. Механические свойства высокочистого гафния // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2014, №1, с. 60-63.
12. В.Б. Фикс. *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках*. М.: «Наука», 1969, 215 с.
13. В.А. Михайлов, Д.Д. Богданова. *Электроперенос в жидких металлах*. Новосибирск: «Наука», 1978, 224 с.
14. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 160 с.
15. Г.П. Ковтун. Электроперенос как способ глубокого рафинирования металлов // *East Eur. J. Phys.* 2014, v. 1, N 1, p. 37-46.
16. J. Verhoeven. Electrotransport as a Means of Purifying Metals // *J. Metals*. 1966, v. 18, N 1, p. 26-31.
17. O. Carlson, F. Schmidt, J. Sever. Electrotransport of Carbon, Nitrogen and Oxygen in Hafnium Metal // *Metallurgical Transactions*. 1973, v. 4, issue 10, p. 2407-2411.

Статья поступила в редакцию 22.01.2015 г.

### РАФІНУВАННЯ ГАФНІЮ МЕТОДОМ ЗОННОГО ПЛАВЛЕННЯ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

*О.Е. Кожевников, П.Н. В'югов, М.М. Пилипенко*

Фізично обґрунтована і експериментально підтверджена ефективність застосування методу зонної перекристалізації в електричному полі для рафінування гафнію. Досліджено розподіл домішок по довжині злитка після рафінування з варіативністю напряму електричного поля. Показано, що застосування даного методу дозволяє отримувати зразки гафнію чистотою більш 99,85 мас. %.

### REFINING OF HAFNIUM BY FLOATING-ZONE METHOD IN AN ELECTRIC FIELD

*O.E. Kozhevnikov, P.N. V'yugov, M.M. Pylypenko*

The effectiveness of the zone recrystallization method in electric field for hafnium refining have been physically substantiated and experimentally confirmed. The distribution of impurities along the ingot after refining with the variability of the electric field direction is investigated. It is shown that the application of this method makes it possible to obtain hafnium samples with purity of 99.85 wt. %.